

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

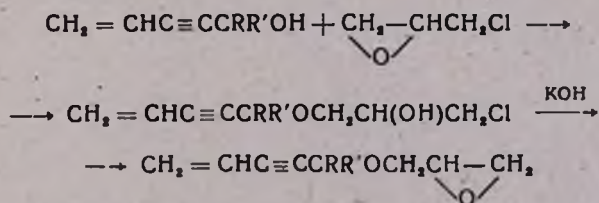
Л. А. Акопян, М. Г. Аветян и С. Г. Мацюян

Синтез глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов

В последние годы эпоксидные соединения, в частности эпоксидные смолы, нашли широкое применение в производстве лаков, стеклопластиков, стабилизаторов и т. д. [1]. Одним из путей получения эпоксидных полимеров является синтез соединений, содержащих наряду с α -окисным кольцом ненасыщенные группировки, способные к полимеризации. В качестве такого мономера в последнее время используется глицидилметакрилат, радикальная полимеризация и сополимеризация которого с дальнейшим структурированием приводит к получению технически ценных полимерных материалов [2].

В связи с нашими исследованиями циклической полимеризации винилэтинилкарбинолов [3] представлял интерес синтез их глицидиловых эфиров с целью создания новых эпоксидных соединений, способных к полимеризации.

Нами установлено, что при действии эпихлоргидрина на винилэтинилкарбинолы при 20—40° в присутствии порошкообразного едкого кали гладко образуются глицидиловые эфиры этих карбинолов. Таким путем были получены глицидиловые эфиры винилэтинилкарбинола, метил-, пропил-, диметил-, метилэтил-, диэтил-, метилфенилвинилэтинилкарбинолов и 1-винилэтинилциклогексанола. Образование последних протекает, по-видимому, в две стадии: присоединение карбинола к α -окисному кольцу эпихлоргидрина и последующее дегидрохлорирование образующихся при этом промежуточных 2-окси-3-хлорпропиловых эфиров винилэтинилкарбинолов:

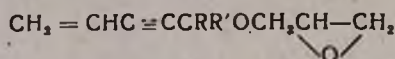


Подтверждением нашего предположения является тот факт, что реакция между винилэтинилкарбинолами и алкилгалондами (хлористый пропил, бромистый бутил) в принятых нами условиях не приводит к ожидаемым результатам, а именно — к соответствующим простым эфирам карбинолов. Отсутствие в продуктах реакции промежуточных

2-окси-3-хлорпропиловых эфиров объясняется, по-видимому, большей скоростью второй стадии по сравнению с первой.

Винилэтинилкарбинолы получены по прописям Назарова и сотрудников [4]. Опыты проводили в трехгорлой колбе с мешалкой, обратным холодильником и термометром. К 0,11—0,12 моля соответствующего карбинола* при энергичном перемешивании и охлаждении (+10°) последовательно добавляли 8 г (0,143 моля) порошкообразного едкого кали и 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина. Затем реакционную смесь продолжали перемешивать при 20—40° в течение 5 часов. На следующий день к продукту реакции добавляли 100 мл сухого эфира, фильтрацией отделяли осадок, а фильтрат подвергали фракционной перегонке в вакууме. Физико-химические константы, выходы и анализы полученных глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов приведены в таблице. Все эфиры—бесцветные жидкости со специфическим

Таблица



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %			
							найденно	вычислено	C		H	
									найденно	вычислено	найденно	вычислено
H	H	50,7	70—71/3	C ₈ H ₁₀ O ₂	1,4866	1,0059	39,48	37,76	69,60	69,54	7,30	7,30
H	CH ₃	63,7	67/2	C ₉ H ₁₂ O ₂	1,4782	0,9755	44,18	42,38	70,68	71,03	7,90	7,95
H	C ₂ H ₅	48,8	73—74/1,5	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	1,4755	0,9469	53,64	51,62	73,15	73,30	8,88	8,95
CH ₃	CH ₃	62,0	59—60/1,5	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1,4740	0,9600	48,66	47,00	72,26	72,26	8,24	8,49
CH ₃	C ₂ H ₅	49,9	79—80/3	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	1,4750	0,9535	53,22	51,62	72,90	73,30	8,87	8,95
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	33,5	81—82/2	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	1,4765	0,9468	57,93	56,23	74,28	74,19	9,27	9,34
CH ₃	C ₆ H ₅	45,6	120—121/1,5	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	1,5379	1,0427	68,47	66,49	78,84	78,92	7,05	7,06
(CH ₃) ₃		33,9	104—105/2	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	1,5022	1,0004	60,87	58,65	75,24	75,69	9,04	8,80

запахом; перегоняются в вакууме без разложения. Значения экзальтации их молекулярных рефракций, как и рефракций простых эфиров винилэтинилкарбинолов [5], лежат в пределах 1,6—2,2. Глицидиловые эфиры винилэтинилкарбинолов легко полимеризуются** как самопроизвольно (на воздухе), так и в присутствии радикальных инициаторов с образованием линейных растворимых каучукоподобных или порошкообразных эпоксидных полимеров, способных к дальнейшему поперечному сшиванию (отверждению).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 2 IV 1964

* В случае первичного и вторичного карбинолов они разбавлялись 20—30 мл сухого эфира.

** Результаты изучения полимеризации будут опубликованы отдельно.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *А. М. Пакен*, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. ИЛ, Москва, 1962.
2. *Ивакура, Курасаки, Накабаяши*, Хим. и техн. полимеров **9**, 82 (1961); **1**, 123 (1964); *D. P. Kelly, G. J. Melrose, D. H. Solomon*, J. Appl. Polymer. Sci. **8**, 1991 (1963); *А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Т. А. Макарова*, Высокомол. соедин. **1**, 962 (1959); *А. А. Берлин, Б. Н. Ласкорин, Н. А. Алексеева*, Высокомол. соедин. **5**, 1213 (1963).
3. *С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян*, Изв. АН АрмССР, ХН **18**, 347 (1963); **17**, 329 (1964); Высокомол. соедин. **8**, 945 (1964); *С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян*, Изв. АН АрмССР, ХН **17**, 676 (1964).
4. *И. Н. Назаров*, Избранные труды. АН СССР, Москва, 1961, 115.
5. *И. Н. Назаров*, Изв. АН СССР, ОХН **1938**, 695.