

170. Yamamoto K., Kimura G.—Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 1967, v. 25, № 4, p. 317—С. А., 1967, v. 67, 11390m.
151. Klages F., Jung H. A.—Chem. Ber., 1965, B98, № 11, S. 3757.
152. Stapp P. R., Drake C. A.—J. Org. Chem., 1971, v. 36, № 4, p. 522.
153. Геворкян А. А., Бадиян Ш. О., Манукян А. А.—Арм. хим. ж., 1971, т. 25, № 8, с. 718.
154. Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А.—ХГС, 1986, № 9, с. 1286.
155. Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А.—ЖОрХ, 1987, т. 23, вып. 11, с. 2323.
156. Hanschke E.—Chem. Ber., 1955, B88, № 7, S. 1053.
157. Colonge J., Bolsde P.—Bull. Soc. Chim. France, 1956, № 5, p. 824.
158. Авт. свид. 513037 (1976), СССР/Вольнский Н. П., Щербакова Л. П., Гальперн Г. Д.—Бюлл. изобр. № 17 (1976).
159. Пат. 423304 (1967), Япония/Kimura G., Yamamoto K., Ito S.—С. А., 1967, v. 67, P90672f.
160. Anselmi C., Bertl G., Catelani G., Lecce L., Nontl L.—Tetrah., 1977, v. 33, № 17, p. 2271.
161. Stapp P. R.—J. Org. Chem., 1970, v. 35, № 7, p. 2419.
162. Пат. 3681471 (1972), США/Stapp P. R.—С. А., 1972, v. 77, P125926c.
163. Delaunay J., Lebois A., Riobe O.—Bull. Soc. Chim. France, 1979, № 9—10, Pt 2, p. 547.
164. Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 44.
165. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков А. И.—Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 5, с. 296.
166. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Ахназарян А. А., Арау-маниян М. Г.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 104.
167. Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А.—ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 6, с. 1311.
168. Пат. 3931236 (1976), США/Holtz H. D., Mahan J. E.—С. А., 1976, v. 84 P105394.
169. Levas M.—Compt. Rend., 1964, v. 258, № 16, p. 4888.
170. Черкасова В. А.—Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. Л., ЛГУ, 1971, с. 127.

Армянский химический журнал, т. 42, № 9, стр. 591—595 (1989 г.)

УДК 542.951.4;547.424.23

СИНТЕЗ ДИАЛЛИЛОВЫХ И ДИПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ НЕНАСЫЩЕННЫХ ГЛИКОЛЕЙ

Э. С. АГАВЕЛЯН, О. С. ЩЕТИНСКАЯ и К. А. КУРГИНЯН

Армянский филиал ВНИИ «РЕАХРОМ», Ереван

Поступило 29. VI. 1988

Проведены исследования по разработке удобных способов синтеза ряда аллиловых и пропаргиловых эфиров на базе ненасыщенных 1,4-гликолей в условиях межфазного катализа.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

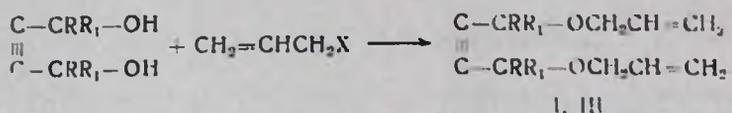
Известно, что моно-, диаллиловые и пропаргиловые эфиры находят широкое применение в различных областях народного хозяйства.

В литературе имеются данные по их синтезу алкилированием как спиртов, гликолей, фенолов аллильными и пропаргильными галогенидами, так и аллилата натрия дигалоидолефинами [1, 2].

Принимая во внимание возросший в настоящее время интерес к указанным эфирам, нами были проведены исследования по разработке удобных способов синтеза ряда аллиловых и пропаргильных эфиров на базе ненасыщенных 1,4-гликолей.

Из литературных данных было известно [3], что аллилирование бутандиола аллилбромидом в присутствии порошкообразной щелочи и каталитических количеств триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ) приводит к продукту моноаллилирования с 50% выходом.

Наши исследования показали, что взаимодействие бутандиола с аллилбромидом в присутствии 35% водного раствора гидроксида натрия и каталитических количеств катамина АБ или ТЭБАХ приводит к исключительному образованию диаллилированного продукта I с высоким выходом.

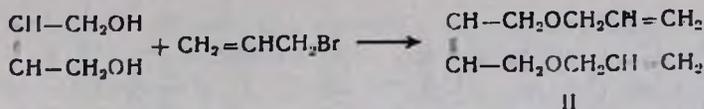


Как и следовало ожидать, реакция с аллилхлоридом протекает медленнее. Например, по данным ГЖХ анализа, в реакционной массе после 25 мин перемешивания содержание соединения I составляло 87% и лишь после 4 ч достигло 97%, тогда как в случае аллилбромида уже после окончания прикапывания содержание эфира I составляло 98%.

В отличие от бутандиола, в случае тетраметилбутиндиола и бутендиола в аналогичных условиях реакции, наряду с продуктами диаллилирования II, III, были выделены и продукты моноаллилирования, причем содержание последних в продуктах реакции в сильной степени зависит как от концентрации используемой щелочи, так и продолжительности реакции. Так, если при аллилировании тетраметилбутиндиола с использованием 35% водного гидроксида натрия моно- и диаллилированные продукты получают в соотношении 1,3:1, то при использовании 50% раствора это соотношение составляет 1:16, а КОН—1:9.

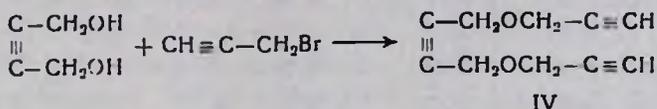
Сопоставляя данные, полученные по алкилированию бутандиола и тетраметилбутиндиола, можно предположить, что моноаллиловый эфир бутандиола реакционноспособнее моноэфира стерически затрудненного тетраметилбутиндиола.

Продукт моноаллилирования в очень незначительных количествах был выделен также и в реакции бутендиола с аллилбромидом. После 2-часового нагревания реакционной смеси соотношение продуктов моно- и диаллилирования составляло 1:22, и не менялось при более длительном нагревании.



Попытки проведения аллилирования в более мягких условиях оказались малоуспешными. Как показали опыты, взаимодействие бутиндиола с аллилбромидом в ацетоне в присутствии K_2CO_3 приводит к образованию моно- и диэфиров в соотношении 1,6:1 лишь с 30% выходом. Тетраметилбутиндиол в этих условиях вовсе не вступает в реакцию.

Нами осуществлено также пропаргилирование бутиндиола в условиях МФК, приведшее с 92% выходом к соответствующему дипропаргильовому эфиру IV, который зарекомендовал себя в качестве хорошего поглотителя в ряде газовыделяющих процессов.



Таким образом, нами разработаны удобные способы получения диаллиловых и дипропаргильовых эфиров ненасыщенных гликолей в условиях межфазного катализа.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе UR-20 в виде раздавленной капли между пластинками КВг. Чистота синтезированных веществ проверена хроматографированием на приборе ЛХМ-72, ДТП, колонка $150 \times 0,4$ см с 5% SE-30 на целите 545, с 3% OV-17 на хроматоне N-super, термостатирование $130\text{—}180^\circ$, газ-носитель — He, $40\text{—}60$ мл/мин.

1,4-Диаллилокси-2-бутин (I). К нагретой до $65\text{—}70^\circ$ смеси 35% раствора едкого натра (20 г NaOH и 40 мл H_2O), 5 г катамина AB и 8,6 г (0,1 моля) 2-бутин-1,4-диола при перемешивании в течение 20 мин прикапывают 48,4 г (0,4 моля) бромистого аллила. После окончания прикапывания реакционную массу перемешивают 1,5—2 ч при $65\text{—}70^\circ$. Затем охлаждают смесь до комнатной температуры, отделяют органический слой, водный экстрагируют 2×100 мл эфира. Вытяжки соединяют, промывают водой до нейтральной реакции и сушат над CaCl_2 . Получают 13,7 г (82%) соединения I, т. кип. $78\text{—}79^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,4660, d_4^{20} 0,9507. Найдено, %: С 72,38; Н 8,40. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 72,26; Н 8,49. ИК спектр, ν , см^{-1} : 930, 993, 1654, 3023, 3090 ($\text{C}=\text{C}$), 1060, 1130 (C—O—C).

Здесь и в остальных опытах остаток после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Константы синтезированных соединений I—IV приведены в таблице.

1,4-Диаллилокси-2-бутен (II). Аналогичным образом из смеси 35% раствора NaOH, 5 г катамина, 8,8 г (0,1 моля) 2-бутен-1,4-диола

Характеристики соединений I-IV

Таблица

Соединение	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., С.м.м	$\frac{n_D^{20}}{d_4^{20}}$	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, ν , см ⁻¹	ПМР спектр, δ , м. д. (J, Гц)
					С	Н	С	Н		
I	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	82	78-79.3	$\frac{1,4669}{0,9507}$	72,38	8,40	72,26	8,49	930, 993, 1654, 3023, 3090 (C-C), 1060, 1130 (C-O-C)	3,95 д. т. (4H, OCH ₂ CH ₂), J _{III} ¹ = 5,5 Гц, J _{III} ² = 1,5 Гц, 4,12 с (4H, OCH ₂), 5-5,4 м (4H, CH ₂ -), 5,6-6 м (2H, CH)
II	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	77	78-80.3	$\frac{1,4575}{0,9330}$	71,35	9,60	71,39	9,51	925, 996, 1656, 3025, 3085 (C-C), 1063, 1145 (C-O-C)	3,7-4 м [8H, -CH ₂ -OCH ₂], 4,9-5,4 м [4H, CH ₂ -], 5,6-6,1 м [4H, CH-]
III	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	70	72-73.3	$\frac{1,4470}{0,8816}$	75,50	10,15	75,61	9,97	920, 993, 1652, 3020, 3090 (C-C), 1055, 1153 (C-O-C)	1,4 с (12H, C(CH ₃) ₂), 3,95 д. т. (4H, OCH ₂), J _{III} ¹ = 5,5 Гц, J _{III} ² = 1,5 Гц, 4,5-5,3 м (4H, =CH ₂), 5,6-6,0 м (2H, CH)
IV	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	92	86-87.1	$\frac{1,4810}{0,9507}$	74,37	6,33	74,05	6,21	2125, 3300 (C≡C), 1065, 1135 (C-O-C)	1,66 т (2H, -C≡CH, J _{III} = 2,5 Гц), 4,18 д (4H, OCH ₂), J _{III} = 2,5 Гц, 4,22 с (4H, OCH ₂ -C≡C-CH ₂ -O)

и 48,4 г (0,4 моля) бромистого аллила в течение 2 ч при 67—70° получают 13 г (77%) соединения II, т. кип. 78—80°/3 мм; n_D^{20} 1,4575, d_4^{20} 0,9350. Найдено, %: С 71,35; Н 9,60. $C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено, %: С 71,39, Н 9,59. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 925, 996, 1656, 3025, 3085 (C=C), 1063, 1145 (C—O—C).

В аналогичных условиях из 12,5 г (0,1 моля) 1,4-дихлор-2-бутена и 23,2 г (0,4 моля) аллилового спирта в течение 3 ч при 50—52° получают 14 г (83%) соединения II.

2,5-Диаллилокси-2,5-диметилгексин-3 (III). К смеси 50% раствора едкого натра (40 г NaOH и 40 мл H_2O), 5 г катамина АБ и 14,2 г (0,1 моля) 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола при перемешивании в течение 2 ч прикапывают 48,4 г (0,4 моля) бромистого аллила при 78—80°. Смесь перемешивают 4 ч при 80°. Получают 15,5 г (70%) эфира III, т. кип. 72—73°/3 мм, n_D^{20} 1,4470, d_4^{20} 0,8816. Найдено, %: С 75,50; Н 10,15. $C_{14}H_{22}O_2$. Вычислено, %: С 75,63; Н 9,97. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 920, 995, 1652, 3020, 3090 (C=C), 1065, 1153 (C—O—C).

Из смеси, обогащенной продуктом моноалкилирования, при помощи препаративного ГЖХ выделяют моноаллиловый эфир тетраметилбутиндиола-1,4, элементный анализ которого подтверждает его индивидуальность. Найдено, %: С 72,38; Н 10,02. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено, %: С 72,49; Н 9,95.

1,4-Дипропаргилокси-2-бутин (IV). К смеси 35% раствора NaOH, 6 г катамина АБ и 8,6 г (0,1 моля) 2-бутин-1,4-диола при 70° в течение 25 мин прикапывают 47,6 г (0,4 моля) пропаргилбромид. Затем реакционную смесь перемешивают 2 ч при 75°. Получают 15 г (92%) эфира IV, n_D^{20} 1,4840, d_4^{20} 0,9507. Найдено, %: С 74,37; Н 6,33. $C_{10}H_{10}O_2$. Вычислено, %: С 74,05; Н 6,21. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300, 2125 (C≡C); 1065, 1135 (C—O—C).

ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ԴԻԱԼԻԼ- և ԴԻՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Է. Ս. ԱՂԱՎԵԼՅԱՆ, Օ. Ս. ՇԶԵՏԻՆՍԿԱՅԱ և Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՆՅԱՆ

Կատարված են շահագեցած 1,4-գլիկոլներից ալիլային և պրոպարգիլային շարքի եթերների սինթեզի ճատչելի եղանակի մշակման հետազոտություններ միջֆազային կատալիզի պայմաններում:

SYNTHESIS OF DIALLYL AND DIPROPARGYL ETHERS OF UNSATURATED GLYCOLS

E. S. AGHAVELIAN, O. S. SHCHETINSKAYA and K. A. KURGHINIAN

A new method of preparation of diallyl and dipropargyl ethers of unsaturated 1,4-glycols under conditions of interface catalysis has been worked out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Воронина Т. А., Фомина Н. Б. — ЖПХ, 1982, № 5, с. 1135.
2. Караев С. Ф., Гараева Ш. В. — Усп. хим., 1980, № 9, с. 1774.
3. Кузнецов Н. В., Красавцев И. И. — Укр. хим. ж., 1979, № 2, с. 158.