

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА и Л. В. ЦЫМБАЛ

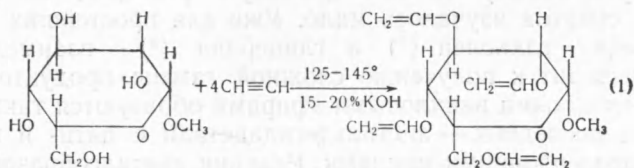
К ВОПРОСУ О СИНТЕЗЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ВЫСШИХ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**ТЕТРАВИНИЛОВЫЙ ЭФИР α -МЕТИЛГЛЮКОЗИДА***(Представлено академиком Б. А. Казанским 22 II 1954)*

В отличие от синтеза виниловых эфиров на основе одноатомных спиртов и ацетилен в присутствии едкого кали (1), представляющего к настоящему времени хорошо обследованную реакцию, винилирование многоатомных спиртов изучалось мало. Уже для простейших представителей этого ряда — гликолей (2) и глицерина (3) — взаимодействие с ацетиленом приводит к получению сложной гаммы продуктов. Наряду с полными и неполными виниловыми эфирами образуются также продукты циклизации последних — ацетальдегидацетали с пяти- и шестичленными кислородсодержащими циклами. Реакция ацеталеобразования, требующая обычно присутствия кислых катализаторов (4), может также ускоряться под влиянием нагревания (5). Так, если вести винилирование этиленгликоля при 180—190° и недостатке ацетилена, то основным продуктом реакции становится ацетальдегид-этиленгликольацеталь (6).

С переходом к спиртам с еще более высокой атомностью число возможных изомерных продуктов сильно возрастает, и поэтому сложность реакционных смесей увеличивается, а содержание в них виниловых эфиров падает на счет образования циклоацеталей. По этой причине В. В. Штишевский и Н. А. Оболенская (7) при обработке маннита ацетиленом в присутствии водной щелочи вместо его виниловых эфиров получили сложную смесь продуктов, из которой смогли выделить с выходом в 2—3% только одно вещество, являющееся, по их предположению, триацетальманнитом. Еще ранее указывалось (8), что при винилировании моноацетонглюкозы (содержащей 3 свободные гидроксильные группы) образуется смесь продуктов, в то время как содержащая одну свободную гидроксильную группу диацетонфруктоза дает индивидуальную 1-винил-2,3,4,5-диацетонфруктозу. Сравнительно недавно В. В. Штишевский, Н. А. Оболенская и Н. И. Никитин (9) пытались получить виниловые эфиры целлюлозы, обрабатывая ее ацетиленом в присутствии едкого кали в среде воды или бутанола. Полученным продуктам авторы (хотя и без достаточно убедительных доказательств) приписали строение трехмерных ацеталей, образовавшихся за счет межмолекулярного сшивания поперечными кислородными мостиками. На этом основании они опровергают более раннее исследование А. Е. Фаворского, В. И. Иванова и З. И. Кузнецовой (10), описавших в кратком сообщении получение смесей одно-, ди- и тривиниловых эфиров целлюлозы. Наконец, С. Н. Ушаков и С. И. Кириллова (11), изучая винилирование поливинилового спирта в водно-щелочных растворах, не смогли получить его виниловые эфиры, содержащие более 6 мол.% этерифицированных групп.

Таким образом методика, оправдавшаяся для одноатомных спиртов, не приводит к положительным результатам при винилировании многоатомных. С нашей точки зрения, для успешного винилирования этих веществ необходимо проводить реакцию в условиях, способствующих образованию полных виниловых эфиров. Такому «исчерпывающему» винилированию должны благоприятствовать: 1) проведение реакции в избытке ацетилен, облегчающем быстрый переход неполных эфиров в полные*; 2) работа при наиболее низких температурах, так как высокие температуры даже в условиях избытка ацетилен могут вызывать циклизацию этих промежуточно образующих неполных эфиров; 3) возможное сокращение длительности нагревания.

В настоящем кратком сообщении эти положения подтверждены экспериментально на примере α -метилглюкозида, представляющего собой отдаленную модель основного звена цепи целлюлозы. Для метилглюкозида с его 4 гидроксильными группами теоретически могут существовать 14 эфиров разных степеней замещения, а для неполных виниловых эфиров можно себе представить также образование бициклоацеталей. Мы показали, однако, что если обрабатывать метилглюкозид ацетиленом в условиях исчерпывающего винилирования, то в качестве единственного продукта реакции с выходом до 85% от теоретического образуется его полностью замещенный — тетравиниловый эфир.



Проводя винилирование суспензии метилглюкозида в диоксане, хорошо растворяющем ацетилен, мы получили возможность создавать в реакционной среде 3—4-кратный избыток ацетилен против теоретически необходимого. Точное соблюдение найденных нами условий реакции (см. уравнение (1)) позволяет получать чистый тетравиниловый эфир метилглюкозида, строение которого убедительно доказывает его количественным гидролизом, приводящим к образованию исходного α -метилглюкозида и 4 молекул ацетальдегида.

Виниловый эфир метилглюкозида гидролизуется также под влиянием водного солянокислого гидросиламина, но в этих условиях реакция идет не до конца.

Можно полагать, что предлагаемая нами методика винилирования оправдывается и на более сложных примерах и сможет привести к синтезу виниловых эфиров целлюлозы и других высших многоатомных спиртов.

В и н и л и р о в а н и е α - м е т и л г л ю к о з и д а. Для винилирования использовался дважды перекристаллизованный α -метил-*d*-глюкозид с т. пл. 164—166°⁽¹²⁾.

Опыт № 13. В автоклав емкостью 2,5 л было загружено 60 г α -метилглюкозида, 12 г КОН и 350 мл диоксана, воздух вытеснен ацетиленом и реакционная масса насыщена этим газом при комнатной температуре до прекращения поглощения**. Общее количество ацетилен в автоклаве составило 133 г или 16,8 г-мол. на 1 г-моль метил-

* Это означает, что при работе в автоклавах навеска спирта должна быть выбрана так, чтобы обеспечить необходимый избыток ацетилен, который должен быть полностью введен в автоклав до начала реакции. Винилирование с многократным введением ацетилен, как в случае одноатомных спиртов, исключается.

** Для этого ацетилен 4 раза вводился в автоклав из баллона (имеющего давление не ниже 14—15 атм.) с перемешиванием после каждой подачи в течение 10—15 мин.

глюкозида. Реакционная смесь нагревалась до 125—145° в течение 11 час. (см. табл. 1), после чего щелочь отделялась фильтрованием, а диоксан отгонялся. Вес остатка, полностью растворившегося в эфире (в то время как метилглюкозид в нем практически не растворяется), составил 85 г. Двухкратной фракционной перегонкой в вакууме было получено 78 г (или 84,8% от теории) кристаллизующегося в приемниках тетравинилового эфира метилглюкозида с т. кип. 138—140° при 3 мм. После дополнительной очистки обработкой металлическим натрием в растворе абсолютного эфира и повторной разгонкой этот эфир имел т. кип. 138—138,5° при 3 мм и представлял белые воскообразные кристаллы без запаха с т. пл. 43—45° и $[\alpha]_D^{20} + 146,3$ (в четыреххлористом углероде). Он обладает способностью длительно

Таблица 1

Винилирование α -метилглюкозида

№ опытов	Емкость автоклава в л		Взято				Продолжительность нагревания в час					Общая продолжительность нагревания в час.	Выход тетраэфира* в % к теории	Окраска продуктов реакции после первой разгонки
	α -метилглюкозида в г	Ацетилен в г-мол. на 1 г-мол. глюкозида	КОН в % к весу глюкозида	диоксана в мл	до 100—120°	до 125—135°	до 136—145°	до 146—165°	до 165—175°					
14**	0,15	6,5	2,6+2,0	20	30	—	3,0	2,0	—	—	—	5,0	—	—
1	0,15	5,0	6,8	10	20	7,5	—	—	—	—	—	7,5	—	—
2	0,15	4,0	10,0	10	20	—	—	4,5	4,0	—	—	8,5	50	Сине-зелен. ***
8	0,15	4,0	9,0	10	20	—	—	3,15	—	2,15	—	5,3	52	
9	0,15	4,0	10,6	15	20	—	4,0	5,0	—	—	—	9,0	68,5	
11	0,5	12,0	12,4	20	80	—	—	4,5	5,0	—	—	9,5	67,5	Слегка желтоватые
13	2,5	60,0	16,8	20	350	—	5,5	5,5	—	—	—	11,0	76,4	

* Выходы тетраэфира указаны, считая на основную фракцию после первой разгонки. В действительности из головных и хвостовых фракций могут быть получены еще дополнительные количества эфира (см. описание оп. № 13).

** Оп. № 14 проводился с повторным введением ацетилен. После первого введения ацетилен продолжительность нагревания составляла 1 час, после второго введения ацетилен 4,0 часа. В этом опыте, как и в опыте № 1, значительная часть метилглюкозида вернулась в неизменном виде.

*** Окраска вещества вызвана примесью побочных продуктов (см. ниже): тетраэфир и в этих опытах после соответствующей очистки имеет вид белых кристаллов.

сохраняться в виде переохлажденной жидкости. В этих условиях для него было найдено: $n_D^{20} 1,4820$; $d_4^{20} 1,1029$, MR найдено 77,11, $4 \overline{\text{C}}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6$, MR вычислено 77,26.

Найдено %: С 60,04; 59,81; Н 7,62; 7,75
 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Вычислено %: С 60,37; Н 7,45

В табл. 1 суммированы опыты по винилированию α -метилглюкозида в различных условиях. Продукты винилирования практически не образуются, если вести реакцию с повторным введением ацетилен (опыт № 14) или при температуре ниже 125° (опыт № 1). При температурах свыше 150° (опыты №№ 2 и 8) выход тетраэфира понижается за счет образования примеси окрашенных веществ. Из ряда одинаковых опытов было выделено около 1 г темносинего вещества неопредельного характера с резким запахом, имевшего т. кип. 133—135° при 3 мм, $n_D^{20} 1,4920$ и $d_4^{20} 1,1007$, возможно, представляющего собой комплекс тетраэфира с одной молекулой ацетилен:

Найдено %: С 62,49; 62,57; Н 7,38; 7,39
 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$. Вычислено %: С 63,59; Н 7,49

В опытах №№ 9, 11, 13 тетравиниловый эфир металглюкозида получен с достаточно высоким выходом.

Гидролиз тетравинилового эфира α -метилглюкозида. а) 5 г тетраэфира, помещенные в запаянную ампулу, содержащую 10 мл 3,5% водной HCl расплавлены погружением в теплую воду и при механическом встряхивании переведены в состояние тонкой суспензии. Встряхивание продолжалось еще 24 часа при комнатной температуре до почти полной гомогенизации раствора. Образовавшийся ацетальдегид непосредственно из ампулы отогнан в вакууме в хорошо охлажденную ловушку (вес 2,8 г). При титровании бисульфитным методом найдено AsH 2,6 г (вычислено 2,85 г). Остаток в ампуле после трехкратной экстракции серным эфиром нейтрализован влажной окисью серебра, отфильтрован и упарен в вакууме. Вес сырого α -метилглюкозида составил 2,9 г (теория 3,25 г). После повторной перекристаллизации из метанола имел т. пл. 166—166,5°.

б) Для количественного определения числа винильных группировок навеска эфира (0,2—0,3 г), взвешенная в 10 мл 3,5% водной HCl, встряхивалась в запаянной ампуле 6—8 час. при комнатной температуре вплоть до получения прозрачного раствора. Образовавшийся ацетальдегид определялся в гидролизате гидросиламиновым методом⁽¹³⁾ (но не бисульфитным, так как иод реагирует с образующимся α -метилглюкозидом).

Найдено AsH: 3,90; 3,94; 3,91 г-моль на 1 г-мол.
 $C_7H_{10}O_2(OCH = CH_2)_4$. Вычислено AsH: 4,0 г-мол. на 1 г-мол.

в) Гидролиз под действием водного раствора солянокислого гидросиламина⁽¹⁴⁾. Навески эфира вносились в конические колбочки на 50 мл, содержащие по 10 мл воды и 1 н раствора $NH_2OH \cdot HCl$. Реакционная смесь нагревалась до 30—40°, встряхивалась 15 мин. и оставлялась на 24 часа при периодическом встряхивании.

Найдено AsH: 3,76; 3,80 г-мол. на 1 г-мол. эфира.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 13, 1 (1943); М. В. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, 1952.
²М. Ф. Шостаковский, П. В. Тюпаев, Синтезы органических соединений, сборн. 2, Изд. АН СССР, 1952, стр. 39. ³М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, ЖОХ, 19, 1,50 (1949); Синтезы органических соединений, сборн. 1, Изд. АН СССР, 1950, стр. 144. ⁴М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ, 16, 937 (1946). ⁵Н. А. Герштейн, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 18, 451 (1948). ⁶М. Ф. Шостаковский, П. В. Тюпаев, Синтезы органических соединений, сборн. 2, Изд. АН СССР, 1952, стр. 85. ⁷В. В. Штишевский, Н. А. Оболенская, ЖОХ, 20, 671 (1950). ⁸Англ. патент 462 903 от 15 IV 1937; Zbl., 1937, II, 4102. ⁹В. В. Штишевский, Н. А. Оболенская, Н. И. Никитин, ЖПХ, 24, 1045 (1951). ¹⁰А. Е. Фаворский, В. И. Иванов, З. И. Кузнецова, ДАН, 32, 630 (1941). ¹¹С. Н. Ушаков, С. И. Кириллова, ЖПХ, 22, 1094 (1949). ¹²T. S. Patterson, J. Robertson, J. Chem. Soc., 1929, 300. ¹³Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 18, 1663 (1948). ¹⁴М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, ЖОХ, 17, 4129 (1947); М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Журн. аналит. хим., 6, 348 (1951).