

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. Мкрян и Н. А. Папазян

Гидратация диметилдиацетилен

(Представлено Г. Х. Бунятяном 13 IV 1953)

Интересные с химической точки зрения углеводороды диацетиленового ряда сравнительно мало изучены. Это объясняется тем, что их получение было связано с трудностями.

Располагая доступным способом получения метилацетилен из 1,3-дихлорбутена-2⁽¹⁾ и применяя, с некоторыми уточнениями и изменениями, каталитический способ получения соединений диацетиленового ряда, предложенный Ю. С. Залькиндом с сотрудниками⁽²⁾, нам удалось ранее⁽³⁾ разработать удобный лабораторный способ получения диметилдиацетилен.

Задавшись целью исследовать некоторые свойства углеводородов диацетиленового ряда с сопряженными тройными связями, мы в первую очередь начали изучение, на примере диметилдиацетилен, реакции гидратации двузамещенных диацетиленов, имея в виду ценность ожидаемых продуктов реакции— β -дикетон.

Литературные данные по гидратации диметилдиацетилен и вообще по гидратации углеводородов диацетиленового ряда весьма скудны. По данному вопросу имеется лишь несколько работ.

Есть указание на то, что при действии разбавленной серной кислоты на диметилдиацетилен⁽⁴⁾ и дипропилдиацетилен⁽⁵⁾ образуются ацетиленовые кетоны—гексин-2-он-5 и соответственно децин-5-он-4. Спиртовой раствор диметилдиацетилен при нагревании в запаянной трубке при 100° образует пропионил-ацетон⁽⁴⁾. Хотя подробности, касающиеся выхода полученного пропионил-ацетона нам неизвестны, однако результаты аналогичной гидратации диэтилдиацетилен показывают, что этот способ получения β -дикетон совершенно непригоден. Так, диэтилдиацетилен, при 4-дневном нагревании в спиртовом растворе в запаянной трубке при 100°, образует только ничтожное количество октандион—3,5⁽⁶⁾.

Об образовании β -дикетон при гидратации двузамещенных углеводородов диацетиленового ряда с сопряженными тройными связями указывают в своей работе Гриньяр и Чеофаки⁽⁵⁾. Авторы сообщают, что дипропилдиацетилен и ди-н-амилдиацетилен при многочасовом действии на них смеси ледяной уксусной кислоты с концентрированной серной кислотой или же при действии спиртового раствора хлорной ртути и дальнейшем кипячении с подкисленной водой образует соответственно декандион -4,6 и тетрадекандион-6,8.

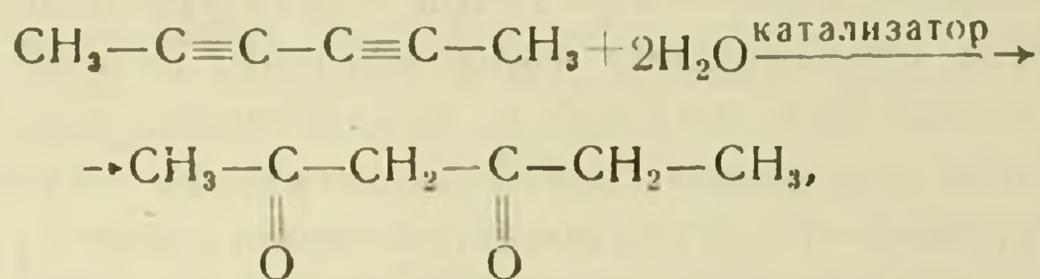
В одном патенте⁽⁷⁾ указывается об образовании диацетилен при гидратации диацетилен, находящегося в ничтожном количестве в газовой смеси (содержащей

также ацетилен, винилацетилен и другие насыщенные и ненасыщенные углеводороды). Указанная газовая смесь пропускалась при 70—100° в водный раствор ртутных солей (например, сернистой ртути), содержащий сильные кислородосодержащие кислоты (серную или фосфорную). Полученный диацетил отделялся от других продуктов реакции (главным образом, от ацетальдегида) фракционированным охлаждением.

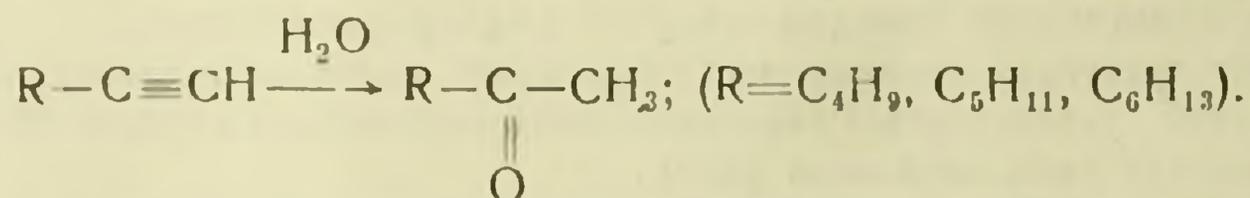
Других данных по гидратации диметилдиацетиленов и его гомологов в литературе найти нам не удалось.

Повидимому, все вышеуказанные работы проведены не с прямой целью разработки способов получения кетонов и diketонов, исходя из диацетиленовых углеводородов, а с целью выяснения свойств полученных углеводородов и их идентификации. В случае же получения диацетила из диацетиленов диацетил являлся побочным продуктом при получении ацетальдегида, вследствие того, что подвергшийся гидратации ацетилен содержал в числе других продуктов и ничтожное количество (менее 1%) диацетиленов.

При выборе способа гидратации диметилдиацетиленов, с целью получения β-дикетон-пропионацетона



мы остановились на способе гидратации высших ацетиленовых углеводородов, предложенном Генионом и сотрудниками (8). Эти авторы проводили гидратацию ацетиленовых углеводородов в растворах 70% метилового спирта, ацетона, а также 60—65% уксусной кислоты в присутствии сернистой ртути и серной кислоты при 60°. В этих условиях соответствующие кетоны получались с выходами до 80—90% теории.



И. Н. Назаров и И. И. Зарецкая (9) показали, что данный способ является лучшим, особенно при проведении реакции в метиловом спирте и при гидратации углеводородов ряда дивинилацетиленов.

Гидратация диметилдиацетиленов нами проводилась в условиях близких к условиям, указанным в упомянутых работах, т. е. при каталитическом действии сернистой ртути и серной кислоты в водном ацетоне (70—90%) и метаноле (80—90%). Нами изменялись количество воды, соотношение компонентов катализатора и продолжительность реакции.

В результате проведенных опытов установлено, что во всех случаях, в результате гидратации диметилдиацетиленов, образуется пропионацетон.

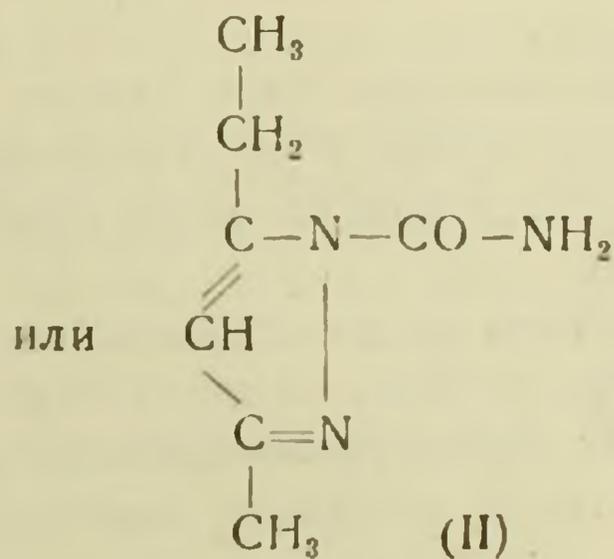
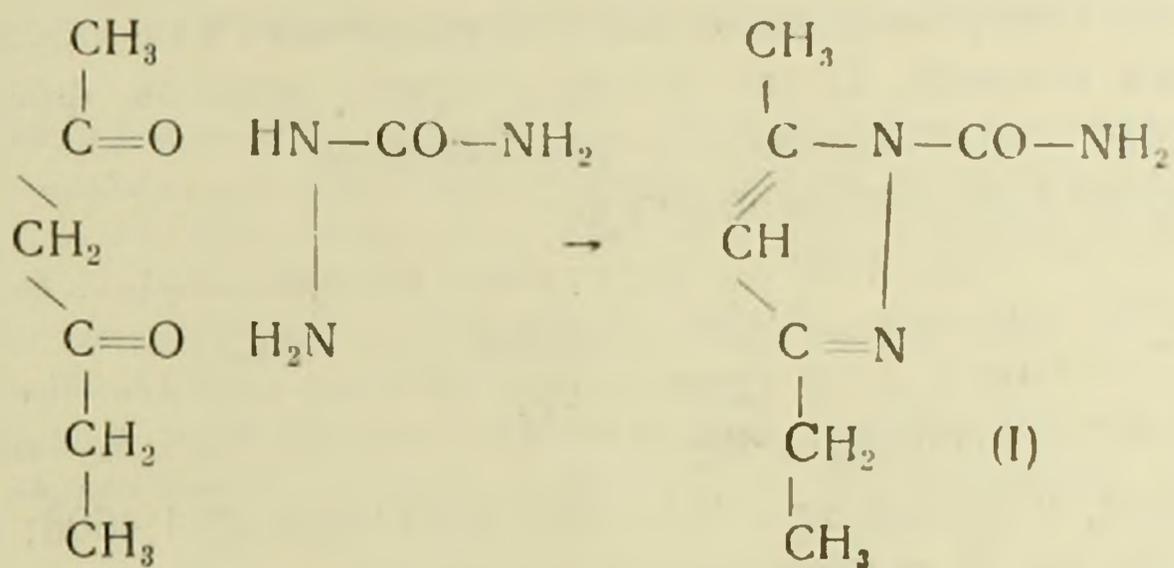
Реакция гидратации в ацетоновом растворе при 50—60°, несмотря на большое количество катализатора и продолжительность

нагревания, идет очень плохо. Пропионилацетон при этом не удается получить более чем с 4,5% выходом.

Несравненно лучшие выходы (50–55%) чистого препарата получались при проведении гидратации в 90% метиловом спирте, при температуре 50–60°, при продолжительности реакции в 20 часов и при наличии катализатора (Hg SO₄) в 10–15% количестве от взятого диметилдиацетиленна.

Для выделения из реакционной смеси пропионилацетона в чистом виде, оказалось удобным превращение его в медную соль действием уксуснокислой меди, а затем разложение этой соли, разбавленной серной кислотой в эфирном растворе. Выделенный таким образом препарат оказался весьма чистым, перегоняющимся в узком температурном интервале (151–152° при 680 мм).

Определены физические константы и испытаны некоторые характерные реакции этого дикетона. В частности, действием семикарбазида получен амид метилэтил-(3,5)-пиразол-1-карбоновой кислоты



Кроме коричневого порошкообразного продукта, полученного в небольшом количестве, других побочных продуктов выделить не удалось.

Таким образом, на примере диметилдиацетиленна показана возможность превращения двузамещенных диацетиленовых углеводородов (с сопряженными тройными связями) в β-дикетоны с хорошими выходами.

Экспериментальная часть. Гидратация диметилдиацетиленна. В круглодонную колбу с тубусом, снабженную механической мешал-

зой с ртутным затвором и обратным холодильником, помещалось 2 г сернокислой ртути, 2 г серной кислоты и 10 мл воды. Затем добавлялся теплый раствор 20 г диметилдиацетилену в 90 г метилового спирта, так как указанное количество диметилдиацетилену в таком количестве метилового спирта на холоду не растворяется. После 15-часового нагревания (температура водяной бани 60–65°) при механическом перемешивании к содержимому колбы добавлялся 1 г сернокислой ртути, и реакционная смесь продолжала нагреваться еще 10 часов до превращения объемистого белого комплекса в серо-черную тяжелую массу металлической ртути. Затем реакционная смесь отфильтровывалась, и фильтрат приливался к теплему насыщенному водному раствору уксуснокислой меди (35 г $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ и 300 мл H_2O). При этом наблюдалось обильное выделение синезеленого объемистого осадка. Смесь оставлялась на ночь. Затем осадок отсасывался, промывался метиловым спиртом (около 100 мл) и разлагался под эфиром 20% серной кислотой. Эфирный слой отделялся от водного, и водный слой два раза экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки, собранные вместе, сушились над обезвоженным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток фракционировался при 680 мм из колбы с дефлегматором.

Получены следующие фракции:

I до 148° — несколько капель

II 148 — 151° — 0,4 г

III 151 — 152° — 15,4 г

Остаток — 0,5 г

Фракция, кипящая при 151–152° (680 мм) с n_D^{15} 1,4608; n_D^{20} 1,4585, представляет собой чистый пропионилацетон, выход которого составляет 52,7% теории.

Полученный пропионилацетон дает, кроме характерного для β-дикетонув медного соединения с уксуснокислой медью, также и характерную реакцию с раствором хлорного железа (вишневокрасное окрашивание).

При стоянии фильтрата после отсасывания медной соли пропионилацетона из него выделялось около 3 г коричневого, порошкообразного, повидимому полимерного побочного продукта; других побочных продуктов, а также исходного диметилдиацетилену, не было обнаружено.

Получение амида метилэтил-(3,5)-пиразол-1-карбоновой кислоты. К 1 г пропионилацетона прибавлялся раствор 0,97 г солянокислого семикарбазида и 0,71 г уксуснокислого натрия в 2–3 мл воды. При этом наблюдалось выделение кристаллической белой массы, которая, будучи отфильтрованной, промытой и высушенной, плавилась в температурном интервале 76–82°.

Растянутасть температуры плавления является, вероятно, результатом того, что полученный продукт состоит из смеси двух изомерных веществ (I) и (II) (см. стр. 105).

0,1349 г вещ.: 36,6 мл N₂ (25°, 675 мм)

Найдено⁰/₀ : N 27,59

C₇H₁₁ON₃. Вычислено ⁰/₀ : N 27,45.

Выводы. 1. На примере диметилдиацетиленна показана возможность каталитической гидратации двузамещенных диацетиленовых углеводородов в β-дикетоны в присутствии сернокислой ртути в растворе 80—90⁰/₀ метилового спирта.

Выход полученного пропионилацетона при гидратации диметилдиацетиленна в указанных условиях составляет 50—55⁰/₀ теории.

2. В побочных продуктах реакции, кроме порошкообразного полимерного продукта, других веществ (например, гексин-2-она-5), так же, как и исходного диметилдиацетиленна, не обнаружено.

Химический институт

Академии наук Армянской ССР

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ ԵՎ Ն. Հ. ՓԱՓԱԶՅԱՆ

Դիմեթիլդիացետիլենի հիդրատացումը

Դիմեթիլդիացետիլենի օրինակի վրա ցույց է տրված դուգորդված եռակի կապերով երկֆոսֆորինված դիացետիլենային ածխաջրածինների կատալիտիկ հիդրատացման հնարավորությունը 80—90⁰/₀ մեթիլային սպիրտի լուծույթում, սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ, դեպի β-դիկետոններ:

Նշված պայմաններում դիմեթիլդիացետիլենի հիդրատացման հետևանքով ստացվող պրոպիոնիլացետոնի ելքը կազմում է թեորիայի 50—55⁰/₀:

Ռեակցիայի կողմնակի արդյունքներում, բացի պրոպիոնալի փոշուց, այլ նյութեր (օրինակ հեքսին-2-ոն-5) ինչպես և ելանյութ դիմեթիլդիացետիլեն չի հայտնաբերված:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

¹ Г. М. Мкрян, В. О. Бабаян, Н. А. Папазян, Известия АН Арм. ССР, ест. науки, V, 1, 17 (1952). ² Ю. С. Залькинд, В. М. Фундылер, ЖОХ, 6, 530 (1936). Вер. 69, 128 (1936), Ю. С. Залькинд, М. А. Айзикович, ЖОХ, 7, 227 (1937). ³ Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН Арм. ССР, XVI, 1, 17 (1953). ⁴ Гринер, Ann. Chim. [6], 26, 354. (1892). ⁵ Гриньяр, Чеофаки, Compt. rend., 188, 529. ⁶ Дюпон, Compt. rend., 148, 1523 (1909); ⁷ Франц. пат. 810239, англ. пат. 460862. zbl. 1935, II, 3703. ⁸ Томас, Комбелл, Генион, J. Am. Chem. Soc., 60, 718 (1938). ⁹ И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Известия АН СССР, 1941, 211.