

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИОЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДЕЙ. VI

Пинаколиновая перегруппировка в кругу 1, 3-диолов О внутримолекулярной дегидратации бутандиола-1, 3

М. БАРТОК и Б. ҚОЗМА

Кафедра Органической Химии Университета им. Йозеф Аттила, г. Сегед

(Поступило в редакцию 15-ое июня, 1963)

В течение изучения химических превращений диолов и органических оксидов поставился вопрос о распространяемости пинаколиновой перегруппировки на 1,3-диолы. Настоящая работа занимается реальной возможностью постановки вопроса, потом путем литературного и экспериментального исследования простого модельного соединения — бутандиола-1,3 доказывает, что пинаколиновая перегруппировка имеет место не только у α -диолов, но она происходит в определенных условиях и у 1,3-диолов. Бутандиол-1,3 превращается на катализаторе Cu-Al между 160—280°C при объемной скорости 0,1—0,5 час⁻¹ с около 75%-ным выходом в метилэтилкетон и с около 10%-ным выходом в масляный альдегид.

1. Введение

Фиттинг [1] обнаружил в 1860 г. в течение исследования реакции пинакона с серной кислотой образование нового вещества, названного им пинаколином. Он не знал строения ни исходного, ни образующегося соединений, следовательно не знал сущности этого процесса. В статье, опубликованной в 1874 г., Бутлеров [2, 3] описал свои исследования, которыми он доказал строения обоих соединений, потом он высказал, что при преобразовании пинакона в пинаколин имеет место внутримолекулярная перегруппировка. По нашему мнению из вышесказанных следует, что открытие пинаколиновой перегруппировки принадлежит Бутлерову. В зависимости от строения исходного 1,2-диола и образующегося карбонильного соединения, идентичная по типу перегруппировка была названа очень часто различными именами — семигидробензоиновая перегруппировка, семипинаколиновая перегруппировка, винильная дегидратация [см. напр. 4, 5, 6, 7].

За время, прошедшее с открытия пинаколиновой перегруппировки, исследователями и исследовательскими группами было доказано путем большой экспериментальной работы, что упомянутый процесс является широко обобщаемой реакцией, т. е. одной из характерных реакции α -диолов. Справочники, занимающиеся пинаколиновой перегруппировкой высказывают единогласно тот же самый взгляд, хотя 1,3-диолы в некоторых условиях — часто при условиях, идентичных с 1,2-диолами — превращаются тоже

в оксо-соединения с тождественным числом углеродных атомов. Относительно этого имелись наблюдения уже в начала столетия, но с тех пор не обратили особого внимания на такой теоретически очень значительный вопрос. Важность его умножается установлениями, приписывающими пинаколиновой перегруппировке огромное значение по *Темниковой* [6] напр. „самостоятельный интерес” в области α -диолов. Важность и многообразие проблемы наглядно доказывается большим числом публикаций, появившихся в течение считанных с открытия 70—80 лет, которые и в наши дни не доводили проблемы до полного решения, несмотря на то, что в области 1,2-перегруппировок пинаколиновая перегруппировка представляет собой вопрос, которым занимались интенсивнее всего.

Изучая литературу, можно установить, что в области 1,3-диолов и 1,3-перегруппировок тоже имелись попытки для систематизирования рассеянных экспериментальных результатов и для выведения некоторых обобщений [8, 9, 10]. Однако, возможности, предоставленные наличными экспериментальными данными, которые могли бы быть расширены новыми экспериментальными результатами, не были использованы. Нет сомнений в том, что ясному пониманию препятствуют установления, считающие пинаколиновую перегруппировку свойством α -диолов и проповедующие редкость 1,3-перегруппировок, далее установления, которые довольно резко отделяют α -диолы от дисъюнктивных диолов и тем самым пытаются идентифицировать превращения 1,3-диолов больше всего с реакциями 1,4- и 1,5-диолов.

В настоящей работе мы не желаем заниматься всеми внутримолекулярными окислительно-восстановительными превращениями, имеющими место в кругу 1,3-диолов, мы изучаем лишь реакцию бутандиола-1,3 в оксо-соединение. Целью последующих наших исследований является распространение пинаколиновой перегруппировки на целое семейство 1,3-диолов, а также установление экспериментальных условий, которые дают возможность обобщить перегруппировку и в ряде 1,3-диолов. Такие исследования составляют часть нашего плана, состоящего в изучении некоторых — в известном смысле незаслуженно заброшенных — превращений соединений с 1,3-бифункциями, а также в исследовании 1,3-перегруппировок, тоже отнесенных на второй план. Изучение 1,3-перегруппировок может дать до сих пор относительно гетерогенному группированию молекулярных перегруппировок другое освещение и может лежать в основе новой, охватывающей системы.

2. О внутримолекулярном окислении-восстановлении бутандиола-1,3

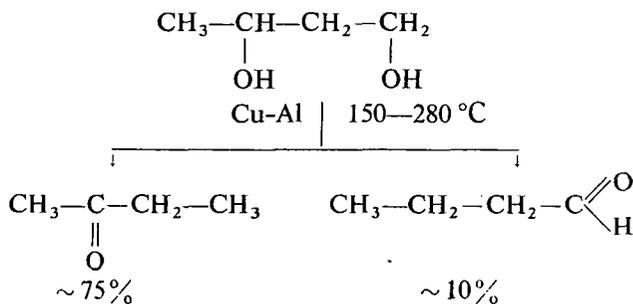
В течение изучения химических реакций диолов мы занимаемся и превращениями, имеющими место под действием дегидратирующих агентов. Мы стараемся найти закономерности между строением диолов, условиями дегидратации и возможными направлениями превращений. Наиболее общим установлением в этом отношении является то, что α -гликоли превращаются при условиях дегидратации вследствие пинаколиновой перегруппировки в карбонильные соединения, дисъюнктивные диолы же образуют окиси или превращаются в диены. Однако, по нашим исследованиям в зависимости

от условий дегидратации главные направления сопровождающих отщепление воды превращений (образование кольцевого эфира, карбонильные соединения, диена, спирта олефинового ряда, а также расщепление молекулы диола на две части) наблюдаются как у α , так и у β , γ и δ -диолов. Задача состоит в том, чтобы — изменяя условия реакций в широком интервале — узнать и общие, и индивидуальные (свойственные) характеристики.

Благодаря потребностям промышленности целый ряд работ занимался изучением бутандиола-1,3 в присутствии дегидратирующих катализаторов. Достиженные результаты резюмируются несколькими монографиями [11—14]. Целью исследований является получение бутадиена-1,3 с возможно большим выходом, исходя из бутандиола-1,3. Для этой цели различные катализаторы типа фосфорной кислоты или фосфата оказываются наиболее пригодными [15—38]. На силикагеле, содержащем окись тантала, бутадиен образуется с хорошим выходом (39).

Превращение бутандиола-1,3 в карбонильное-соединение было впервые наблюдеено *Бауером* и *Каднера* [40—41]. Превращение наблюдалось в присутствии серной кислоты. *Бурнс* и *Николлс* [42] получили на активированном бентоните значительное количество масляного альдегида. В 1952 г. же был опубликован патент, отчитывающийся о том, что при пропускании бутандиола-1,3 над различными оксидными катализаторами образуется метилэтилкетон и кротоновый альдегид [43]. На катализаторе окиси тория-окиси алюминия образуется также метилэтилкетон [44]. Получение бутадиена на фосфатных катализаторах тоже часто сопровождается — хотя в небольшом количестве — образованием вышеупомянутых карбонильных-соединений. Все эти экспериментальные результаты обращают внимание на выведение значительного теоретического заключения, т. е. на то, что внутримолекулярное окисление-восстановление, сопровождающее образование карбонильных-соединений, не является собственностью единственно α -диолов.

Для изучения превращений 1,3-диолов в карбонильные-соединения мы выбрали впервые известное, простое модельное соединение. Исследовали превращение бутандиола-1,3 над катализатором Cu—Al в паровой фазе, в проточной системе, в зависимости температуры и объемной скорости. Температура изменялась между 100—300 °С, а объемная скорость между 0,1—0,5 час⁻¹. Состав образовавшегося продукта исследовался методом газо-жидкостной хроматографии. Главным направлением превращения является — в исследованных условиях независимо от температуры и от объемной скорости — образование метилэтилкетона и масляного альдегида:



В исследованном интервале отношение обоих главных продуктов является тем же самым и суммарное их количество колеблется между 80—85%. Превращение начинается при объемной скорости в $0,1 \text{ час}^{-1}$ между $120\text{--}130^\circ\text{C}$ — в относительно мягких условиях — и между $150\text{--}160^\circ\text{C}$ становится уже полным, даже при более высокой объемной скорости. Процесс сопровождается образованием газообразных продуктов (вероятно пропиона и бутадиена), при более низкой температуре же и возникновением *n*-бутанола и вторичного бутанола. Суммарное количество всех этих побочных продуктов не превышает 25%. Между $160\text{--}300^\circ\text{C}$ для двух изомерных оксо-соединений выход не изменяется. Подводя итоги, можно установить, что в присутствии катализатора Cu-Al бутандиол-1,3 превращается селективно в результате внутримолекулярной дегидратации, и следующего за ней окисления-восстановления в смесь метилэтилкетона и масляного альдегида.

Катализатор, которым мы занимаемся кратко впоследствии, сохраняет активность за очень продолжительное время. На металлических катализаторах процессы происходят вообще с большей селективностью, чем на окисных катализаторах. Например, Юрьев и сотрудники, изучившие дегидратацию триметиленгликоля на катализаторе окиси алюминия [45, 46], наблюдали в катализате образование следующих веществ: пропионового альдегида, акролеина, пропилового спирта, аллилового спирта, дитриметиленгликоля и α -метил- β -этил-акролеина. Применение медного катализатора нашло широкое распространение. Мы встречаем применение разнообразно приготовленных медных катализаторов и при реакциях спиртов, диолов и окисей, например, при гидрированиях [47—50], дегидрированиях [51—53], изомеризационных превращениях [48, 49, 54], а также при дегидратациях [55, 56].

3. О механизме реакции

В области исследования реакции дегидратации диолов α -диолы были изучены интенсивнее всех. Самым характерным направлением реакции является образование карбонильных соединений в результате пинаколиновой перегруппировки. Очень много трудились в этой области Тиффено, Данилов и в последние годы Коллинс с сотрудниками [4, 57, 58, 7]. В случае α -диолов пинаколиновая перегруппировка, имеющая место под действием электрофильных реагентов, — внутримолекулярная нуклеофильная перегруппировка, происходящая через карбониевый ион в качестве промежуточного продукта. Пинаколиновая перегруппировка α -диолов была изучена рядом исследователей и в паровой фазе над различными катализаторами [напр. 4, 59—61]. Механизм происходящих при таких условиях процессов еще не доказано успокоительным образом. Это обстоятельство связано с проблематикой теории гетерогенного катализа, а также с тем, что даже в области механизма процессов, происходящих в жидкой фазе, существуют невыясненные проблемы [6, 7].

При применении различных условий дегидратации, превращение бутандиола-1,3 в карбонильное соединение может быть представлено следующими путями:

- а) Путем внутримолекулярной нуклеофильной перегруппировки через карбониевый ион;
- б) Путем изомеризации непредельных спиртов получающихся в результате дегидратации;
- в) Через β -окись.

При исследовании механизма целесообразно опираться на литературные результаты, т. е. полезно следить за ними с объективной критикой [14, 8, 9, 58, 7, 6, 11, 62, 63, 64, 30, 37, 42, 48, 49, 61, 65, 44]. При изучении 1,3-диолов и спиртов олефинового ряда очень часто предполагается наличие четырехчленного кольцоэфира в качестве промежуточного продукта [44, 8, 9, 11, 13 и т. д.], для этого, однако, никакого доказательства не существует. Для того, чтобы доказать механизм процесса, нужно проводить опыты для исследования преобразований выше перечисленных возможных промежуточных соединений, имеющих место в идентичных условиях с бутандиолом-1,3. Необходимым оказывается исследовать реакции происходящие при разнообразных условиях, с другими, целесообразно выбранными модельными соединениями. При изучении контактных каталитических процессов необходимо изучать различные теории гетерогенного катализа с точки зрения пинаколиновой перегруппировки.

4. Экспериментальная часть

Бутандиол-1,3. Применяли для исследований препарат технического качества Chemische Werke Hüls. Препарат перегоняли предварительно. Т. кип.: 108—110 °C (16 рт. мм); n_D^{20} : 1,4394.

Получение катализатора Cu-Al.

К сплаву Cu-Al с размером частиц 3—4 мм, содержащему около 30% меди, прибавляли при охлаждении льдом и при временном осторожном перемешивании столько 16%-ного водного раствора NaOH, чтобы он растворял приблизительно половину алюминия. После подачи щелочи оставляли стоять в течение нескольких часов при комнатной температуре, потом омывали водой, впоследствии дистиллированной водой до достижения нейтральности относительно индикатора фенолфталеина. Сохраняют под водой.

Проведение опытов.

Реакция дегидратации изучалась на приборе, приведенном на рис. 1, где обозначения являются следующими: 1. дозирующий мотор, 2. дозирующий шприц, 3. трубочный реактор, 4. катализатор, 5. термоэлемент, 6. железный кожух, 7. шамотный кожух с нитью накала, 8. теплоизолирующая стеклянная вата, 9. термоэлемент для регулирования температуры, 10, 11. приемники, 12. сосуд Дьюара, 13. счетчик пузырьков, 14. регулятор температуры. Процесс исследовали в трубном реакторе, приготовленном из стекла в непрерывной системе между 100—300 °C. Объем пространства ка-

гализатора составляет 50 мл (1,2. П. 11 ~ 50 мл). Температура измерялась термоэлементом железа-константана. Чувствительный пункт термоэлемента помещался в середине реакционной камеры. Бутандиол-1,3 прибавлялся с объемной скоростью 0,1—0,5 час⁻¹. Отдельные опыты проводились с 20 мл вещества и каждый опыт повторялся с целью проверки. Катализат был анализирован без дальнейшей очистки с помощью метода газо-жидкостной хроматографии. Соединенные катализаты ректифицировались на колонке с теоретическим числом тарелок в 20. Физические константы фракций, определенные авторами приведены в таблице I.

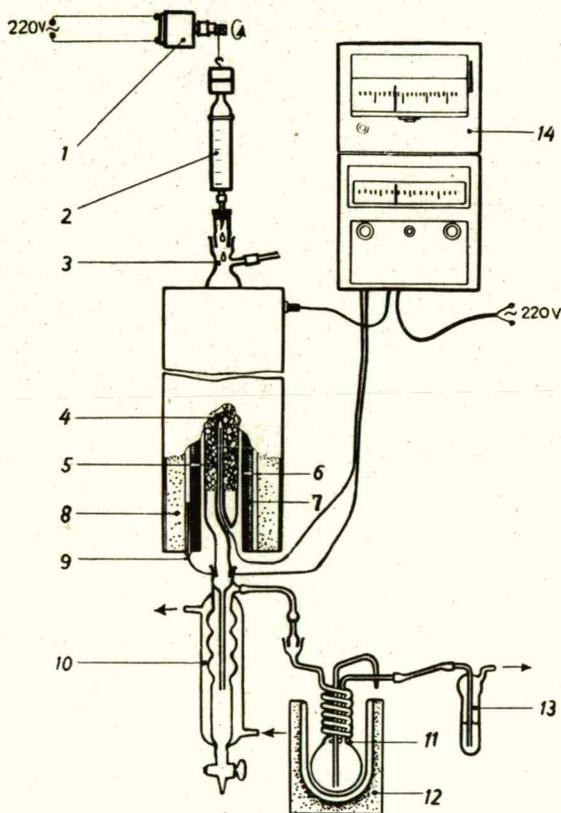


Рис. 1

Определения газовой хроматографией проводили прибором типа *Willy Giede GCHF 18/2* при следующих экспериментальных условиях:

1. Носитель: термолит с размером частиц в 0,2—0,4 мм.
2. Жидкая фаза: диоктилфталат (20%).
3. Колонна: длина: 3 м, внутренний диаметр: 5 мм.
4. Температура: 160 °С.

5. Газ-носитель: водород.
6. Давление: 1 атм. избыточного давления.
7. Детекторный ток: 140 мА.
8. Чувствительность: 2 (конечное отклонение 3,8 мВ).
9. Величина пробы: 0,005—0,01 мл.

На колонне с длиной в 1 м масляный альдегид не отделялся от метилэтилкетона.

Таблица I.

Полученные продукты	Т. кип. °С	d_4^{20} г/см ³	n_D^{20}
1. Масляный альдегид	75—6	0,8171	1,3843
2. Метилэтилкетон	79—80	0,8053	1,3790
3. н-Бутанол	117—8	0,8098	1,3993
4: вт.-Бутанол	99—100	0,8081	1,3972

UNTERSUCHUNG DER CHEMISCHEN UMSETZUNGEN VON DIOLEN UND CYCLISCHEN ÄETHERN. VI

Pinakolinumlagerung bei 1,3-Diolen. Über die intramolekulare Dehydratation von Butandiol-1,3.

M. Bartók und B. Kozma

Im Laufe des Studiums chemischen Umwandlungen von Diolen und Ringäthern tauchte das Problem auf, ob die Pinakolinumlagerung auf 1,3-Diole erstreckt werden kann. Vorliegende Arbeit befaßt sich mit der realen Möglichkeit der Problemstellung, im weiteren — durch die literarische und experimentale Untersuchung der Umwandlung einer einfachen Modellverbindung, des Butandiols-1,3 — wird bewiesen, daß die Pinakolinumlagerung nicht nur eine charakteristische Reaktion der 1,2-Diole darstellt, sondern daß sie auch auf 1,3-Diole erstreckt werden kann. Butandiol-1,3 setzt sich auf Cu—Al Katalysator zwischen 160—280 °С bei der Raumgeschwindigkeit von 0,1—0,5 h mit einer Ausbeute von ca 75% in Methyläthylketon und mit einer Ausbeute von ca 10% in Butyraldehyd um.

Литература

- [1] Fittig, R.: Ann. **114**, 56 (1860).
- [2] Butleov, A. M.: Ann. **174**, 127 (1874).
- [3] Бутлеров, А. М.: Ж. Р. Ф. Х. О. **6**, 158 (1874).
- [4] Tiffeneau, M., J. Levy, M. P. Weill, R. Pernot, M. A. Orekhoff, M. Roger, J. Sfras, M. Dvoletzka—Gombinska, P. Jullien, A. Tabart: Bull. Soc. chim. France **1931**, 1595—1852.
- [5] Hückel, W.: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. I. Leipzig, 1961.
- [6] Темникова, Т. И.: Курс теоретических основ органической химии. Ленинград, 1959.
- [7] Collins, C. J.: Quart. Rev. **14**, 357 (1960).
- [8] Barbot, A.: Bull. Soc. chim. France **1935**, 1438.
- [9] Barbot, A.: Ann. Chim. **11**, 599 (1939).
- [10] Mathieu, J., A. Allais: Cahiers de synthèse organique Vol. VI. Paris, 1960.
- [11] Copenhaver, J., M. Bigelow: Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry (Reinhold, N. Y., 1949), p. 1—31.
- [12] Curme, G. O., F. Johnston: Glycols. ACS. Monograph. Ser. No. 114. (Reinhold, N. Y., 1952).
- [13] Вацулик, П.: Химия мономеров. I. Москва, 1960.
- [14] Emmett, P. H.: Catalysis. Vol. VII. (Reinhold, N. Y., 1960).

- [15] Герм. пат. 261642 (1911); Ц. 1913, II, 324.
 [16] *Kyriakides, L. P.*: J. Amer. Chem. Soc. 36, 980 (1914).
 [17] *Остромисленский, И. И.*: Ж. Р. Ф. Х. О. 47, 1947 (1915).
 [18] Англ. пат. 315595 (1928); Ц. 1930, I, 2161.
 [19] Англ. пат. 291748 (1928); Ц. 1930, I, 1409.
 [20] Франц. пат. 659314 (1928); Ц. 1930, I, 1049.
 [21] Англ. пат. 317500 (1929); Ц. 1930, I, 1049.
 [22] Англ. пат. 342411 (1929); Ц. 1931, I, 2932.
 [23] Англ. пат. 329396 (1929); Ц. 1930, II, 1280.
 [24] Франц. пат. 682539 (1929); Ц. 1930, II, 1280.
 [25] Франц. пат. 698426 (1930); Ц. 1931, I, 2932.
 [26] Франц. пат. 696706 (1930); Ц. 1931, I, 2112.
 [27] Пат. США 1841055 (1932); К. А. 26, 1615 (1932).
 [28] Пат. США 1923569 (1933); К. А. 27, 5082 (1933).
 [29] Герм. пат. 610371 (1935); К. А. 29, 6244 (1935).
 [30] *Широв, Е. А.*: Жур. приклад. хим. 8, 93 (1935).
 [31] *Beati, E., G. Mattei*: Ann. chim. appl. 30, 21 (1940).
 [32] Пат. США 2386324 (1945); К. А. 40, 1167 (1946).
 [33] Пат. США 2371530 (1945); К. А. 39, 3552 (1945).
 [34] Пат. США 2371634 (1945); К. А. 39, 5120 (1945).
 [35] Пат. США 2399049 (1946); К. А. 40, 4076 (1946).
 [36] Франц. пат. 942088 (1941); К. А. 45, 632 (1951).
 [37] *Waldmann, H., F. Petru*: Chem. Ber. 83, 290 (1950).
 [38] Герм. пат. 868152 (1953); К. А. 48, 2081 (1954).
 [39] *Quattlebaum, W. M., W. J. Toussaint, J. T. Dunn*: J. Amer. Chem. Soc. 69, 597 (1947).
 [40] *Bauer, F.*: Monatsh. 25, 1 (1904).
 [41] *Kadieva, V.*: Monatsh. 25, 332 (1904).
 [42] *Bourne, A. N., R. V. V. Nicholls*: Canad. J. Res. (B) 26, 83 (1948).
 [43] Пат. США 2620357 (1952); К. А. 47, 8089 (1953).
 [44] Англ. пат. 320362 (1928); Ц. 1934, I, 1121.
 [45] *Юрьев, Ю. К., И. С. Леви*: Доклады Акад. Наук СССР. 78, 725 (1951).
 [46] *Юрьев, Ю. К., И. С. Леви*: Жур. общей хим. 23, 2047 (1953).
 [47] Англ. пат. 634089 (1950); К. А. 44, 6433 (1950).
 [48] *Флид, Р. М.*: Жур. приклад. хим. 29, 1580 (1956).
 [49] *Фрейдлин, Л. Х., М. Ф. Абидова, А. С. Султанов*: Извест. Акад. Наук СССР., отдел. хим. наук 1958, 498.
 [50] *Шуйкин, Н. И., Э. Ковач, И. Ф. Бельский, М. Барток*: Доклады Акад. Наук СССР. 136, 1120 (1961).
 [51] Герм. пат. 699945 (1940); К. А. 35, 6977 (1941).
 [52] Пат. США 2807629 (1957); К. А. 52, 3873 (1958).
 [53] *Иванский, В. И., Б. Н. Долгов*: Кинетика и катализ 4, 165 (1963).
 [54] Пат. США 2799708 (1957); К. А. 52, 2081 (1958).
 [55] *Sabatier, P., M. Mirat*: Ann. Chim. (Paris) 4, 253 (1915).
 [56] *Султанов, А. С., М. Ф. Абидова, В. А. Масленникова*: Жур. общей хим. 28, 787 (1958).
 [57] *Tiffeneau, M.*: Helv. 21, 404-31 (1938).
 [58] *Данилов, С. Н.*: Реакции и методы исследования органических соединений 4, 159-319 (1956).
 [59] *Matida, S.*: J. Chem. Soc. Japan 62, 293 (1941).
 [60] *Emerson, W. S.*: J. Amer. Chem. Soc. 69, 1212 (1947).
 [61] *Фрейдлин, Л. Х., Б. З. Шарф*: Извест. Акад. Наук СССР., отдел. хим. наук 1962, 698.
 [62] *Фаворская, Т. И., О. В. Сергиевская, Н. П. Рыжова*: Жур. общей хим. 27, 937 (1957).
 [63] *Фаворская, Т. И., О. В. Сергиевская*: Жур. общей хим. 25, 1509 (1955).
 [64] *Фаворская, Т. И., Н. П. Рыжова*: Жур. общей хим. 26, 423 (1956).
 [65] *Фрейдлин, Л. Х., Б. З. Шарф*: Извест. Акад. Наук СССР., отдел. хим. наук 1960, 1700.