

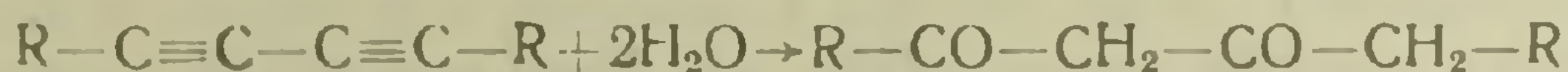
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. Мкрян и Н. А. Папазян

Получение 2,5-дифенилфурана и фенацетилацетофенона гидратацией дифенилдиацетилен

(Представлено А. Л. Мнджояном 4. II. 1955)

Проведенная нами работа ⁽¹⁾ по гидратации диметилдиацетилен в присутствии сернокислой ртути и серной кислоты в растворе 80—90% метилового спирта и результаты, полученные другими авторами ⁽²⁾ при гидратации двузамещенных диацетиленовых углеводородов показывают, что гидратация этих соединений, как правило, приводит к образованию, в качестве конечных продуктов реакции, β-дикетонов.



Об образовании же при этой реакции дикетонов с иным относительным расположением карбонильных групп в литературе нет указаний. Однако в указанных работах ^(1,2) объектами исследования служили диалкилзамещенные диацетилены. Поэтому представляло интерес изучение поведения дифенилдиацетилен при гидратации.

Результаты настоящей работы показали, что дифенилдиацетилен ведет себя несколько иначе, чем диалкилзамещенные диацетилены.

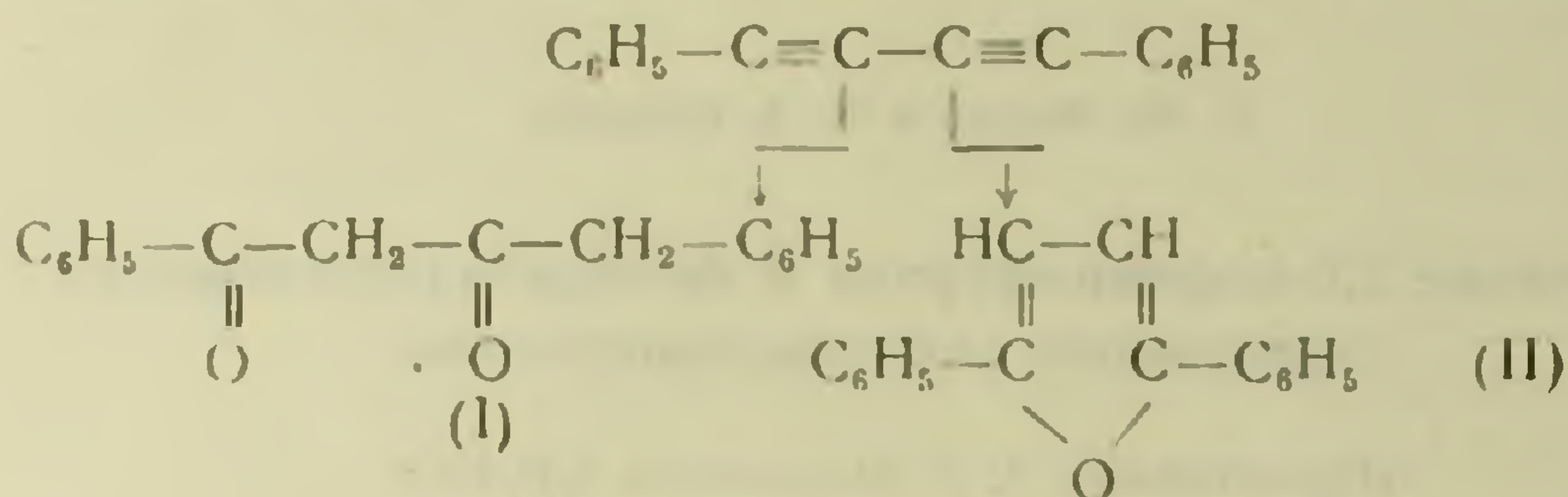
Подвергая гидратации дифенилдиацетилен, действием сернокислой ртути и серной кислоты в метиловом спирте, мы получили β-дикетон-фенацетилацетофенон с выходом, не превышающим 2% теории. Главным продуктом реакции в данном случае оказался другой кристаллический продукт янтарного цвета с т. пл. 87—88°. Совпадение температуры плавления этого вещества с температурой плавления исходного дифенилдиацетилен (т. пл. 87°) могло бы привести к неправильному выводу о неполном протекании реакции. Однако смешанная проба обоих веществ давала резкую депрессию. Данные элементарного анализа соответствовали следующему составу вещества—C₁₆H₁₂O.

Таким образом, вещество с т. пл. 87—88° могло бы быть продуктом присоединения одной молекулы воды к дифенилдиацетилену—1,4-дифенил бутин-1-оном-4 или 2,5-дифенилфураном.

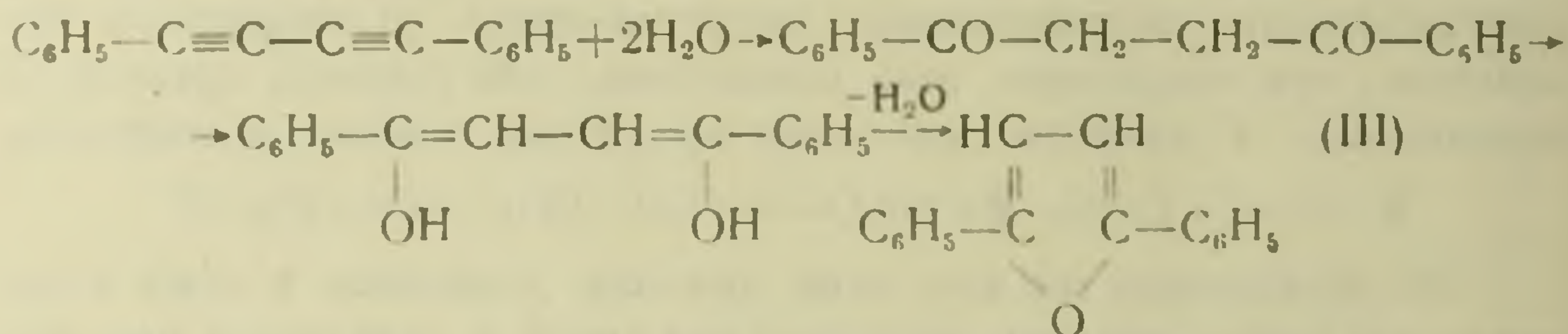
Полученный продукт не мог быть ацетиленовым монокетоном, так как в литературе ⁽³⁾ этот кетон охарактеризован как жидкость.

Кроме того, в нем отсутствовала карбонильная группа (отрицательная реакция с семикарбазидом). Между тем свойства полученного вещества оказались вполне идентичными с указанными в литературе свойствами 2,5-дифенилфурана (температура плавления, вид кристаллов и их реакция с концентрированной серной кислотой).

Таким образом, при гидратации дифенилдиацетилен, наряду с образованием β -дикетона-фенацетилацетофенона (I), получается главным образом (55,8% теории) 2,5-дифенилфуран (II):



Получение 2,5-дифенилфурана является, вероятно, результатом промежуточного образования γ -дикетона и дальнейшей дегидратации его энольной формы:



Отсутствие в продуктах реакции свободного дифенацила (1,4-дифенилбутандиона-1,4) (III) не противоречит указанной схеме, так как дифенацил, согласно литературным данным (см. ниже), при действии кислот легко превращается в дифенилфуран.

2,5-замещенные фураны, в том числе и 2,5-дифенилфуран, обычно, получают так называемой реакцией „фуранизации“, из соответствующих 1,4-дикетонв действием водоотнимающих средств.

Осуществление этой реакции не представляет особых затруднений и протекает довольно легко и с хорошими выходами. В частности, указывается, что дифенацил при одночасовом нагревании с концентрированной соляной кислотой в запаянной трубке при 120—150° количественно превращается в 2,5-дифенилфуран (4). При действии смеси бромистоводородной и уксусной кислот (5), а также фосфорной кислоты (6) дифенилфуран образуется и при обыкновенной температуре. Легкий переход дифенацила в дифенилфуран действием серной кислоты, подтверждается одинаковым цветным эффектом этих соединений с концентрированной серной кислотой (4).

Затруднением при получении 2,5-дифенилфурана является синтез самого дифенацила, получение которого осуществляется, обычно, исходя из ацетоуксусного эфира.

Сначала из ацетоуксусного эфира получают бензоилуксусный эфир (7).— а затем последний переводят в дифенацил разными путями, как, например; через эфир дибензоилантарной кислоты (8) или же фенацилированием (4).

Другие способы получения дифенацила по разным причинам не приобрели лабораторного значения.

По сравнению с указанными выше способами получения 2,5-дифенилфурана, путь, предлагаемый в настоящей работе, несомненно является более простым, так как здесь исходным продуктом является фенилацетилен, получаемый из промышленного продукта — стирола, а превращение фенилацетилена в 2,5-дифенилфуран осуществляется двумя каталитическими реакциями, т. е. получением дифенилдиацетилена и его гидратацией.

В экспериментальной части настоящей работы приводится пропись разработанного нами способа получения дифенилдиацетилена.

Другой продукт гидратации дифенилдиацетилена — фенацетилацетофенон — также является малодоступным продуктом. Его получают конденсацией этилового эфира фенилуксусной кислоты с ацетофеноном действием металлического натрия ⁽⁹⁾ или, что еще лучше, амида натрия ⁽¹⁰⁾. Выход фенацетилацетофенона в последнем случае не превышает 35,5% теории.

Таким образом, гидратация дифенилдиацетилена может также служить способом получения фенацетилацетофенона.

Экспериментальная часть. Получение дифенилдиацетилена. — Дифенилдиацетилен получался по способу получения диацетиленовых соединений, предложенному Ю. С. Залькиндо и сотрудниками ⁽¹¹⁾ и видоизмененному нами ⁽¹²⁾.

В круглодонную колбу с губусом помещалось 50 г полухлористой меди, 100 г хлористого аммония и 250 мл воды. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане до практически полного растворения компонентов. В полученный темнокоричневый раствор при обыкновенной температуре или слабом нагревании (40—50°) подавался кислород для окисления части взятого количества полухлористой меди. Причем после продувания системы кислородом горло колбы закрывалось. Количество поглощенного кислорода, доводившееся до пределов теоретически необходимого (с расчетом 1 моль кислорода на 4 моля фенилацетилена), определялось по привесу содержимого колбы. Затем к реакционной колбе приспособлялись механическая мешалка с ртутным затвором и обратный холодильник.

В одном из опытов к окисленной каталитической смеси (привес 1,9—2 г) прибавлено 25 г фенилацетилена (т. кип. 136—137° при 680 мм). Реакционная смесь нагревалась при перемешивании на водяной бане. Через час добавлено 200 мл бензола. Нагревание и перемешивание продолжалось до практического исчезновения, образовавшегося в начале реакции желтого соединения, что происходило обычно после 16—18-часового нагревания. По охлаждении бензольный слой отделен от водного и водный слой обработан свежей порцией бензола. Бензольный слой и бензольный экстракт, соединенные вместе, отфильтрованы, промыты 5%-ным раствором соляной кислоты, водой и высушены сернокислым натрием. После отгонки растворителя на водяной бане остаток перенесен в кристаллизатор. Из закристаллизовавшегося продукта после повторной перекристаллизации из мети-

лового спирта получено 20,5 г чистого дифенилдиэтилена с т. пл. 87°. Выход составляет 82,8% теории.

Отработанный катализатор пригоден для повторного использования без дополнительного окисления. Однако, так как во время проведенных операций он может окисляться полностью и не давать реакции с фенилацетиленом, в некоторых случаях становится необходимым прибавление около 5 г свежей порции полухлористой меди.

Гидратация дифенилдиэтилена.— В круглодонную колбу с тубусом, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, помещались 1 г сернокислой ртути, 1 г концентрированной серной кислоты и 50 г 96% метилового спирта, а затем прибавлялось 10 г дифенилдиэтилена (т. пл. 87°).

Реакционная смесь при непрерывном перемешивании нагревалась на водяной бане при температуре реакционной смеси в 60—65° в течение 20 часов. В ходе реакции игольчатые кристаллы дифенилдиэтилена исчезали, а вместо них выпадала (особенно при охлаждении) легкая объемистая масса кристаллов янтарного цвета.

Выделение фенацетилацетофенона.— Кристаллический продукт отсасывался и промывался на фильтре около 10 мл метилового спирта. Фильтрат сливался в теплый насыщенный раствор уксуснокислой меди (11,7 г $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ в 100 мл воды). Образовавшийся серо-зеленый осадок — медное производное β -дикетона, на следующий день отсасывался, промывался водой, взбалтывался с эфиром (50 мл) для удаления из него посторонних веществ и после перенесения в колбу разлагался под эфиром 20% серной кислотой. Эфирный слой отделялся от водного, высушивался над безводным сернокислым натрием. После удаления эфира оставались светлокоричневые кристаллы фенацетилацетофенона с т. пл. 52—53°. Выход 3,4 г. После перекристаллизации из спирта вещество плавилось при 54°, что соответствует приведенным в литературе (9) данным.

Полученный фенацетилацетофенон в эфирном или в спиртовом растворе дает с FeCl_3 интенсивное вишнево-красное окрашивание. Он реагирует также с водным FeCl_3 , образуя красный кристаллический продукт, нерастворимый в воде.

Семикарбазон, полученный по имеющейся в литературе прописи (10), после перекристаллизации из абсолютного спирта имел т. пл. 140—141° (автор прописи указывает т. пл. 138—141°).

0,0834 г вещ., 11,4 мл N_2 (17,5°, 679 мм)

Найдено: % N 14,39

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$. Вычислено: % N 14,24

Выделение 2,5-дифенилфурана.— Вещество, оставшееся на фильтре с катализатором (5,2 г) при фильтровании реакционной смеси, отделялось от катализатора растворением в горячем метиловом спирте и последующим горячим фильтрованием. Катализатор получался обратно почти в неизменном виде. Из отфильтрованного раствора, по

мере охлаждения выпадали блестящие, легкие, плоские кристаллы янтарного цвета, которые плавилась при 86—88°. После перекристаллизации из метилового спирта получено 3,38 г чистого кристаллического продукта с т. пл. 87—88°. Смешанная проба с дифенилдиэтиленом (т. пл. 87°) плавилась при 55—78°. Результаты анализа соответствуют формуле $C_{16}H_{12}O$.

0.1012 г вещ., 0.3239 г CO_2 , 0.0519 г H_2O

Найдено: % С 87,28 % Н 5.69

$C_{16}H_{12}O$. Вычислено: % С 87,27, % Н 5,49

Вещество дает с концентрированной серной кислотой характерную для 2,5-дифенилфурана (4) цветную реакцию.

Действие серной кислоты на вещество с т. пл. 87—88°. Некоторое количество вещества растворялось в концентрированной серной кислоте. При этом образовывался раствор красно-коричневого цвета с зеленой флуоресценцией. Цвет раствора постепенно становился яркозеленым, а после слабого нагревания (или более продолжительного стояния) переходил снова в красно-коричневый с зелено-синей флуоресценцией.

Эфирный раствор после промывания медной соли β -дикетона (см. выше) высушивался над сернокислым натрием. После фильтрования и удаления эфира оставалось 2,6 г белых легких кристаллов, несколько загрязненных медной солью фенацетилацетофенона (медная соль фенацетилацетофенона частично растворяется в эфире). Полученное вещество в количестве 2,6 г при нагревании растворялось в маточнике от основного количества 2,5-дифенилфурана (см. выше). После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывались, и метиловый спирт выпаривался из маточника до достижения объема в 10—15 мл. При этом выпадали довольно чистые кристаллы дифенилфурана (медное соединение фенацетилацетофенона хорошо растворяется в метиловом спирте и поэтому не выпадает из раствора).

После повторной перекристаллизации обеих порций кристаллов получено еще 2,7 г чистого 2,5-дифенилфурана с т. пл. 87—88°.

Из маточных растворов после полного удаления метилового спирта получено около 0,5 г кристаллической массы коричневого цвета с т. пл. 76—80°. Последняя имеет запах фенацетилацетофенона и дает цветную реакцию с хлорным железом.

Таким образом, в результате гидратации 10 г дифенилдиэтилена удалось выделить 3,4 г фенацетилацетофенона (28,9% теории), 6,08 г 2,5 дифенилфурана (55,8% теории) и загрязненную смесь обоих веществ в количестве 0,5 г. Общий выход продуктов гидратации составляет 84,7% теории.

Выводы. 1. Изучена реакция каталитической гидратации дифенилдиэтилена. Гидратация осуществлена действием сернокислой ртути и серной кислоты в растворе метилового спирта.

2. Показано, что в отличие от диалкилзамещенных диацетиленов, дифенилдиацетилен при гидратации, наряду с β -дикетоном (фенацетилацетофенон) в основном (55,8% теории) образует фурановое производное (2,5-дифенилфуран), что вероятно является результатом промежуточного образования γ -дикетона (дифенацила) и его последующей дегидратации.

3. Разработанный нами новый способ получения 2,5-дифенилфурана является сравнительно простым и может быть рекомендован для получения этого вещества.

Химический институт
Академии наук Армянской ССР

Գ. Ս. ՄԿՐՅԱՆ ԵՎ Ն. Հ. ՓԱՓԱԶՅԱՆ

2,5-ԴՐՖԵՆԻԼՖՈՒՐԱՆԻ ԵՎ ՖԵՆԱԿԵՏՈՒԼԱԿԵՏՈՖԵՆՈՆԻ ՍՈՒՍԿՈՒՄԸ ԴՐՖԵՆԻԼԴԻԱԿԵՏՈՒԼԵՆԻ ԻՐԴՐԱՏԱԳՄԱՆԸ

Ուսումնասիրված է դիֆենիլդիացետիլենի կատալիտիկ հիդրատացման ռեակցիան հիդրատացումը իրագործված է սնդիկի սուլֆատի և ծծմբական թթվի ազդեցությամբ մեթիլալիտի լուծույթում:

Ցույց է տրված, որ ի տարբերություն դիալկիլդիացետիլենների դիացետիլենների, դիֆենիլդիացետիլենի հիդրատացման հետևանքով ստացվում է β -դիկետոնի (ֆենապետոֆենոնի) հետ մեկտեղ հիմնականում (55,8 %) ֆուրանային միացություն (2,5-դիֆենիլֆուրան), որը հավանաբար հետևանք է γ -դիկետոնի (դիֆենալի) միջանկյալ առաջացման և նրա էնոլային ձևի հետագա դեհիդրատացման:

2,5-դիֆենիլֆուրանի մեր կողմից մշակված նոր եղանակը, համեմատաբար պարզ է և կարելի է առաջարկել որպես 2,5-դիֆենիլֆուրանի ստացման եղանակ:

ЛИТЕРАТУРА — ԴՐԱՇԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН АрмССР, XVI, 4, 103 (1953). ² Грикер, Ann. Chim. (6), 26, 354 (1892); Дюпон, Compt. rend., 148, 1523 (1909); Гриньяр, Чеофаки, Compt. rend., 188, 529 (1929). ³ М. Тифено, И. До, Compt. rend., 214, 892 (1942). ⁴ С. Капф, К. Пааль, Ber., 21, 3053 (1888). ⁵ М. Купер, Р. Луц, J. Org. Chem., 7, 79 (1942). ⁶ Г. Ноулин, J. Am. Chem. Soc., 72, 5754 (1950). ⁷ Клайзен, Ann., 291, 67, 71 (1896). ⁸ А. Байер, В. Перкин, Ber., 17, 53 (1884); Л. Кнорр, Ann., 293, 72 (1896); Л. Кнорр, М. Шайдт, Ber., 27, 1167 (1894). ⁹ К. Бюлов, Г. Гротовский, Ber., 34, 1479 (1901). ¹⁰ А. Беккер, Helv., 32, 1121 (1949). ¹¹ Ю. С. Залькинд, Б. М. Фунялер, ЖОХ, 6, 530 (1936); 9, 1725 (1939); Ю. С. Залькинд, М. А. Айзикович, ЖОХ, 7, 227 (1937). ¹² Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН АрмССР, XVI, 1, 17 (1953).