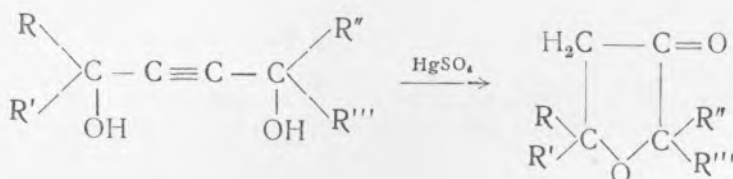


Ю. К. ЮРЬЕВ, И. К. КОРОБИЦЫНА и Е. К. БРИГЕ

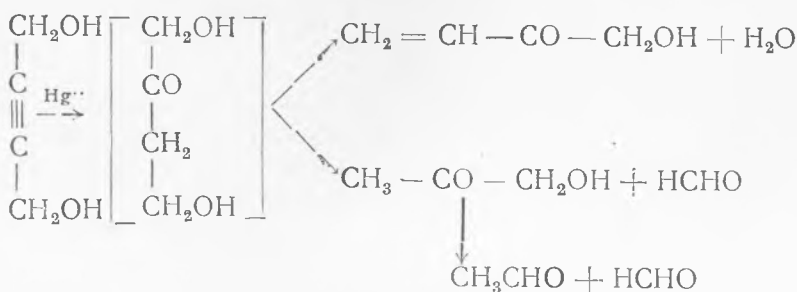
ГИДРАТАЦИЯ 2-БУТИН-1,4-ДИОЛА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 13 VIII 1948)

G. Dupont ⁽¹⁾ в 1913 г. сделал попытку получить β-кетотетрагидрофуран (β-фуранидон) изомеризацией 2-бутин-1,4-диола, но применявшиеся им катализаторы (сернокислая ртуть, сернокислая ртуть с серной кислотой, сулема, окись алюминия) вызывали лишь осмоление. Двухвалентные и двухвалентные ацетиленовые гликоли под влиянием сернокислой ртути в водных растворах легко и с хорошими выходами претерпевали одновременную гидратацию и дегидратацию с образованием α, α, α', α'-тетраалкил- и, соответственно, α, α'-диалкил-β-кетотетрагидрофуранов:



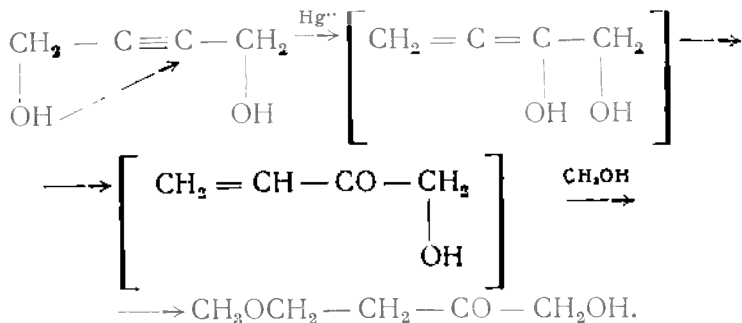
В 1944 г. N. Lozach ⁽²⁾, а в 1946 г. А. Johnson ⁽³⁾ проводили гидратацию 2-бутин-1,4-диола с помощью раствора сернокислой ртути в серной кислоте, но получить β-фуранидон им также не удалось. Из продукта реакции Johnson выделил формальдегид, ацетальдегид, ацетол и ничтожные количества 3-бутен-1-ол-2-она, идентифицированного в виде его 2,4-динитрофенилгидразона:



Промежуточно образующийся бутан-1,4-диол-2-он дает, с одной стороны, 3-бутен-1-ол-2-он (в результате отщепления воды) и, с другой, — ацетол (в результате отщепления формальдегида), который распадается на ацетальдегид и формальдегид.

В настоящей работе при попытках гидратации 2-бутин-1,4-диола сернокислой ртутью в воде, раствором сернокислой ртути в серной

кислоте, раствором серной кислоты различных концентраций, а также сернокислой ртути в ацетоне, также имело место лишь осмоление. Гидратация же в метиловом спирте, как в присутствии сернокислой ртути, так и в присутствии раствора сернокислой ртути в серной кислоте, привела к 4-метокси-бутан-1-ол-2-ону, образование которого можно представить следующей схемой:



Под влиянием сернокислой ртути одна из гидроксильных групп 2-бутин-1,4-диола перемещается в β -положение; промежуточно образующийся диол алленового типа перегруппировывается в α, β -непредельный кетоспирт-3-бутен-1-ол-2-он, который стабилизируется присоединением метанола и образует 4-метоксибутан-1-ол-2-он. Последняя стадия процесса протекает вполне подобно реакции гидратации диалкилвинилэтинилкарбинолов в спиртовых растворах под влиянием сернокислой ртути, описанной И. Н. Назаровым и В. И. Романовым⁽⁴⁾, где образуются продукты присоединения спирта к дивинил-кетонам, причем алкоксильная группа вступает в β -положение к карбонильной группе.

Экспериментальная часть. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещалось 2 г сернокислой ртути и 32 г метилового спирта. Из капельной воронки, при комнатной температуре, прибавлялся раствор 43 г 2-бутин-1,4-диола (т. кип. 138° (12 мм); т. пл. 58°) в 32 г метилового спирта. По мере разогревания колба охлаждалась ледяной водой. После прибавления всего раствора реакционная смесь перемешивалась 8 час., причем в течение первых 4 час. прибавлялось еще 4 г сернокислой ртути (в два приема по 2 г). Реакционная смесь нейтрализовалась насыщенным раствором соды, отфильтровывалась и высушивалась безводным сульфатом натрия.

После отгонки метилового спирта и двукратной перегонки остатка были получены следующие фракции: I—22—45° (35 мм) 3,5 г; II—92—93° (12 мм) 22 г; III—94—125° (12 мм) 4 г.

Фракция II представляла собой индивидуальное вещество, которое после новой перегонки обладало следующими константами: т. кип. 86,5—87,5° (9 мм); $d_4^{20} = 1,095$; $n_D^{20} = 1,4395$. $MR_D = 28,47$; $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ вычислено $MR_D = 28,37$. Выход 37% от теоретического.

Аналогичные результаты были получены при применении раствора сернокислой ртути (5 г) в 27% серной кислоте (150 г).

5,500 мг вещества: 8,370 мг CO_2 ; 3,295 мг H_2O
 5,217 мг вещества: 9,725 мг CO_2 ; 3,900 мг H_2O
 Найдено %: С 50,73, 50,84; Н 8,19, 8,37
 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$. Вычислено %: С 50,84; Н 8,47.

Полученное вещество двойной связи не содержало (отрицательный результат при определении иодного числа по методу Маргошеса⁽⁵⁾).

Определение числа метоксильных групп по методу Цейзеля

14,704 мг вещества: 3,879 мл 0,02 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Найдено %: OCH_3 27,30
 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$. Вычислено %: OCH_3 26,27

Определение числа гидроксильных групп по методу
Чугаева - Церевитинова

1,9175 г вещества: 550 мл CH_4 (23°, 762,5 мм)
Найдено %: OH 20,15
 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$. Вычислено %: OH 19,76.

Наличие карбонильной группы установлено получением 2,4-динитрофенилгидразона: 2,7 г 2,4-динитрофенилгидразина растворялись в кипящей ледяной уксусной кислоте и смешивались с горячим раствором 1 г исследуемого вещества в уксусной кислоте. Выделившиеся кристаллы 2,4-динитрофенилгидразона 4-метоксибутан-1-ол-2-она плавиль (после перекристаллизации из спирта) при 227—229° (с разложением).

4,890 мг вещества: 0,829 мл N_2 (24°, 742 мм)
3,460 мг вещества: 0,586 мл N_2 (24°, 742 мм)
Найдено %: N 19,03, 19,01
 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$. Вычислено %: N 18,86.

Константы полученного вещества, данные элементарного анализа и определения числа метоксильных и гидроксильных групп, а также образование 2,4-динитрофенилгидразона с убедительностью показывают, что оно представляло собой 4-метоксибутан-1-ол-2-он.

4-метоксибутан-1-ол-2-он в литературе не описан.

Выводы. При гидратации 2-бутин-1,4-диола в метаноле в присутствии сернокислой ртути получается 4-метоксибутан-1-ол-2-он с выходом в 37 % от теоретического.

Лаборатория органической химии
им. акад. Н. Д. Зелинского
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 VIII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹G. Dupont, Ann. Chim., 30 (8), 485 (1913). ²N. Lozsch, Bul. Soc. Chim., 11, 514 (1944). ³A. W. Johnson, J. Chem. Soc., 1009 (1946). ⁴И. Н. Назаров и В. И. Романов, Изв. АН СССР, ОХН, 3, 454 (1940). ⁵Методы испытания нефтепродуктов, ОСТ 150, 1946.