

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИОЛОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ. IX

Реакция двупервичных 1,3-диолов с ацетилхлоридом

М. БАРТОК, Б. КОЗМА и А. Ш. ГИЛДЭ

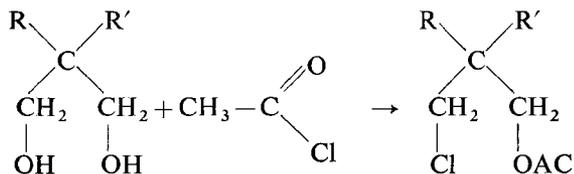
Кафедра органической химии Университета имени Йожефа Аттилы, г. Сегед

(Поступило в редакцию 1-го мая, 1964 г.)

В настоящей работе изучаются реакции пропандиола-1,3, 2-метил-, 2-этил-, 2-н. пропил-, 2-и. пропил-, 2-н. бутил-, 2-т. бутил-, 2-ц. гексил-, 2-фенил-, 2-бензил-, 2,2-диметил-, 2,2-диэтил-, 2-метил-2-н. пропил- и 2-этил-2-н. бутилпропандиола-1,3 под воздействием ацетилхлорида. Превращения приводят к соответствующим 1,3-хлороацетатам с выходом 60—80%. Имея в виду простоту метода и хороший выход, эти реакции могут быть употреблены для выгодного производства производных 2-моно- и 2,2-двузамещенных пропана. В результате работы над синтезом описывается простой метод производства а также структура и физические константы двенадцати до сих пор в литературе неописанных соединений.

Изучая химические реакции диолов мы изучаем их превращения с ацилгалоидами, в результате которого и ацильная группа и анион галоида вступают в молекулу диола. В ведении одной из наших предыдущих работ мы обсудили обзор, значение для препаративной и теоретической органической химии реакций диолов под действием ацетилхлорида [1]. В литературе мало работ найдено о таком типе превращений диолов.

Настоящая работа занимается результатами препаративного осуществления превращения следующего типа:



где R R': CH₃ H, C₂H₅ H, н. C₃H₇ H, и. C₃H₇ H, н. C₄H₉ H,
т. C₄H₉ H, C₆H₁₁ H, C₆H₅ H, C₇H₇ H, CH₃ CH₃
C₂H₅ C₂H₅, CH₃ н. C₃H₇, C₂H₅ н. C₄H₉.

Выводы предыдущей работы [1] стоят и для механизма этих превращений. Экспериментальное оправдывание этих ожидается путем изучения соединений асимметрической структуры.

2-монозамещенные производные пропандиола-1,3 были приготовлены исходя из диэтилового эфира малоновой кислоты. Под действием алкилгаллоидов из диэтилового эфира малоновой кислоты алкилзамещенные малоновые эфиры были получены с хорошим выходом (~80%). Диэтиловый эфир фенилмалоновой кислоты был получен из этилового эфира фенилуксусной кислоты путем конденсации диэтиловым эфиром шавелевой кислоты, методом уже ранее описанным [2]. Реакцией малоновых эфиров гидридом лития алюминия соответствующие диолы [3] были приготовлены. Гидрирование может быть осуществлено соответственно *Адкинс* и *Билика* [4] просто и хорошим выходом (80%) в автоклаве гидрированием на меднохромовом катализаторе.

Реакция моно- и двузамещенных производных пропандиола-1,3 под действием хлористого ацетила была изучена методом описанным *Богерт* и *Слокум* [5] в запаянной трубке. Реакция может быть осуществлена и без давления [6]. При диолов с меньшим молекулярным весом влияние давления на направления реакции и на выход совсем незначительно. А в случае диолов с большим молекулярным весом давление увеличивает выход хлороацетата. Давление ускоряет реакцию $\text{OH} \rightarrow \text{Cl}$ таким образом что увеличивается концентрация HCl . Скорость реакции уменьшается с повышением молекулярного веса. Сама собой разумеется, применение давления не вредно и у диолов с меньшим молекулярным весом, но в этом случае выход хлороацетата может быть около 80 процентов и без давления. Настоящая работа не пытается установить оптимальные параметры реакции оформления хлороацетата. В этом смысле данные о выходе в Таблице V не окончательные так как только одно исследование было осуществлено с одним диолом в приблизительно аналогичных условиях.

Таким рядом экспериментов мы хотели доказать что у двупервичных 1,3-диолов реакция хлороацетилирования имеет место и в то же время простой и дешевый синтез нескольких исходных веществ, применяемых в медицинской индустрии осуществлен (выход 60—80%). В будущее мы намерены изучать химические превращения хлороацетатов.

Полученные продукты были проанализированы методом газожидкостной хроматографии. Из этих результатов и из микроанализа видно что при реакциях диолмоноацетат получается. Появление последнего находится в соответствии с нашим представлением о механизме процесса хлороацетилирования [1].

В данной работе даются в таблицах литературные данные о приготовлении и физических константах соответствующих малоновых эфиров, 1,3-диолов, 1-хлор-2,2-диметил-3-ацетоксипропана (Таблица I) и также приведены экспериментальные данные настоящей работы (Таблицы II, III и IV).

Экспериментальная часть

Алкильные- и арильные малоновые эфиры готовились по методам описанным в литературе из диэтилового эфира малоновой кислоты. Диметилсульфат [29], бромистый н. пропил [30], бромистый этил [30], хлористый н. пропил [30], бромистый н. бутил [30], хлористый т. бутил, [15], бромистый

Таблица I

Данные в литературе о приготовлении и физических константах эфиров малоновой кислоты, 1,3-диолов и 1,3-хлористых ацетатов описанных в экспериментальной части

№	Название	Выход %	Температура кипения С° (рт. мм.)	d г/см ³	n _D (t °C)	Литература
1.	диэтиловый эфир метилмалоновой кислоты		74 (3) 196 (773)	1,0131 ₂₅ ²⁵ 1,0225 ₄ ²⁰	1,4126 (20)	7 8
2.	диэтиловый эфир этилмалоновой кислоты	62	98 (12) 109 (24)	1,005 ₄ ²⁰ 1,0047 ₄ ²⁰	1,4171 (20) 1,4166 (20)	9 8
3.	диэтиловый эфир н. пропилмалоновой кислоты		222 (760) 221,5 (767)	0,9914 ²⁰ 0,9873 ₄ ²⁰	1,4197 (20)	10 8
4.	диэтиловый эфир и. пропилмалоновой кислоты	29	103—7 (15) 110—12 (20)	0,9850 ₂₅ ²⁵	1,4190 (25)	11,7 12
5.	диэтиловый эфир н. бутилмалоновой кислоты	91	132 (17) 127 (23)	0,9764 ₄ ²⁰	1,4218 (25) 1,4229 (20)	13 14
6.	диэтиловый эфир т. бутилмалоновой кислоты		110 (17)	0,9828 ₄ ^{28,5}	1,4200 (28,5)	15
7.	диэтиловый эфир ц. гексилмалоновой кислоты	44	122—3 (4) 95—8 (1)	1,0228 ₄ ²⁵	1,4478 (25) 1,4550 (25)	16 4
8.	диэтиловый эфир фенолмалоновой кислоты	85	155—160 (18) 142 (22)	1,0950 ₄ ²⁰ 1,0959 ₄ ²⁰	1,4977 (20) 1,4913 (20)	2,17 14
9.	диэтиловый эфир бензилмалоновой кислоты		163 (14) 176 (21)	1,0750 ₄ ²⁰ 1,0749 ₄ ²⁰	1,4872 (20) 1,4871 (20)	18 14
10.	2-метилпропандиол-1,3	~80	83,5—4 (3) 123,5 (20)		1,4430 (25)	4 19
11.	2-этилпропандиол-1,3	71 ~80	124—7 (16) 83—6 (1—2)	0,9970 ²⁰	1,4480 (20)	3 4

Таблица I

№	Название	Выход %	Температура кипения °С (рт. мм.)	d г/см ³	n _D (t °С)	Литература
12.	2-пропилпропандиол-1,3	~80	96—8 (3)	0,9636 ²⁵	1,4480 (25)	4
13.	2-и. пропилпропандиол-1,3	65—70	130—5 (18)			20
14.	2-н. бутилпропандиол-1,3	~80	98—100 (2)	0,9461 ²⁵	1,4492 (25)	4
15.	2-т. бутилпропандиол-1,3		т. п. 59—61			21
16.	2-ц. гексилпропандиол-1,3					
17.	2-фенилпропандиол-1,3	50—56	130—2 (5) 136—7 (2) т. п. 48,5—49	1,1161 ²⁰	1,5863 (20) 1,5348 (25)	22 4,23
18.	2-бензилпропандиол-1,3	~80	155—6 (3) т. п. 68			4 24
19.	2,2-диметилпропандиол-1,3		т. п. 126—8 206 (760) т. п. 106			19,25 26
20.	2,2-диэтилпропандиол-1,3		110—3 (5) 240 (760) т. п. 60,5			27 26
21.	2-метил-2-пропилпропандиол-1,3		т. п. 62—3 234 (760) т. п. 56,6			27 26
22.	2-этил-2-бутилпропандиол-1,3		110 (2) 262 (760) т. п. 43,8		1,4587 (25)	4 26
23.	1-хлоро-2,2-диметил-3-ацетоксипропан	83	68 (10)		1,4325 (20)	28

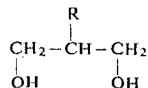
Таблица II

Физические константы R-замещенных диэтиловых эфиров малоновой кислоты

№	R	Выход %	Формула	Молекул- ярный вес	Т. кип. °C (рт. мм.)	d ₄ ²⁰ г/см ³	n _D ²⁰	MR		C%		H%	
								найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
1.	метил	75	C ₈ H ₁₄ O ₄	174,19	76-7 (4)	1,023	1,4126	42,42	42,45	55,28	55,16	7,98	8,10
2.	этил	76	C ₉ H ₁₆ O ₄	188,22	88-90 (10)	1,005	1,4172	47,12	47,07	57,56	57,43	8,51	8,57
3.	пропил	82	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202,24	114-16 (25)	0,989	1,4195	51,69	51,74	59,22	59,38	9,03	8,97
4.	н. пропил	83	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202,24	86-88 (4)	0,988	1,4196	51,80	51,74	59,26	59,38	9,02	8,97
5.	бутил	80	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	216,27	110-12 (4)	0,976	1,4230	56,43	56,35	61,25	61,08	9,36	9,32
6.	т. бутил	12	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	216,27	88-90 (8)	0,978	1,4232	56,32	56,35	60,86	61,08	9,24	9,32
7.	п. гексил	52	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	242,31	122-4 (4)	1,026	1,4497	63,44	63,38	64,45	64,44	9,28	9,15
8.	фенил	74	C ₁₃ H ₁₆ O ₄	236,26	134-6 (4)	1,096	1,4936	62,77	62,64	66,23	66,09	6,95	6,83
9.	бензил	70	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	250,28	140-2 (10)	1,075	1,4872	66,98	67,28	67,32	67,18	7,23	7,25

Таблица III

Физические константы 2-монозамещенных пропандиолов-1,3

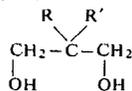


№	R	Выход %	Формула	Молекул- ярный вес	Т. кип. °C (рт. мм.)	d ₄ ²⁰ г/см ³	n _D ²⁰	MR		C%		H%	
								найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
1.	метил	73	C ₄ H ₁₀ O ₂	90,12	86-7 (4)	1,009	1,4450	23,76	23,72	53,18	53,30	11,22	11,18
2.	этил	68	C ₅ H ₁₂ O ₂	104,15	85-6 (2)	0,982	1,4482	28,41	28,34	57,54	57,66	11,68	11,62
3.	пропил	82	C ₆ H ₁₄ O ₂	118,17	100-2 (4)	0,960	1,4494	33,02	32,96	61,04	60,98	12,05	11,94
4.	н. пропил	75	C ₆ H ₁₄ O ₂	118,17	114-16 (6)	0,961	1,4495	33,00	32,96	61,06	60,98	12,08	11,94
5.	бутил	72	C ₇ H ₁₆ O ₂	132,20	148-50 (8)	0,950	1,4514	37,51	37,58	63,46	63,60	12,35	12,20
6.	т. бутил	76	C ₇ H ₁₆ O ₂	132,20	т. пл. 61	—	—	—	37,58	63,59	63,60	12,24	12,20
7.	п. гексил	81	C ₉ H ₁₈ O ₂	158,23	т. пл. 94	—	—	—	44,61	68,35	68,31	11,38	11,47
8.	фенил	56	C ₉ H ₁₂ O ₂	152,19	138-40 (1)	1,132	1,56	43,46	43,21	71,08	71,03	7,81	7,95
9.	бензил	64	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166,21	т. пл. 49 т. пл. 68	—	—	—	47,83	72,35	72,26	8,33	8,49

Таблица IV
Физические константы 1-хлор-2,2-R,R'-3-ацетоксипропанов

№	R	R'	Формула	Молекулярный вес	Т. кип. °С (рт. мм.)	d ₄ ²⁰ г/см ³	n _D ²⁰	MR		C%		H%		Cl%	
								найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
1.	H	H	C ₅ H ₉ ClO ₂	136,72	68—70 (20)	1,112	1,4327	31,90	31,81	44,02	43,97	6,61	6,64	25,84	25,96
2.	метил	H	C ₆ H ₁₁ ClO ₂	150,76	85—86 (22)	1,080	1,4329	36,28	36,43	47,92	47,85	7,32	7,36	23,41	23,54
3.	этил	H	C ₇ H ₁₃ ClO ₂	164,63	80—82 (6)	1,048	1,4338	40,91	41,05	51,24	51,07	8,02	8,02	21,42	21,53
4.	пропил	H	C ₈ H ₁₅ ClO ₂	178,66	87—88 (6)	1,038	1,4420	45,53	45,66	53,88	53,79	8,41	8,46	19,74	19,85
5.	и. пропиал	H	C ₈ H ₁₅ ClO ₂	178,66	110—2 (22)	1,033	1,4400	45,59	45,66	53,85	53,79	8,33	8,46	19,62	19,85
6.	бутил	H	C ₉ H ₁₇ ClO ₂	142,68	120—2 (22)	1,014	1,4406	50,14	50,28	56,28	56,10	8,93	8,89	18,15	18,40
7.	т. бутил	H	C ₉ H ₁₇ ClO ₂	192,68	116—7 (22)	1,016	1,4422	50,21	50,28	56,02	56,10	8,75	8,89	18,28	18,40
8.	и. гексил	H	C ₁₁ H ₁₉ ClO ₂	218,72	124—5 (3)	1,074	1,4744	57,26	57,32	60,64	60,41	8,83	8,75	16,41	16,18
9.	фенил	H	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₂	212,54	156—8 (18)	1,153	1,5180	55,85	55,92	62,36	62,12	6,24	6,16	16,34	16,68
10.	бензил	H	C ₁₂ H ₁₅ ClO ₂	226,56	160—2 (5)	1,129	1,5140	60,41	60,53	63,74	63,60	6,61	6,67	15,38	15,65
11.	метил	метил	C ₇ H ₁₃ ClO ₂	164,63	72—3 (9)	1,045	1,4335	40,98	41,05	51,27	51,07	7,90	8,00	21,35	21,53
12.	метил	пропил	C ₉ H ₁₇ ClO ₂	192,68	89—90 (8)	1,013	1,4403	50,16	50,28	56,38	56,10	8,76	8,89	18,28	18,40
13.	этил	этил	C ₉ H ₁₇ ClO ₂	192,68	96—8 (7)	1,023	1,4457	50,22	50,28	56,44	56,10	8,74	8,89	18,34	18,41
14.	этил	бутил	C ₁₁ H ₂₁ CO ₂	220,73	127—8 (15)	0,995	1,4483	59,45	59,52	59,76	59,85	9,65	9,59	15,83	16,06

Таблица V
Условия реакций 1,3-диолов с хлористым ацетилом



№	R	R'	Температура °С	Время реакции в часах	Выход %	№	R	R'	Температура °С	Время реакции в часах	Выход %
1.	метил	H	100	8	84	8.	фенил	H	160	24	64
2.	этил	H	100	8	79	9.	бензил	H	160	24	54
3.	пропил	H	110	10	74	10.	метил	метил	120	12	80
4.	и-пропил	H	110	10	82	11.	метил	пропил	140	20	80
5.	бутил	H	120	12	78	12.	этил	этил	140	20	82
6.	т-бутил	H	120	12	72	13.	этил	бутил	150	24	66
7.	и-гексил	H	140	14	70						

циклогексил и хлористый циклогексил [31], бромистый фенил [2] и хлористый бензил [32] были употреблены по методам описанным в литературе. Полученные малоновые эфиры были очищены на колонке ректификации наполненной стеклянными спиральями (15 теоретических тарелок) а потом степень чистоты проверена была газожидкостной хроматографией (колонна: термолит содержащий 20% силиконовое масло). Процентный выход полученных продуктов, главные физические константы и данные микроанализа приведены в Таблице II.

Получение 2-моноалкильных и арильных производных пропандиола-1,3. Названные диолы были приготовлены редукцией гидридом лития алюминия из соответствующих малоновых эфиров следующим методом. 500 мл абс. эфирный раствор 2М малонового эфира прибавляется по каплям к 2500 мл абс. эфирному раствору 2 М (76 г) гидрида лития алюминия в течение 2 часа при охлаждении льдом и перемешивании. После этого смесь перемешивается при комнатной температуре в течение часа. Продукт был охлажден при помощи смеси льда с солью и далее перемешивание продолжается. 1500 мл 20% соляной кислоты было прибавлено по каплям с целью разложения. После отделения органического продукта, водистая часть была экстрагирована эфиром в проточной системе в течение полутора-двух дней. После сушения соединенных эфирных частей прокаленным карбонатом натрия эфир перегоняли. Соответствующие диолы были получены после фракционной перегонки остаток при хорошем вакууме (1—5 рт. мм.) (Выход 60—80%). Процентный выход диолов, их главные физические константы и данные микроанализа приведены в Таблице III. Инфракрасным спектром диолов занимался Шлейер [33].

2,2-диалкилзамещенные производные пропандиола-1,3 были получены от Chemische Werke Hüls за что мы выражаем благодарность. Самые важные физические константы названных диолов приведены в Таблице I.

Реакция 2-моно- и 2,2-двузамещенных производных пропандиола-1,3 с ацетилхлоридом. Превращения были изучены в запаянной трубке. В запаянной трубке около 100 мл объема, 30—40 г диола был замещен, охлажден вместе с трубкой смесью ацетона и сухого льда до -50°C и при охлаждении ацетилхлорид (температура -70°C) был прибавлен в известном количестве через раструбочное отверстие запаянной трубки. В охлажденной состоянии сосуд был закрыт, стоял сперва в ледяной воде а потом при комнатной температуре через 2—3 часа. В зависимости от молекулярной веси исходного диола вещество положили в печьку при различных температурах в течение разного времени (Таблица V).

После нагревания в печике через нужное время сосуд был осторожно открыт и сырой продукт помещен на 50—60 г льда. После отделения органической части водистая часть была экстрагирована дважды 20—20 мл эфиром. Соединенные органические фазы промывали раствором карбоната натрия, сушили прокаленным карбонатом натрия а потом перегоняли в фракционирующей колонке дополненной стеклянной спиралью. Выход: 60—80%. Чистота полученных продуктов проверялась газожидкостной хроматографией (колонна: 20% силиконовое масло — термолит). Главные физические константы и данные микроанализа полученных хлороацетатов описываются в Таблице IV.

В целом ходе работы Willy Giede GCHF 18/2 газхроматограф был употреблен.

Литература

- [1] Барток, М., Б. Козма, Й. Анйок: Извест. Акад. Наук СССР., отдел. хим. наук 1964, 2192.
- [2] Levene, P. A., G. M. Meyer: Org. Synt. Coll. Vol. II, 288 (1946).
- [3] Searles, S., R. G. Nickerson, W. K. Witsiepe: J. Org. Chem. 24, 1839 (1959).
- [4] Adkins, H., H. R. Billica: J. Amer. Chem. Soc. 70, 3121 (1948).
- [5] Bogert, M. T., E. M. Slocum: J. Amer. Chem. Soc. 46, 766 (1924).
- [6] Meltzer R. I., J. A. King: J. Amer. Chem. Soc. 75, 1355 (1953).
- [7] Купрянов, А. И., Л. П. Яковлева, Ю. С. Розим: Ж. О. Х. 22, 302 (1952).
- [8] Vogel, A. I.: J. Chem. Soc. 1948, 643.
- [9] Hurd, C. D., R. N. Jones, F. H. Blunck: J. Amer. Chem. 57, 2034 (1935).
- [10] Treibs, W., H. Ortmann: Ber. 91, 297 (1958).
- [11] Swamer, F. W., C. R. Hauser: J. Amer. Chem. Soc. 72, 1352 (1950).
- [12] Англ. Пат. 798,563 (1958); К. А. 53, 2096 f (1959).
- [13] Floyd, D. E., S. E. Miller: J. Amer. Chem. Soc. 69, 2354 (1947).
- [14] French, C. M., V. C. Trew: Trans. Farad. Soc. 47, 365 (1951).
- [15] Gryszkiewicz—Trochimowski E., O. Gryszkiewicz—Trochimowski: Bull. Soc. Chim. France 1951, 269.
- [16] Hiers, G. S., R. Adams: J. Amer. Chem. Soc. 48, 2390 (1926).
- [17] Scheibler, H., E. Marhenkel, D. Bassanoff: Ber. 58, 1203 (1925).
- [18] Vogel, I.: J. Chem. Soc. 1928, 1019.
- [19] Rabjohn, N., T. R. Hopkins, R. C. Nagler: J. Amer. Chem. Soc. 74, 3215 (1952).
- [20] Яп. Пат. 8516 (1958); К. А. 54, 5477 f (1960).
- [21] Англ. Пат. 802,978 (1958); К. А. 53, 9145 d (1959).
- [22] Лосев, И. П., О. В. Смирнова: Ж. О. Х. 28, 991 (1958).
- [23] Beard, C., A. Burger: J. Org. Chem. 27, 1647 (1962).
- [24] Colonge, J., H. Robert: Bull. Soc. Chim. France 1960, 736.
- [25] Joshi, V. S., B. V. Bhide: J. Indian Chem. Soc. 37, 461 (1960).
- [26] Chemische Werke Hüls, Marl. FRD.
- [27] Yale, H. L., E. J. Pribyl, W. Braker, J. Bernstein, W. A. Lott: J. Amer. Chem. Soc. 72, 3716 (1950).
- [28] Rose, J. B.: J. Chem. Soc. 1956, 542.
- [29] Owen, M. D., G. R. Ramage, J. L. Simonsen: J. Chem. Soc. 1938, 1213.
- [30] Adams, R., R. M. Kamm: Org. Synt. Coll. Vol. I, 250 (1941).
- [31] Hope, E., W. H. Perkin: J. Chem. Soc. 1909, 1363.
- [32] Marvel, C. S.: Org. Synt. 21, 99 (1941).
- [33] Rague Schleyer, P.: J. Amer. Chem. Soc. 83, 1368 (1961).

STUDY OF DIOLS AND CYCLIC ETHERS. IX

The Reaction of Diprimary 1,3-Diols with Acetylchlorid

M. Bartók, B. Kozma and A. S. Gilde

The paper deals with the reaction of propanediol-1,3, 2-methyl-, 2-ethyl-, 2-n-propyl-, 2-i-propyl-, 2-n-butyl-, 2-t-butyl-, 2-c-hexyl-, 2-phenyl-, 2-benzyl-, 2,2-dimethyl-, 2,2-diethyl-, 2-methyl-2-n-propyl- and 2-ethyl-2-n-butylpropanediol-1,3 on the effect of acetylchloride. The transformations result with a yield of 60–80 per cent in the formation of corresponding 1,3-chloroacetates. Regarding the simple method and the very good yield, the reactions can be used for abundant production derivatives of 2-mono- and 2,2-disubstituted propandiol-1,3. As a result of the work on synthesis, a simple method of preparation, structure and main physical constants of 12, so far in the literature un-described compounds are given.