

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.362

4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАН—НОВЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ
 ДЛЯ РЕАКЦИИ ФАВОРСКОГО

А. А. ГЕВОРКЯН, П. И. КАЗАРЯН, С. В. АВАКЯН и А. С. МЕЛИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VII 1979

Ацетиленовые спирты и гликоли, получаемые по реакции Фаворского, широко применяются в органическом синтезе [1].

Исследования последних лет показали, что для успешного проведения реакции существенное значение имеет выбор растворителя. Наибольшие успехи были достигнуты при использовании диполярных апротонных растворителей, а также тетрагидрофурана, поглощающих большие количества [до 38 объемов] ацетилена [1]. Однако большинство указанных растворителей не нашло широкого применения, поскольку они мало доступны, дороги и, что очень важно, хорошо растворяются в воде или же не инертны по отношению к едкому кали. Поэтому до сих пор остается актуальным поиск дешевых и доступных растворителей, пригодных для проведения реакции Фаворского как в лабораторных, так и, в особенности, в промышленных масштабах.

Ранее нами было показано, что для этой цели можно использовать один из отходов нефтехимического производства—4-метилентетрагидропиран (МТГП), растворяющий до 8 объемов ацетилена [2]. Дальнейшие исследования показали, что МТГП является эффективным растворителем и для получения ацетиленовых гликолей. Было установлено также, что хорошей способностью растворять ацетилен обладает 4,4-диметил-1,3-диоксан (ДМД)—многоатомный промежуточный продукт производства изопрена из изобутилена [3]. При 20° и 658 мм рт. ст. ДМД поглощает до 13 объемов ацетилена и является прекрасным растворителем и подходящим экстрагентом для получения и выделения ацетиленовых спиртов и гликолей по Фаворскому.

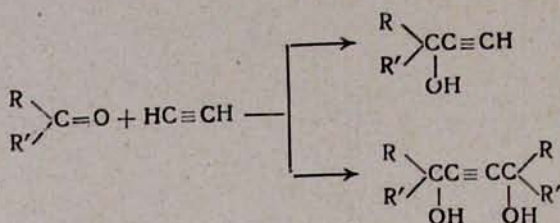
Использование ДМД значительно упрощает также наиболее сложный и трудоемкий процесс в крупномасштабных синтезах ацетиленовых спиртов и гликолей—сушку и размолку едкого кали. Было показано, что

Ацетиленовые карбинолы и гликолы

R	R'	Число молей КОН на моль C=O	К-во растворителя, мл/моль КОН	Продолжительность реакции, час	Выход, %	Растворитель	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰ т. пл., °C	Температура реакции, °C
CH ₃ CH ₃	H CH ₃	2	500	3	40	ДМД	105-106	1,4235	-25-(-30)
		3 (3)	500 (500)	3 (3,5)	67 (95)	ДМД (ДМД)	96-104 (105-108/12)	1,4250 (95)	0 (0-5)
изо-C ₃ H ₇ C ₃ H ₇	H H	3 (3)	500 (500)	3 (3,5)	65 (96)	ДМД (МТГП)	143-144 (105-107/12)	1,4350 (95)	0 (0-5)
		2,6 2,6	400 500	3 3	63 68	ДМД ДМД	141-143 150-156	1,4352 1,4385	0 0
изо-C ₄ H ₉ изо-C ₄ H ₉	H CH ₃	4	500	5	85	ДМД	70-71/45	1,4385	0-5
		4 (3)	400 (400)	4,5 (5)	85 (93)	ДМД (ДМД)	142-145/15 (140-145/15)	(60) (60)	0-5 (0-5)
C ₄ H ₅ (C ₂ H ₅)	CH ₃ (CH ₃)	3 (3)	600 (500)	5 (4,5)	75 (91)	ДМД (МТГП)	104/12 (120-121/12)	49 (54)	0-5 (0-5)
		3 (3)	500 (500)	5 (4,5)	95 (95)	ДМД ДМД	120-123/12 152-157	(54) —	(0-5) 0-(-5)
R + R' = (CH ₂) ₄ R + R' = (CH ₂) ₅		3	500	3	60	ДМД	76-77/14	31	0
		3 (3)	500 (400)	4,5 (5)	85 (84)	ДМД (МТГП)	165-168/5 (165-168/5)	(109) (109)	(0-5) (0-5)
(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂ CH ₂ CH ₃		3	400	4,5	79	ДМД	86-87/12	1,4632	0

* В скобках приводятся данные для соответствующих ацетиленовых гликолей.

гранулированное едкое кали с содержанием воды до 20% при нагревании до 90—110° расплавляется и при охлаждении образует тонкую суспензию, поглощающую при 0—5° до 30 объемов ацетилена.



С точки зрения технологического оформления процесса немаловажным кажется и то обстоятельство, что при получении ацетиленовых гликолей в ДМД и МТГП не происходит затвердения, затрудняющего перемешивание и обработку реакционной массы.

Экспериментальная часть

Синтез ацетиленовых карбинолов. В четырехрубусную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, барботажной трубкой и капельной воронкой, помещают порошкообразный КОН, ДМД (предварительно высушенный над КОН и перегнанный) и нагревают до 100° для получения тонкой суспензии. Затем смесь охлаждают до 0—5°, насыщают ацетиленом в течение 30 мин. и в следующие 2—3 часа прикапывают раствор карбонильного соединения в ДМД. Перемешивание продолжают еще 30 мин. под током ацетилена. Реакционную смесь разбавляют 100—120 мл воды, экстрагируют ДМД, высушивают над MgSO₄. После отгонки растворителя разгонкой в вакууме выделяют ацетиленовые карбинолы (табл.).

Синтез ацетиленовых гликолей. В аналогичных условиях осуществляется синтез ацетиленовых гликолей в ДМД и МТГП. Подробности условий эксперимента приводятся в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Л. Б. Фишер, Реакции ацетиленовых соединений, Изд. «Наука», Новосибирск, 1967; А. В. Щелкунов, Синтез монозамещенных ацетиленов, Изд. «Наука», Алма-Ата, 1970.
2. А. А. Геворкян, А. С. Меликян, П. И. Казарян, С. В. Авакян, Арм. хим. ж., 30, 791 (1977).
3. С. К. Огородников, Г. С. Идлис, Производство изопрена, Изд. «Химия», Л., 1973.