

Академик В. М. РОДИОНОВ и Е. Ф. ПОЛУНИНА

НОВЫЙ СИНТЕЗ γ -ДИКЕТОНОВ

ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТОНИЛАЦЕТОНА

Получение γ -дикетонатов представляет большой интерес, так как эти вещества являются исходным материалом для синтеза гетероциклических соединений, производных фурана, пиррола и тиофена.

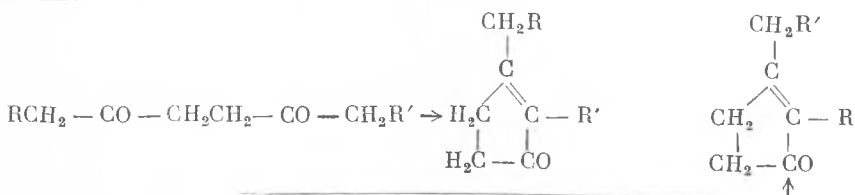
Наиболее простым способом приготовления первого представителя этого класса соединений, ацетонилацетона, был метод конденсации 2 мол. ацетоуксусного эфира с последующим гидролизом получающегося при этой реакции диацетилянтарного эфира (1).

Попытки синтеза γ -дикетонатов при помощи конденсации ацетоуксусного эфира с α -галогидокетонами оказались неудачными. Впервые эту реакцию пытался провести немецкий исследователь Вельтнер (2); он проводил взаимодействие между хлор-(бром)-ацетоном и ацетоуксусным эфиром. Полученный им продукт конденсации не представлял собой чистого вещества, и все попытки его гидролиза не привели к цели. Главная масса осмолялась и выделенное из смолы более или менее чистое вещество не могло быть приготовлено в аналитически чистом виде из-за крайне малого выхода.

На основании этой работы было выведено заключение, что реакция конденсации галогидокетонатов с ацетоуксусным эфиром не проходит гладко и не имеет препаративного значения.

Однако нашим соотечественникам, И. Осипову и Г. Коршуну (3), удалось с 35% выходом приготовить чистый ацетонилацетоуксусный эфир (т. кип. 145—146°/21 мм) конденсацией α -хлорацетона с ацетоуксусным эфиром. Русские авторы не занимались получением ацетонилацетона, а применяли полученный ими эфир для синтеза пиррольных производных.

В недавнее время Хундикер (4) использовал в своих работах по дикетонам исследования Осипова и Коршуна по конденсации хлорацетона с ацетоуксусным эфиром. Однако его старания приготовить γ -дикетонаты путем гидролиза эфиров в щелочном растворе на холоду не привели к цели. Вместо дикетонатов им были выделены производные циклопентенона. Выделяющийся дикетон претерпевал кольцевое замыкание



Мы проверили реакцию конденсации бромацетона с ацетоуксусным эфиром и получили ацетонилацетоуксусный эфир с 44% выходом с т. кип. 112—113°/10 мм. Для характеристики этого соединения были приготовлены его семикарбазон и фенилгидразон.

Для получения ацетонилацетона эфир был подвергнут кипячению с раствором поташа. Выделенный обычным путем ацетонилацетон очищался перегонкой. Выход около 66% от теории. Для характеристики его был синтезирован его диоксим, плавившийся при 136—137°.

Экспериментальная часть *

А. Конденсация ацетоуксусного эфира с бромацетоном. В колбе, соединенной с обратным холодильником и изолированной от влаги воздуха, готовят обычным способом натрий-ацетоуксусный эфир из 4,6 г металлического натрия, 60 г абсолютного спирта и 28,6 г свежеперегнанного ацетоуксусного эфира.

К охлажденному до комнатной температуры раствору приливают через капельную воронку небольшими порциями 27,2 г бромацетона. Происходит разогревание смеси и выделение светлого осадка. Температуру реакционной смеси поддерживают не выше 40°, для чего время от времени охлаждают колбу холодной водой.

После внесения всего бромацетона поддерживают температуру смеси около 40° в течение 1 часа, затем нагревают еще 1 час при 50—60°. Содержимое колбы при этом темнеет. По окончании нагревания спиртовой раствор отделяют от осадка бромистого натрия и спирт отгоняют при небольшом разрежении. Остаток представляет собой темную маслянистую жидкость. Выливают его в 20 мл воды и извлекают эфиром. Вытяжку сушат над сернистым натром. По удалении эфира перегоняют под уменьшенным давлением.

При 12 мм вначале отгоняют фракцию до 100°, состоящую, главным образом, из непрореагировавшего ацетоуксусного эфира, затем температура быстро поднимается до 110°, и вся остальная масса перегоняется при 112—115°. Выход ацетонилацетоуксусного эфира с т. кип. 112—115° 16,28 г, или 44% от теории.

Семикарбазон получают встряхиванием 0,2 г ацетонилацетоуксусного эфира с 3 мл 10% раствора солянокислого семикарбазона. Выделяющийся через несколько минут белый осадок перекристаллизовывают из 30% раствора спирта. Белые кристаллы с т. пл. 220—221°.

Б. Получение ацетонилацетона. Смесь 16,28 г ацетонилацетоуксусного эфира и 162,8 г 20% раствора поташа кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 часа. При этом почти весь ацетонилацетоуксусный эфир переходит в раствор. К охлажденному раствору прибавляют 25 г поташа и извлекают эфиром выделившийся из раствора ацетонилацетон. Эфирную вытяжку сушат над поташом. По отгонке эфира перегоняют ацетонилацетон при 150 мм давления. Выход вещества с т. кип. 137° 6,58 г, или 66% от теории.

Диоксим ацетонилацетона был получен нагреванием на водяной бане смеси 0,2 г ацетонилацетона, 0,3 г солянокислого гидроксил-амина и 0,35 г уксуснокислого натрия в 5 мл воды. Белые мелкие кристаллы с т. пл. 136—137°.

Поступило
30 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Knorr u. F. Haber, Ber., 27, 1151 (1894). ² Weltner, Ber., 17, 67 (1884).
³ И. Осипов и Г. Коршун, ЖРФХО, 35, 630 (1903); И. Осипов, Bull. Soc. Chim., (3), 3, 327 (1890). ⁴ H. Hunsdiecker, Chem. Abstr., 40, 3131 (1946); Ber., 75, 447 (1942).