

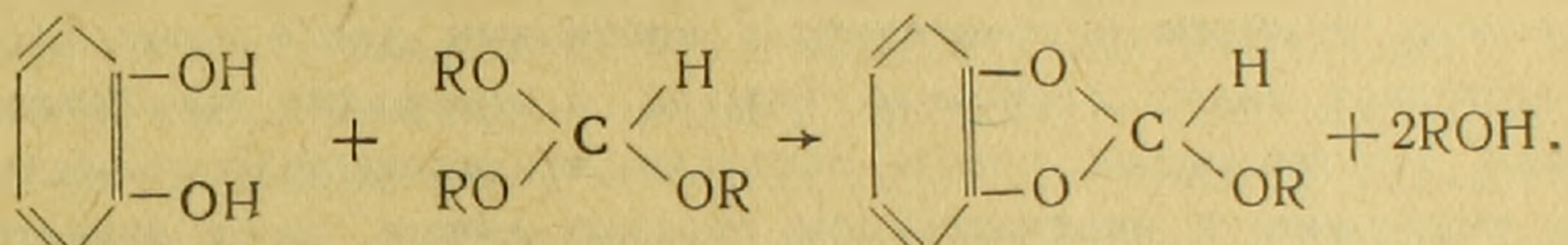
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Г. Мхитарян и М. А. Никогосян

Конденсация ацеталей с пирокатехином

(Представлено Г. Х. Бунятяном 9 VII 1951)

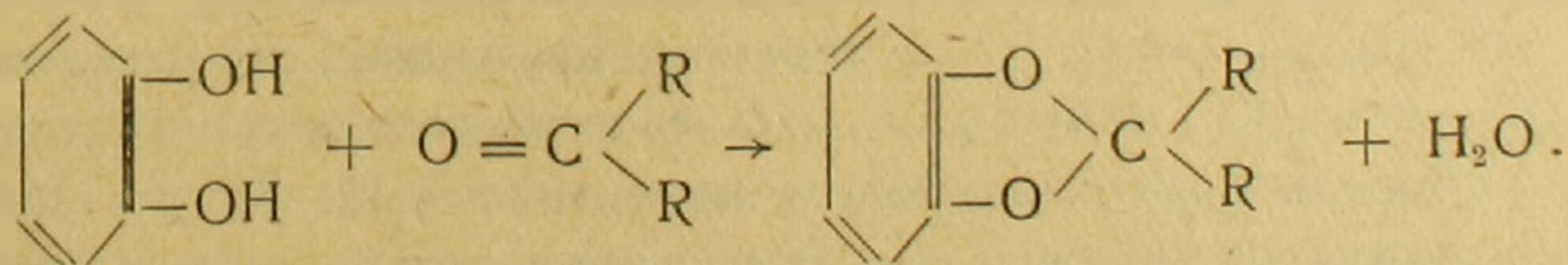
Ранее сообщалось ⁽¹⁾, что из двуатомных фенолов—пирокатехин легко вступает в реакцию с ортомуравьиными эфирами, образуя циклические эфиры пирокатехина по следующей схеме:



Что касается реакции резорцина и гидрохинона с ортоформиатами, то из поставленных опытов было выявлено, что реакция между этими двуатомными фенолами и ортоэфирами протекает иначе, и, видимо, получаются полимерные соединения, изучение которых нами намечается в ближайшее время.

Выделив и изучив некоторые константы и свойства ортомуравьиных эфиров пирокатехина, мы приступили к изучению реакции между пирокатехином и ацеталами.

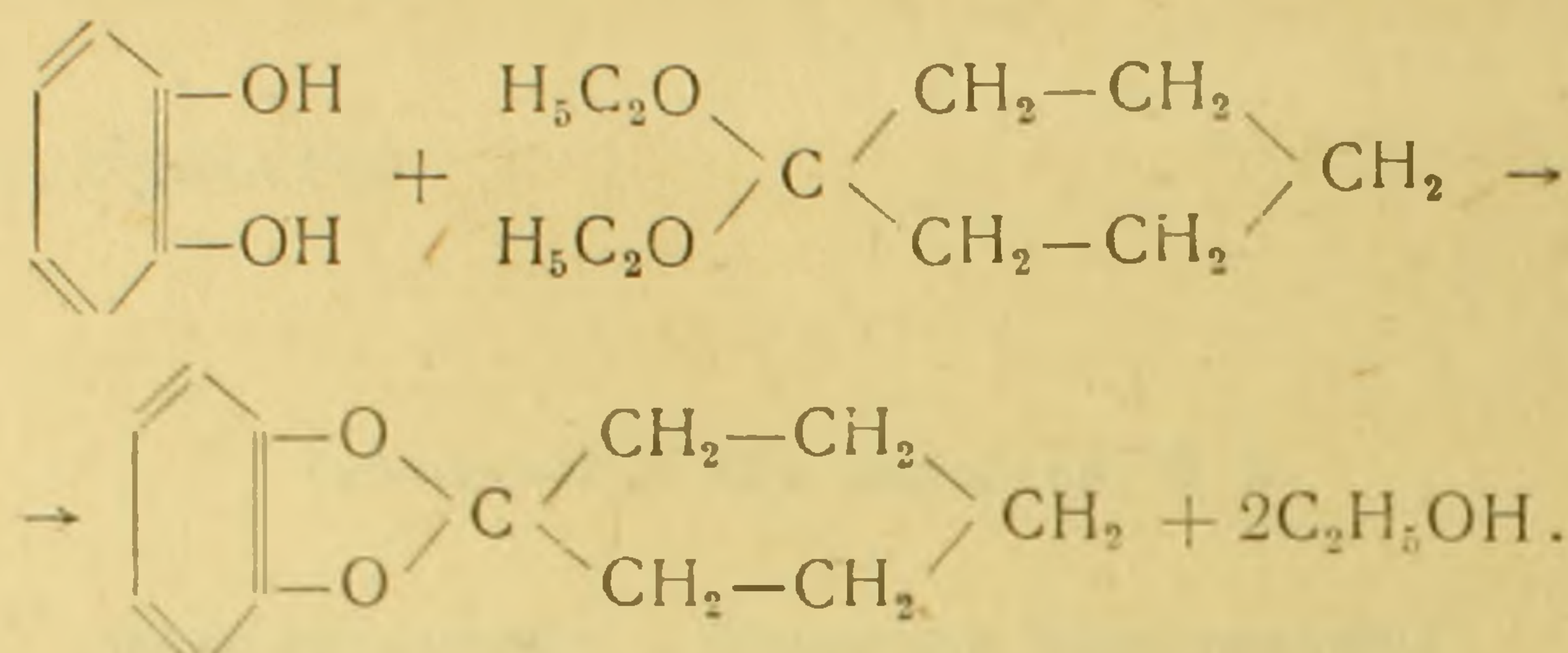
Из литературы ^(2,3,4) было известно, что пирокатехин в присутствии P_2O_5 вступает в реакцию с альдегидами или с кетонами, образуя циклические эфиры по следующей схеме:



Безекен и Слуфф ⁽²⁾ показали, что конденсация пирокатехина с кетонами протекает гораздо лучше, чем с альдегидами, причем выход продукта конденсации пирокатехина с кетонами достигает 60%, тогда как с альдегидами доходит до 40—50%.

Имея эти данные, а также наши опыты с ортоэфирами и пирокатехином, мы решили испытать взаимодействие пирокатехина с ацеталами с целью повысить выход продукта конденсации.

В первоначальных опытах в реакцию с пирокатехином был взят циклогексанон-диэтилацеталь. Полученные результаты показали, что реакция между ацеталами и пирокатехином, пирокатехином и ортоформиатом носит одинаковый характер.



В последующих опытах пирокатехин вводился в реакцию с циклопентанон диэтилацеталем, причем опыты ставились как с катализатором, п-толуолсульфокислотой, так и без нее. Из этих опытов выяснилось, что реакция значительно лучше протекает без катализатора, и выход продукта значительно больше, чем в опытах с катализатором. Испробовав реакцию пирокатехина с ацеталами циклических кетонов, мы поставили также несколько опытов с ацеталами алифатических кетонов. Поставленные опыты показали, что ацетали циклических кетонов реагируют с пирокатехином гораздо лучше, дают значительно больше выхода, чем ацетали алифатических кетонов.

Экспериментальная часть. Взаимодействие циклогексанон диэтилацетала с пирокатехином.

а) *получение циклогексанон диэтилацетала.*

Циклогексанон диэтилацеталь получался действием ортомуравьиного этилового эфира на циклогексанон в присутствии катализатора п-толуолсульфокислоты (по методу, разработанному у нас в лаборатории для получения ацеталей) с выходом циклогексанон диэтилацетала 93%.

б) *конденсация пирокатехина с циклогексанон диэтилацеталем.*

Смесь, из 24,1 г циклогексанон диэтилацетала с т. кип. 72—75° при 14 мм (0,14 г-мол), 11 г перекристаллизованного пирокатехина т. пл. 103—104° (0,1 г-мол.) и 0,05 г п-толуолсульфокислоты кипятилась с обратным холодильником приблизительно 3 часа. После охлаждения обратный холодильник заменялся прямым, и на масляной бане под нормальным давлением отгонялся образовавшийся этиловый спирт при 75—76°. Было получено 9,7 г этилового спирта, что составляет 74% от теории. После отгонки последнего перегонка производилась под уменьшенным давлением, и была получена одна основная фракция с т. кип. 136—138° при 13 мм, которая спустя некоторое время застыла в кристаллическую массу. После перекристаллизации из эфира было получено 14 г кристаллов, которые имели т. пл. 46—47°.

Выход 74% от теории.

Литературные данные для циклогексанон о-фениленацетала: Безекен и Слуфф (²) т. кип. 140° при 20 мм, т. пл. 45°, Слуфф (³) т. кип. 41° при 20 мм, т. пл. 41°.

Взаимодействие циклопентанон диэтилацетала с пирокатехином.

Получение циклопентанон диэтилацетала.

Безекен и Телеген (⁵) впервые получили циклопентанон диэтилацеталь с т. кип. 63—65° при 20 мм из ортомуравьиного этилового эфира и циклопентанона в присутствии алкогольного раствора хлорного водорода. Позднее Р. Я. Левина, С. Г. Куликов и Н. Г. Паршиков (⁶) для своих исследований получили циклопентанон диэтилацеталь по методу Арбузова (⁷), причем, соблюдая некоторые условия, им удалось увеличить выход ацетала до 89% от теории (т. кип. 54—55° при 10 мм). Мы получили циклопентанон диэтилацеталь по методу, который был разработан у нас в лаборатории для получения ацеталей (катализатор п-толуолсульфокислота). Выход ацетала в наших опытах достигал 80% теоретического (т. кип. 45—46° при 4 мм).

Конденсация пирокатехина с циклопентанон диэтилацеталем.

Смесь, состоящая из 10 г пирокатехина (0,09 г-мол) и 25,3 г циклопентанон диэтилацетала (0,16 г-мол), с т. кип. 45—46° при 4 мм кипятилась с обратным холодильником, приблизительно 2 часа. После охлаждения образовавшийся этиловый спирт отгонялся на масляной бане под нормальным давлением при температуре 74—76°. Было получено 10,9 г спирта, что составляет 74% от теории.

После отгонки этилового спирта перегонка производилась под уменьшенным давлением и была получена одна основная фракция с т. кип. 101—102° при 6 мм. Обладает следующими константами:

$$d_4^{20} 1.1282; n_D^{20} 1.5424; MR_D 48.98; \text{выч. } 48.71.$$

Литературные данные для циклопентанон о-фениленацетала: Безекен и Слуфф (²) т. кип. 124° при 20 мм.

Конденсация ацетон диэтилацетала с пирокатехином.

Получение эцетон диэтилацетала.

Ацетон диэтилацеталь получался многими авторами (^{9, 10, 11, 12, 13, 14}) различными способами и при наличии различных катализаторов, причем у одних авторов выход ацетала достигал 43%, а у других—94,8%. Желая испытать каталитическое действие п-толуолсульфокислоты для получения ацеталей алифатических кетонов и зная хорошее действие этого катализатора при получении ацеталей циклических кетонов, мы решили в наших первоначальных опытах получить ацетон диэтилацеталь кратковременным кипячением ацетона с ортомуравьиным этиловым эфиром в спиртовом растворе, в присутствии катализатора—п-толуолсульфокислоты.

Однако выход ацетон диэтилацетала по этому методу не превышал 50% теоретического.

Имея не совсем удовлетворительный выход, мы дальнейшие опыты получения ацетон диэтилацетала вели без этилового спирта, что

дало нам возможность увеличить выход ацеталя до 90% от теории. Приводим краткое описание опыта.

Смесь, состоящая из 11,6 г ацетона (0,2 г-мол), 35,5 г ортомуравьиново эфира (0,24 г-мол) и 0,05 г катализатора—п-толуолсульфокислоты с обратным холодильником кипятилась на водяной бане 10 мин. после чего быстро охлаждалась, нейтрализовалась этилатом натрия до слабо щелочной реакции, и на водяной бане с дефлегматором отгонялся образовавшийся этилформиат при 53—58°. Было получено 17,6 г этилформиата, что составляет 99,4% от теории. После отгонки этилформиата остаток был отогнан на масляной бане и получено 22 г ацетон диэтилацеталя с т. кип. 108—109° при 680 мм. Выход составляет 88% от теории.

Литературные данные для ацетон диэтилацеталя: Пост (8) т. кип. 112° при 736, 4 мм, Левина, Куликов и Паршиков (6) т. кип. 112—114°, Рейтер и Гесс (9) т. кип. 114°.

Конденсация пирокатехина с ацетон диэтилацеталем.

Смесь, состоящая из 15 г ацетон диэтилацеталя с т. кип. 108—109° (0,12 г-мол) и 5,5 г пирокатехина (0,05 г-мол.), кипятилась с обратным холодильником приблизительно 2 часа. После охлаждения обратный холодильник заменялся прямым и на масляной бане под обыкновенным давлением отгонялся образовавшийся этиловый спирт при 74—76°.

Было получено 9 г этилового спирта, что составляет 90% теоретического. После отгонки этилового спирта перегонка производилась под уменьшенным давлением, и была собрана фракция в небольшом количестве с т. кип. 46—55° при 3 мм. Эти фракции (46—55° при 3 мм), собранные из двух-трех опытов, были смешаны, и после повторной перегонки в вакууме из них была выделена одна основная фракция 48—50° при 2 мм, которая обладала следующими константами:

$$d_4^{20} 1.0568; n_D^{20} 1.5008; MR_D 41.82; \text{выч. } 41.50.$$

Литературные данные для ацетон-О-фенилен ацеталя: Безекен и Слуфф (2) т. кип. 184° при 765 мм, т. кип. 72—73° при 15 мм; $d_4^{21} 1,063$; $n_D^{21} 1,5060$.

Слуфф (3) т. кип. 182° при 760 мм; т. кип 78,5 при 20 мм $d^{20} 1,0630$; $n_D^{20} 1,5065$.

Выводы: 1. Установлено, что из двуатомных фенолов с ацеталами реагирует гладко только пирокатехин.

2. Резорцин и гидрохинон в отличие от пирокатехина реагируют с ацеталами иначе.

3. Реакции между ацеталами и пирокатехином, пирокатехином и ортоэфирами носят одинаковый характер.

4. Ацетали циклических кетонов реагируют с пирокатехином гораздо лучше, дают значительно больше выхода, чем ацетали алифатических кетонов.

Ացետալների կոնդենսացիայի պիրոկատեխիկի հետ

Նախորդ աշխատանքում ցույց էինք տվել, որ երկատոմանի ֆենոլներից պիրոկատեխիկները բավական լավ ռեակցիայի մեջ է մտնում օրթոմրջնաթթվի—էթիլ էսթերի հետ և առաջացնում պիրոկատեխիկի ցիկլիկ էթեր:

Ինչ վերաբերում է մյուս երկատոմանի ֆենոլների և օրթոֆորմիատների միջև կատարվող ռեակցիաներին, ապա զրված փորձերից հայտնի դարձավ, որ այդ ռեակցիաներն ունեն այլ բնույթ, և հավանական է, առաջանում են պոլիմեր միացություններ, որոնց ուսումնասիրությունը դրադելու ենք մոտ ժամանակներս:

Պիրոկատեխիկի օրթոմրջնաթթվական էթերների ուսումնասիրությունից հետո մենք ձեռնարկեցինք մի շարք փորձեր՝ պարզելու պիրոկատեխիկի և ացետալների փոխազդեցությունը:

Դրականությունից հայտնի է, որ P_2O_5 -ի ներկայությամբ պիրոկատեխիկը ռեակցիայի մեջ է մտնում ալդեհիդների ու կետոնների հետ և առաջացնում ցիկլիկ էթերներ: Böeseken-ի և Slooff-ի հետազոտությունից հայտնի էր նաև, որ պիրոկատեխիկը կետոնների հետ ռեակցիայի մեջ է մտնում ավելի լավ, քան ալդեհիդների հետ:

Ձեռքի տակ ունենալով դրականության այդ տվյալները, ինչպես նաև մեր նախորդ փորձերի արդյունքները, մենք մի շարք փորձեր դրեցինք ացետալների և պիրոկատեխիկի հետ:

Սկզբնական փորձերում պիրոկատեխիկը ռեակցիայի մեջ չէր ընդունում ացետալը: Ստացված տվյալներից երևում է, որ պիրոկատեխիկի և ացետալների ռեակցիայի բնույթը նույնն է, ինչ պիրոկատեխիկի և օրթոէթերների ռեակցիային: Հետագա փորձերում պիրոկատեխիկը ռեակցիայի մեջ չէր ընդունում ացետալը, ինչպես նաև ցիկլոպենտանոն չէր ընդունում ացետալը:

Ցիկլիկ կետոնների ացետալների և պիրոկատեխիկի փոխազդեցությունը պարզելուց հետո, մի շարք փորձեր չէր ընդունում նաև ալիֆատիկ կետոնների, ացետալների և պիրոկատեխիկի հետ: Այդ փորձերը ցույց տվին, որ ցիկլիկ կետոնների ացետալները պիրոկատեխիկի հետ ռեակցիայի մեջ են մտնում շատ ավելի լավ, քան ալիֆատիկ կետոնների ացետալները:

Եզրակացություն. 1. Երկատոմանի ֆենոլներից պիրոկատեխիկն է, որ հարթ կերպով ռեակցիայի մեջ է մտնում ացետալների հետ:

2. Ացետալների ու պիրոկատեխիկի և օրթոէթերների ու պիրոկատեխիկի ռեակցիաների բնույթը նույնն է:

3. Ցիկլիկ կետոնների ացետալները պիրոկատեխիկի հետ ռեակցիայի մեջ են մտնում շատ ավելի լավ, քան ալիֆատիկ կետոնների ացետալները:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

¹ В. Г. Мхитарян и М. А. Никогосян. ДАН Арм. ССР. том XIII, № 4, 119 (1951). ² J. Böeseken und G. Slooff, Zbl., 1. 3171, 1932; 1. 2091 1933; 2, 683, 1935; ³ G. Slooff, Zbl., 1. 4427, 1936; ⁴ Jean Druey, Zbl., 1, 1857 1936; ⁵ Böeseken und Telle-gen Rec. trav. chim. 57, 133 (1936). ⁶ Р. Я. Левина, С. Г. Куликов и Н. Г. Паршиков, ЖОХ, 11, 567 (1941). ⁷ А. Е. Арбузов, Ber., 29, 1605, 2931, (1896). 40, 3301, (1907). ⁸ Н. W. Post, J. Am. Soc., 55, 4176, (1933). ⁹ Н. Reitter и E. Hess, Ber., 40, 3020 (1907). ¹⁰ А. Е. Чучубадин и С. А. Иелгазин, Ber., 47, 1851, (1914). ¹¹ L. Claisen, Ber., 47, 3171 (1914). ¹² Н. E. Carswell a H. Adkins, J. Am. Soc., 50, 235 (1928). ¹³ G. I. Pfeiffer a. H. Adkins, J. Am. Soc. 53. 1043 (1931).