

УДК 547.461'054.292.088.8)+ 54.298.1(088.8)

Цмур Ю.Ю., к.х.н., доц.

УМОВИ АЦИЛЮВАННЯ КЕТЕНОМ

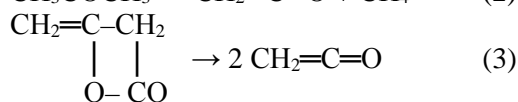
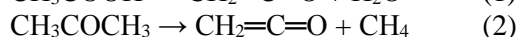
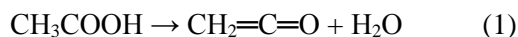
ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м.Ужгород, вул.Підгірна,46

Кетен широко використовують як ефективний ацилюючий реагент для ацилювання амінів, спиртів, карбонових кислот, карбонільних сполук здатних до енолізації, причому, в оптимальних умовах виходи продуктів ацилювання високі [1-3]. Розвиток хімії кетена та його похідних стимулювалось більше практично, ніж теоретично для виробництва розчинників (алкілацетатів, діалкілацетамідів), реагентів (ангідридів карбонових кислот, ізопропенілацетата), регуляторів розвитку рослин, пестицидів (диметилацетамід, піпериділацетамід, морфолінілацетамід) [1-12]. Кетен використовують в реакціях Гриняра [1, 13], Реформатського [14, 15, 16], Керрала-Каймела [17]. Ізопропенілацетат, який одержують реакцією кетена з ацетоном, служить зручним реагентом для ацилювання третинних спиртів здатних до дегідратації [1].



З точки зору лабораторного і промислового використання важливе значення має реакція кетена з карбоновими кислотами з утворення ангідридів. У великих масштабах оцтовий ангідрид одержують дією кетена на оцтову кислоту, який необхідний для виробництва ацетилцелюлози [1]. Кетен легко реагує у з іншими карбоновими кислотами з утворенням змішаних ангідридів, з яких далі шляхом диспропорціонування можна одержати прості ангідриди [18, 19]. Так, наприклад, при дії кетена на бензойну кислоту утворюється з кількісним виходом змішаний ангідрид, який при перегонці під вакуумом перетворюється в оцтовий і бензойний ангідриди. Цей метод використовують для одержання ангідридів вищих кислот жирного ряду [1]. При взаємодії кетена з мурашиною кислотою утворюється стійкий змішаний ангідрид, який реагує з амінами утворюючи

виключно формільні похідні [1]. Синтезовані речовини ацилюванням кетеном можуть знайти використання в органічному синтезі для одержання цінних і перспективних препаратів [17-21]. Кетен в промисловості одержують піролізом оцтової кислоти при 700°C, при наявності триетилфосфата (катализатор) (реакція 1) або в лабораторній практиці піролізом ацетона(2) (дикетена (3)) без катализатора при 700-800° [1].



Відомо [1], що кетен легко димеризується в дикетен (0° – +50°C) (зворотня реакція 3). Наші дослідження підтвердили (табл. 1), що при ацилюванні кетеном, наприклад, амінів в рідкій фазі (без розчинника і в бензолі 1:20) поряд з N-заміщеними ацетиламіду утворюються побічні продукти реакції дикетена з амінами N-амідиоцето-оцтової кислоти. Розроблені умови (табл. 1) і конструкція реактору (рис. 1) [4] синтезу речовин ацилюванням кетеном і його гомологами амінів, спиртів, карбонових кислот, при яких не утворюється дикетен. Доцільно проводити ацилювання кетеном і його гомологами в умовах, в яких не утворюється дикетен, в парогазовій фазі амінів, спиртів, карбонових кислот [2, 3, 4, 11, 12]. Для забезпечення оптимальних умов синтезу речовин ацилюванням кетеном і його гомологами в парогазовій фазі розроблена конструкція реактору (рис. 1), який являє собою реакційний об'єм з двома підводами для компонентів реакції, розпилювача паро- і газоподібних компонентів, сорочкою з теплоносієм, сифоном для виводу продуктів реакції.

Реактор (рис. 1): 1 – отвір вводу парів із випарника компонентів ацилювання; 2 – патрубки розпилювання парів амінів, спиртів, кислот; 3 – трубка підводу і розпилювання кетена і його гомологів; 4 – активний реакційний об'єм; 5 – реакційний об'єм; 6 – сифон відводу продукту-сирцю; 7 – отвір виводу через додатковий холодильник неконденсованих продуктів реакції; 8 – сорочка теплоносія; 9 – штуцер вводу теплоносія; 10 – штуцер виводу теплоносія; 11 – патрон для термометра (термопар).

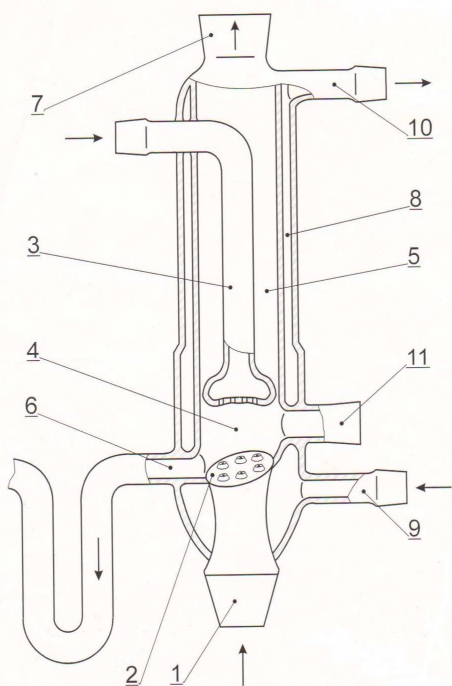


Рис. 1. Реактор.

Дослідження показали (табл. 1), що ацилювання кетеном і його гомологами в парогазовій фазі амінів, спиртів, карбонових кислот має ряд переваг: реакція проходить швидко і ступінь конверсії відповідних компонентів складає 60-98%; дякуючи безперервній подачі компонентів реакції і безперервного відбору продуктів реакції можна легко оформити технологічну схему безперервного виробництва відповідних продуктів реакції. В тих випадках коли взаємодія кетена і його гомологів з відповідними компонентами реакції екзотермчна, це дає можливість, при відповідному технологічному оформленні процесу видаляти з продуктів-сирцю легко

летючі компоненти, що значно спрощує очищення цільових продуктів [3].

Експериментальна частина

Кетен і метилкетен одержували піролізом відповідно ацетона і метилетилкетона у кетеновій лампі [2, 4, 12] інші вихідні компоненти реакції очищали ректифікацією [4].

Синтез N-піпериділацетаміду. Нижню частину 1 реактора (рис.1) з'єднують з випарником – тритубусовою колбою, в одному тубусовому отворі розміщують краплинну лійку для безперервної подачі піперидину ($T_{\text{кип}} 105-107^{\circ}\text{C}$), в інший отвір – термометр. Пари піперидину через розпилювач 2 надходять в активний реакційний об'єм 4, в який одночасно через розпилювач 3 подають кетен. За рахунок оптимального співвідношення компонентів реакції (піперидин : кетен = 1 моль : 1.2 моль) температура в активному реакційному об'ємі 4 досягає $165-170^{\circ}\text{C}$. Подачу регулювали за показниками реометра. Для стабілізації температурного режиму в сорочці 8 постійно циркулює (термостат) гліцерин з температурою $160-180^{\circ}\text{C}$. Проходить інтенсивний синтез N- піпериділацетаміду-сирцю, який відводять через сифон 6. Пари реакційної суміші через реакційний об'єм 5 поступають у верхню частину 7 реактора, що з'єднаний з холодильником, в якому проходить остаточне вловлювання парів компонентів реакції і відокремлення неконденсованих газів. Очищення N-піпериділацетаміду-сирцю (вихід 88-92%) проводили додаванням до 100 мл сирцю 3-3,5 г фосфорного ангідриду та кип'ятили 3-5 хвилин. Ректифікували (14 чгт). $T_{\text{кип}} 227-229^{\circ}\text{C}$. Знайдено: $n_D^{20} 1.4786$; $d_4^{20} 1.0016$; MRD 35.93; %N, 11.22. Вираховано: $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}$: MRD 36.27; %N, 11.02. N-піпериділацетамід – безбарвна рідина зі специфічним запахом, розчинна в органічних розчинниках і нерозчинна у воді.

Синтез N-морфолінацетаміду. Проводили аналогічно N-піпериділацетаміду. Пари морфоліну ($T_{\text{кип}} 128-130^{\circ}\text{C}$) і кетен подавали в активний реакційний об'єм 4 (морфолін : кетен = 1 моль : 1.2 моль), в якому підтримували $140-150^{\circ}\text{C}$ циркуляцією гліцерину (термостат $145-150^{\circ}\text{C}$) в сорочці 8 реактора. Очищення N-морфолінацетаміду-сирцю (вихід

86-90%) проводили так, як N-піпериділацетаміду. $T_{\text{кип}}$ 88-90°C / 1 мм рт.ст.; n_D^{20} 1.4310. Літературні дані [1]: $T_{\text{кип}}$ 89° С / 1мм рт.ст.; n_D^{20} 1.4337. N-морфолінацетамід – безбарвна рідина зі специфічним запахом, розчинна в органічних розчинниках і нерозчинна у воді.

Дослідження показали, що ацилювання кетеном морфоліну в рідкій фазі (без розчинника і в бензолі 1:20) поряд з N-морфолінацетамідом утворюється до 8% N-морфолінамідоцетооцтової кислоти з $T_{\text{пл}}$ 110-112°C (етанол) за рахунок ацилювання дикетеном (димеризація в цих же умовах кетену) морфоліну. Знайдено: %N, 9.18. Вираховано $C_8H_{13}NO_2$ %N, 9.03.

Синтез N,N-дигептілацетаміду. Проводили аналогічно синтезу N-піпериділацетаміду. Пари дигептіламіну і кетен подавали в активний реакційний об'єм 4 (дигептіламін : кетен = 1 моль : 1.2 моль), в якому підтримували 245-260°C циркуляцією (термостат) гліцерину в сорочці 8 реактора з температурою 250-265°C. Очистку N,N-дигептілацетаміду проводили так, як і N-піпериділацетаміду. $T_{\text{кип}}$ 244-246°C / 0.1 мм рт.ст. Знайдено: n_D^{20} 1.4539; d_4^{20} 0.8684; MRD 79.50; %N, 5.52. Вираховано $C_{16}H_{33}NO$: MRD 80.03; %N, 5.49. N,N-дигептілацетамід – масляниста безбарвна рідина зі специфічним запахом, розчинна в органічних розчинниках і нерозчинна у воді.

Дослідження показали, що ацилювання кетеном дигептіламіну в рідкій фазі (без

розчинника і в бензолі 1:20) поряд з N,N-дигептілацетамідом утворюється до 10% N,N-дигептіламідоцетооцтової кислоти ($T_{\text{кип}}$ 165-167°C / 0.1 мм рт.ст.) за рахунок ацилювання дикетеном (димеризація в цих умовах кетену) дигептіламіну.

Синтез н-бутилацетату. Проводили аналогічно синтезу N-піпериділацетаміду. Пари н-бутилового спирту ($T_{\text{кип}}$ 117-119°C) і кетену подавали в активний реакційний об'єм 4 (рис. 1) (н-бутиловий спирт : кетен = 1 моль : 1.2 моль), в якому підтримували температуру 130-138°C циркуляцією (термостат) гліцерину (135-145°C) в сорочці 8 реактора. Бутилацетат-сирець (90-94%) ректифікують – $T_{\text{кип}}$ 124-126°C; n_D^{20} 1.3960. Літературні дані [1]: $T_{\text{кип}}$ 123-125°C.

Синтез оцтового ангідриду. Проводили аналогічно синтезу N-піпериділацетаміду. Пари оцтової кислоти ($T_{\text{кип}}$ 117-119°C) і кетен подавали в активний реакційний об'єм 4 (рис. 1) (оцтова кислота : кетен = 1 моль : 1.2 моль), в якому підтримували температуру 140-145°C циркуляцією (термостат) гліцерину (145-155°C) в сорочці 8 реактора. Повторною ректифікацією оцтового ангідриду-сирцю (вихід 90-95%) ідентифікували: $T_{\text{кип}}$ 139-142°C; n_D^{20} 1.3910; d_4^{20} 1.0795. Літературні дані [1]: $T_{\text{кип}}$ 140°C (760 мм рт.ст.); n_D^{20} 1.3904.

Таблиця 1. Умови і результати синтезу речовин ацилюванням кетеном в реакторі Цмура

№ з/п	Хімічна формула і назва синтезованої речовини	Вихід, %	Температура активного реакційного об'єму, °C	Синтезована речовина	
				Температура кипіння °C	n_D^{20}
1	2	3	4	5	6
1	$CH_3-CO(CH_3)_2$ Диметилацетамід	90-98	170-175	165.5-166.5	1.4380
2	$CH_3-CO(C_2H_5)_2$ Діетилацетамід	88-94	180-190	185.5-187	1.4390
3	$CH_3-CO[CH(CH_3)_2]$ Діізопропілацетамід	86-90	195-210	195-198	1.4398
4	$CH_3-CO(CH_2CH=CH_2)_2$ Діалілацетамід	85-91	215-225	212-215	1.4715
5	$CH_3-CO(CH_2)_3-CH_3$ Дибутілацетамід	84-90	250-265	244-246	1.4465

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6
6	$\text{CH}_3\text{-CON}(\text{CH}_2)_6\text{-CH}_3$ Дигептилацетамід	82-85	245-260	242-265 / 0.1 мм рт.ст.	1.4538
7	$\text{CH}_3\text{-CON}[(\text{CH}_2)]_8\text{-CH}_3$ Дінонілацетамід	60-64	240-270	265-268 / 0.1 мм рт.ст.	1.4568
8	$\text{CH}_3\text{-CON}[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]$ N-метил-N-бензенілацетамід	75-82	240-270	244-248	$T_{\text{пл}} 101\text{-}102^\circ\text{C}$
9	$\text{CH}_3\text{-ON}[(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)]$ N-етил-N-бензенілацетамід	80-88	230-245	252-256	$T_{\text{пл}} 53\text{-}54^\circ\text{C}$
10	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3\text{-CON} \quad \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array}$ N-піпериділацетамід	88-92	165-170	227-229	1.4786
11	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3\text{-CON} \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array}$ N-морфолініллацетамід	85-90	140-150	88-90 / 1 мм рт.ст.	1.4310
12	$\text{CH}_3\text{-CO-OC}_4\text{H}_9$ Бутилацетат	90-95	130-138	124-126	1.3960
13	$\text{CH}_3\text{CO-O-COCH}_3$ Оцтовий ангідрид	88-92	140-145	139-142	1.3910
14	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CON}(\text{CH}_3)_2$ Диметилпропіламід	60-70	160-175	172-176	1.4365
15	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Діетилпропіламід	75-82	180-195	189-192	1.4410
16	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2$ Пропіоновий ангідрид	70-74	165-175	165-168	1.4045

Висновки

Розроблені умови синтезу речовин ацилюванням кетеном і його гомологами в парогазовій фазі амінів, спиртів, карбонових кислот, при яких не утворюється дикетен, а також конструкція нового хімічного реактору, який може бути використаний в хімічній промисловості, що забезпечує безперервність процесу, максимальну конверсію продуктів ацилювання, підвищення виходів, спрощення очищення і поліпшення якості цільових продуктів.

Список використаних джерел

1. Лейси Р.Н. Кетен в органическом синтезе. Успехи в органической химии. М.: 1964, т. 2, С. 204-254
2. Авт. свид. № 373270. Способ получения моноили N,N-замещенных амидов карбоновых кислот с числом атомов углерода до 3. Цмур Ю.Ю.,

Смолянка И.В., Маркин Ф.Е., Микитчин. А.С. Опубликовано бюлетьень изобретений. № 14 от 12.03.1973 г.

3. Смолянка И.В., Цмур Ю.Ю., Маркин Ф.Е. Получение диметилацетамида. Журн. прикладной химии. 1972, 14, 2606-2608.

4. Патент України на винахід № 88384. Реактор Цмура для безперервного ацилювання у парогазовій фазі. Цмур Ю.Ю. Опубликовано бюлетьень № 19 від 12.10.2009 р.

5. Mičovič M., Mihailovič M.L. The reduction of acid amides with lithium aluminium hydrdrde. J. org. chim. 1953, 1190-2000.

6. Smrt J., Sorm F. The reaction of ketene with hydrogen cyanamides. Chem. Listy. 1954, 217-220.

7. Beindorff A.B. Polyamid solutions. Pat U.S.A. № 2816875, 1957.

8. Beindorff A.B. Polyamid solutions. Pat U.S.A. № 816875, 1957.

9. Beaman R.S. Solvent for acrylonitrile. Pat U.S.A. № 2580393, 1952.

10. Золотарев Е.К., Батай П.С., Девятова В.З. Амиды карбоновых кислот – реперенты. Научн.

доклады Высш. школы. Биол. Науки. 1961, 4, 16–19.

11. Цмур Ю.Ю. Реактор для безперервного ацилювання у парогазливій фазі. XXII Українська конференція з органічної хімії. Ужгород, Україна. 2010, С. 129.

12. Цмур Ю.Ю. Творче життя. Ужгород: ІВА, 2012. С. 91–92.

13. Дашкевич Б.Н. Взаимодействие кетена с алкилмагнийгалгенидами. Журн. общ. химии. 1958, 18, 205–207.

14. Дашкевич Б.Н., Цмур Ю.Ю. Синтез метил-бета-кетокислот. Журн. общ. химии. 1955, 25, 932–934.

15. Дашкевич Б.Н., Цмур Ю.Ю. Кетен в условиях реакции Реформатского. Реакции и методы исследования органических соединений, 1963, кн. 17, 321–335.

16. Tsmour Yu.Yu. Synthese des esters acetylacetique mono- et disubstitues. Revue scientifique sur la chimie industrielle. Universite de Annaba-Algerie, 1979, 63–65.

17. Яновская Л.А. Синтез непредельных кетонов конденсацией β, γ -ненасыщенных спиртов с

эфирами β -кетокислот или пиролизом ацетоацетатов β, γ -ненасыщенных спиртов (реакция Кэрода–Каймела). Реакции и методы исследования органических соединений. 1963, кн. 12, 258–308.

18. Кудрин А.Н., Воробьев В.Г. Аминокетоны (экспериментальное и клиническое изучение). М.: Медицина, 1970. С. 327.

19. Патент України на винахід № 85971. Спосіб одержання алкіл(аліл)-пропіленіл-бета-діалкіл(алкіл)-амінокетонів. Цмур Ю.Ю., Шершун В.Ю., Шершун І. Опубліковано бюлетень № 5 від 10.03.2009 р.

20. Авт. свид. №183731. Способ получения диметилацетамида. Смоланка И.В., Цмур Ю.Ю. Опубліковано бюлетень изобретений. № 14 от 12.03.1973 г.

21. Цмур Ю.Ю. Ненасичені аліфатичні карбіноли (амінокарбіноли), їх гетероциклізація. Науковий вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія». 2012, 2(28), 3–20.

Стаття надійшла до редакції: 12.06.2017.

CONDISION ACILATION BY KETENE

Tsmour Yu.Yu.

The design for a condison acylation by ketene and its homologues in the vapour-phase of amines, alcohols, carboxylic acids and new chemical reactor which can be used in chemical industry. It provides a continuous process, maximum conversion of acylation products. The reactor consists of a container with two connections for the reaction components, an atomizer for vapour- and gas-like omponents, a shirt with coolant, and a siphon for the withdrawal of the reaction products. The acylation by keten ad its homologues in the vapour-gas phas of amines, alcohols, carboxylic acids has a number of advantages – the reaction is quick and the conversion rate of the appropriate cjmponents is 60–80%.