

Синтез глицидиловых эфиров ацетиленовых спиртов

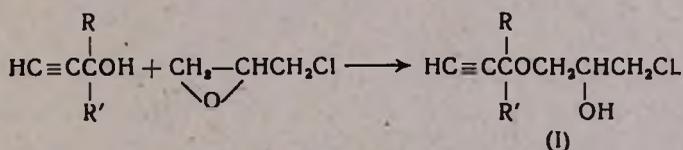
С. Г. Мацюян и Л. А. Акопян.

Конденсацией диметил-, метилэтил-, пентаметиленэтинилкарбинолов и диметилвинилэтинилкарбинола с эпихлоргидрином получены хлоргидрины (I), (II) и (III), последующим дегидрохлорированием которых синтезированы соответствующие глицидиловые эфиры (IV), (V) и (VI).

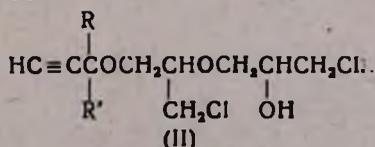
Целью проводимого исследования был синтез глицидиловых эфиров ацетиленовых спиртов, являющихся возможными исходными продуктами для получения новых эпоксидных полимеров.

Ранее [1] нами было показано, что при действии эпихлоргидрина на винилацетиленовые спирты в присутствии порошкообразного едкого кали гладко образуются глицидиловые эфиры этих спиртов. Однако оказалось, что ацетиленовые спирты в аналогичных условиях не способны образовывать соответствующие глицидиловые эфиры. Поэтому синтез глицидиловых эфиров ацетиленовых карбинолов осуществляли в две стадии: присоединением карбинолов к эпихлоргидрину с последующим дегидрохлорированием соответствующих хлоргидринов—2-окси-3-хлорпропиловых эфиров ацетиленовых карбинолов.

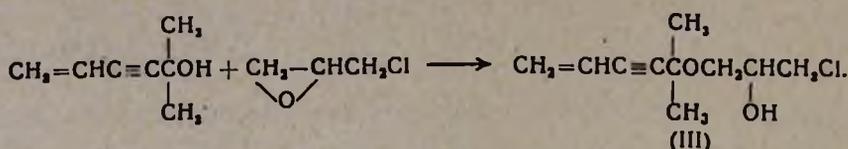
Получение хлоргидринов (I) проводили взаимодействием ацетиленовых карбинолов—диметил-, метилэтил- и пентаметиленэтинилкарбинолов с эпихлоргидрином в присутствии каталитического количества эфирата трехфтористого бора:



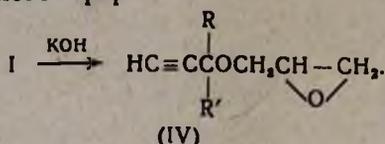
В условиях избытка ацетиленового карбинола (5 молей карбинола на моль эпихлоргидрина) выход хлоргидринов (I) достигает 80—85%. При эквимолекулярном соотношении карбинола и эпихлоргидрина наряду с хлоргидрином (I) образуется также значительное количество (30—35%) продукта дальнейшей конденсации хлоргидрина (I) с эпихлоргидрином, строение (II) которого было подтверждено встречным синтезом:



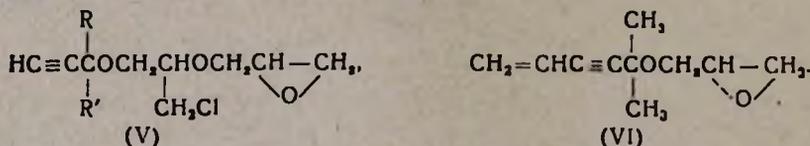
Конденсация диметилвинилэтинилкарбинола с эпихлоргидрином в присутствии эфирата трехфтористого бора также протекает легко, с образованием хлоргидрина (III) с выходом 80%.



Вторую стадию синтеза — отщепление хлористого водорода — проводили взаимодействием полученных хлоргидринов с порошкообразным едким кали в растворе сухого эфира:



Аналогичным образом, из хлоргидринов (II) и (III) были получены соответствующие глицидиловые эфиры (V) и (VI) с высокими выходами:



Экспериментальная часть

Исходные ацетиленовые спирты синтезировали по известным прописям [2].

Конденсация диметилэтинилкарбинола с эпихлоргидрином. А. К 42,1 г (0,5 моля) диметилэтинилкарбинола, содержащего 0,25 мл эфирата BF_3 при охлаждении (0—5°) прибавили 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина. На следующий день добавили 0,5 мл триэтиламина для нейтрализации катализатора, и реакционную смесь разогнали в вакууме. Получено 14,6 г (82,7%) 1-диметилэтинилметокси-3-хлорпропанола-2 (I, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) с т. кип. 60—61° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 1,0799. M_{rD} найдено 44,63; вычислено 45,18. Найдено %: Cl 20,00. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 20,07.

Кроме того, получено 1,8 г (13,4%) β -(диметилэтинилметокси)- α,β' -ди(хлорметил)- β' -окси-диэтилового эфира (II, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) с т. кип. 112—113° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4735; d_4^{20} 1,1698. M_{rD} найдено 64,61; вычислено 65,54. Найдено %: Cl 26,25; $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Cl}_2$. Вычислено %: Cl 26,35.

Б. К смеси 8,4 г (0,1 моля) диметилэтинилкарбинола и 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина добавили раствор 0,1 мл эфирата BF_3 в 10 мл сухого эфира. Получено 6,9 г (39,6%) хлоргидрина (I, $\text{R}=\text{R}'=$

$\equiv\text{CH}_2$) с т. кип. $60-61^\circ$ при 1,5 мм, n_D^{20} 1,4580, и 4,3 г (31,9%) диэфира (II, $R=R'=\text{CH}_3$) с т. кип. $112-113^\circ$ при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4735.

Диэфир был получен также конденсацией хлоргидрина (I, $R=R'=\text{CH}_3$) с эпихлоргидрином. Из 27,2 г (0,154 моля) хлоргидрина (I, $R=R'=\text{CH}_3$) и 2,8 г (0,03 моля) эпихлоргидрина в присутствии 0,08 мл эфирата BF_3 получено 5,5 г (71,7%) диэфира (II, $R=R'=\text{CH}_3$) с т. кип. $112-113^\circ$ при 1,5 мм, n_D^{20} 1,4730.

Конденсация метилэтилэтинилкарбинола с эпихлоргидрином.

А. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 49,1 г (0,5 моля) метилэтилэтинилкарбинола и 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина в присутствии 0,25 мл эфирата BF_3 получено 15,1 г (79,2%) 1-метилэтилэтинилметокси-3-хлорпропанола-2 (I, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$) с т. кип. $74-75^\circ$ при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4620, d_4^{20} 1,0627. M_{RD} найдено 49,33; вычислено 49,80. Найдено %: Cl 18,85; $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 18,60.

Кроме того, получено 2,0 г (14,1%) β -(метилэтилэтинилметокси)- α,β' -ди(хлорметил)- β' -окси-диэтилового эфира (II, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$) с т. кип. $122-123^\circ$ при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4725; d_4^{20} 1,1488. M_{RD} найдено 69,10; вычислено 70,16. Найдено %: Cl 25,14; $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Вычислено %: Cl 25,04.

Б. Из 19,6 г (0,2 моля) метилэтилэтинилкарбинола и 18,5 г (0,2 моля) эпихлоргидрина в присутствии 0,5 моля эфирата BF_3 получено 13,6 г (46,2%) хлоргидрина (I, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$) с т. кип. $74-75^\circ$ при 1,5 мм, n_D^{20} 1,4620 и 10,4 г (36,7%) диэфира (II, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$) с т. кип. $122-123^\circ$ при 1,5 мм, n_D^{20} 1,4725.

Конденсация 1-этинилциклогексанола с эпихлоргидрином. Из 62 г (0,5 моля) 1-этинилциклогексанола, 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина и 0,25 мл эфирата BF_3 в растворе 30 мл сухого эфира получено 18,6 г (85,8%) 1-пентаметилэтинилметокси-3-хлорпропанола-2 (I, $R,R'=(\text{CH}_3)_2$) с т. кип. $101-102^\circ$ при 1,5 мм, n_D^{20} 1,4905; d_4^{20} 1,1103. M_{RD} найдено 56,48; вычислено 56,83. Найдено %: Cl 16,16; $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 16,36.

Конденсация диметилвинилэтинилкарбинола с эпихлоргидрином. Из 55 г (0,5 моля) диметилвинилэтинилкарбинола, 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина и 0,25 мл эфирата BF_3 в растворе 30 мл сухого эфира получено 16,3 г (80,4%) 1-диметилвинилэтинилметокси-3-хлорпропанола-2 (III) с т. кип. $80-81^\circ$ при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 1,1090. M_{RD} найдено 52,34; вычислено 53,95. Найдено %: Cl 17,71; $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 17,49.

Глицидиловый эфир диметилэтинилкарбинола. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, поместили 14,2 г (0,253 моля) порошкообразного едкого кали и 20 мл сухого эфира. При интенсивном перемешивании по каплям добавили раствор 18 г (0,102 моля) хлоргидрина (I, $R=R'=\text{CH}_3$) в 10 мл сухого эфира. Перемешивание продолжали

4 часа при комнатной температуре и 1 час при 40° , после чего реакционную смесь обработали водой, отделили эфирный слой, а водный слой экстрагировали эфиром. Экстракты высушили серноокислым магнием, и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 11,6 г (81,2%) глицидилового эфира диметилэтинилкарбинола (IV, $R=R'=\text{CH}_3$) с т. кип. $72-73^\circ$ при 16 мм; n_D^{20} 1,4383; d_4^{20} 0,9619. M_{RD} найдено 38,24; вычислено 38,23. Найдено %: С 68,41; Н 8,70; $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$. Вычислено %: С 68,54; Н 8,63.

Глицидиловый эфир метилэтилэтинилкарбинола. Аналогичным образом из 13,6 г (0,071 моля) хлоргидрина (I, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$) и 10 г (0,178 моля) едкого кали в 30 мл сухого эфира получено 8,3 г (77,3%) глицидилового эфира метилэтилэтинилкарбинола (IV, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$) с т. кип. $87-88^\circ$ при 18 мм; n_D^{20} 1,4432, d_4^{20} 0,9494. M_{RD} найдено 43,08; вычислено 42,85. Найдено %: С 69,88; Н 9,18. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: С 70,10; Н 9,15.

Глицидиловый эфир 1-этинилциклогексанола. Из 15 г (0,069 моля) хлоргидрина (I, $R, R'=(\text{CH}_2)_5$) и 9,7 г (0,173 моля) едкого кали в 30 мл сухого эфира получено 11,1 г (88,9%) глицидилового эфира 1-этинилциклогексанола (IV, $R, R'=(\text{CH}_2)_5$) с т. кип. $77-78^\circ$ при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4771, d_4^{20} 1,0173. M_{RD} найдено 50,07; вычислено 49,88. Найдено %: С 73,09; Н 8,90; $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено %: С 73,30; Н 8,95.

Глицидиловый эфир β-диметилэтинилметокси-α-хлорметилэтанол. Из 11 г (0,041 моля) диэфира (II, $R=R'=\text{CH}_3$) и 5,7 г (0,102 моля) едкого кали в 30 мл сухого эфира получено 7,8 г (82,0%) глицидилового эфира (V, $R=R'=\text{CH}_3$) с т. кип. $95-96^\circ$ при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4600, d_4^{20} 1,0918. M_{RD} найдено 59,13; вычислено 58,59. Найдено %: Cl 15,23; $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 15,24.

Глицидиловый эфир β-метилэтилэтинилметокси-α-хлорметилэтанол. Из 7,8 г (0,028 моля) диэфира (II, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$) и 3,8 г (0,068 моля) едкого кали в 25 мл сухого эфира получено 5,3 г (77,9%) глицидилового эфира (V, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$) с т. кип. $105-107^\circ$ при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4595, d_4^{20} 1,0755. M_{RD} найдено 62,78; вычислено 63,21. Найдено %: Cl 14,30; $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 14,37.

Глицидиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола. Из 12,4 г (0,061 моля) хлоргидрина (III) и 4,8 г (0,085 моля) едкого кали в 10 мл сухого эфира получено 8,3 г (81,6%) глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (VI), с т. кип. $60-61^\circ$ при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4732 [1].

ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԳԼԻՑԻԴԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Գ. Մացոյան և Լ. Ա. Հակոբյան

Ա մ փ ն փ ու մ

$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ներկայութեամբ ացետիլենային սպիրտների և էպիքլորհիդրինի կոնդենսմամբ և ստացվող քլորհիդրինների հետագա դեհիդրոքլորմամբ սինթեզված են ացետիլենային սպիրտների՝ դիմեթիլէթինիլկարբինոլի, մեթիլէթիլէթինիլկարբինոլի, 1-էթինիլցիկլոհեքսանոլի, 3-դիմեթիլէթինիլմեթօքսի- α -քլորմեթիլէթանոլի, 3-մեթիլէթիլէթինիլմեթօքսի- α -քլորմեթիլէթանոլի և դիմեթիլիլէթինիլկարբինոլի գլիցիդիլային եթերները:

Սինթեզված գլիցիդիլային եթերները կարող են ծառայել որպես ելանյութեր եռակի կապ պարունակող էպօքսիդային պոլիմերներ ստանալու համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацолян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 702 (1964).
2. И. Н. Назаров, Избранные труды, АН СССР, Москва, 1961, 77.