

## Синтезы с участием $\alpha$ -окисного кольца глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола

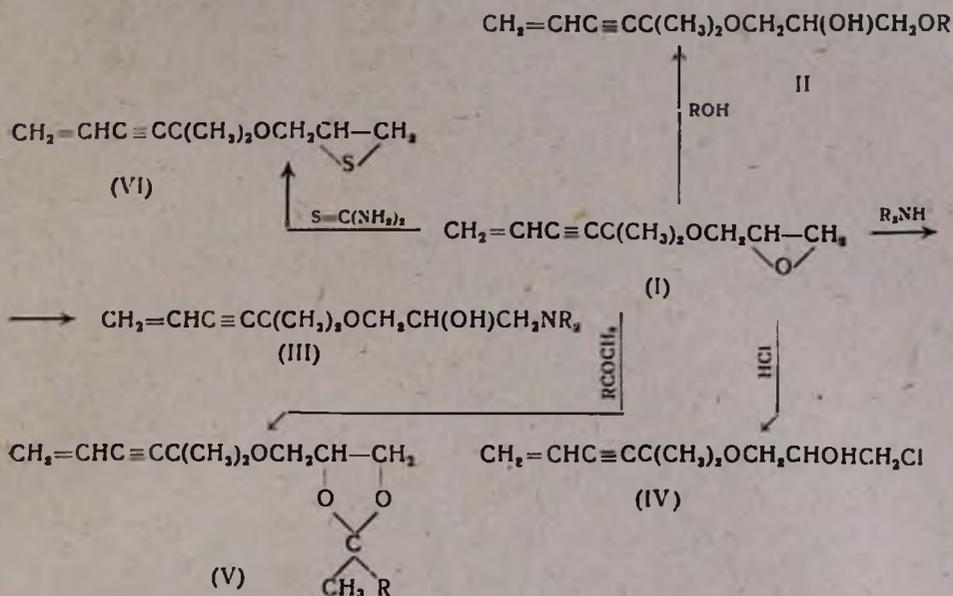
С. Г. Мацоян и Л. А. Акопян

Изучены реакции глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола с метиловым спиртом, этиловым спиртом, диметиламином, диэтиламином, хлористым водородом, ацетоном и метилэтилкетонам, а также с тиомочевинной. Получены и охарактеризованы продукты указанных реакций.

Ранее было показано, что при действии эпихлоргидрина на винилэтинилкарбинолы в присутствии едкого кали гладко образуются глицидиловые эфиры этих карбинолов [1]. С целью получения новых винилацетиленовых мономеров представлялось интересным осуществить синтезы с участием  $\alpha$ -окисного кольца глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов. Как известно, реагенты, имеющие активный водород, легко раскрывают окисное кольцо простых эфиров глицидола таким образом, что образуются соединения, содержащие вторичную гидроксильную группу [2].

В настоящей работе мы изучали реакции глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (I) со спиртами, вторичными аминами, хлористым водородом, кетонами, а также с тиомочевинной для замены эпоксидного кислорода серой.

При действии метилового и этилового спиртов на винилацетиленовый эфир глицидола (I) с хорошими выходами образуются соответствующие  $\alpha, \gamma$ -диэфиры глицерина (II,  $R = CH_3$  и  $C_2H_5$ ). Реакция эфира глицидола (I) с диметиламином и диэтиламином приводит к получению соответствующих эфиров аминспиртов (III,  $R = CH_3$  и  $C_2H_5$ ) с выходами 85—95%. Хлористый водород энергично присоединяется к  $\alpha$ -окисному кольцу эфира (I), образуя хлоргидриновый эфир (IV). В присутствии эфирата трехфтористого бора при комнатной температуре эфир (I) легко реагирует с ацетоном и метилэтилкетонам с образованием соответствующих диоксолановых эфиров (V,  $R = CH_3$  и  $C_2H_5$ ). При взаимодействии винилацетиленового эфира глицидола (I) с тиомочевинной в метанольной среде образуется тиоокись (VI) с выходом до 64%.



Все полученные винилацетиленовые соединения (II—VI) способны полимеризоваться с образованием линейных полимеров со смешанными функциями.

### Экспериментальная часть

Глицидиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола был синтезирован ранее описанным нами способом [1], т. кип. 59—60° при 1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4740,  $d_4^{20}$  0,9600.

**Реакция со спиртами.** В 20 г метилового спирта растворяли 0,2 г (1%) натрия и добавляли 10 г глицидилового эфира (I). Реакционную смесь нагревали 6 часов при 50° и после отгонки избытка метанола остаток перегоняли в вакууме. Получено 7,3 г (61,2%)  $\alpha,\gamma$ -метил-диметилвинилэтинилметилового эфира глицерина (II, R=CH<sub>3</sub>) с т. кип. 80—81° при 0,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4715;  $d_4^{20}$  0,9769.  $M_{RD}$  найдено 56,78; вычислено 55,34. Найдено %: С 66,65; Н 9,13. C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: С 66,64; Н 9,15.

Аналогичным образом из 20 г этилового спирта и 10 г глицидилового эфира (I) получено 8,5 г (66,6%)  $\alpha,\gamma$ -этил-диметилвинилэтинилметилового эфира глицерина (II, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) с т. кип. 83—84° при 0,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4680;  $d_4^{20}$  0,9584.  $M_{RD}$  найдено 61,57, вычислено 59,96. Найдено %: С 67,99; Н 9,38. C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: С 67,89; Н 9,50.

**Реакция со вторичными аминами.** В круглодонную колбу помещали 21 г 20%-ного водного раствора диметиламина, 5 г глицидилового эфира (I) и затем добавляли диоксан (около 20 мл) для образования однородной реакционной смеси; при этом наблюдали повышение температуры до 40°. Колбу плотно закупоривали пробкой и

нагревали в течение 3 часов при 40°. Продукт реакции насыщали едким кали, экстрагировали эфиром, сушили безводным едким кали и разгоняли в вакууме. Получено 5,5 г (86,1%) 1-диметилвинилэтинилметокси-3-диметиламинопропанола-2 (III, R=CH<sub>3</sub>) с т. кип. 85° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,4750;  $d_4^{20}$  0,9366. MR<sub>D</sub> найдено 63,52, вычислено 62,26. Найдено %: N 6,91. C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N. Вычислено %: N 6,63.

Реакцию с диэтиламиноом проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. Смесь 6,6 г диэтиламина, 10 мл воды, 5 г глицидилового эфира (I) и диоксана (около 20 мл) нагревали при 50° в течение 3 часов. Опыт обработан, как описано выше. Получено 6,9 г (95,8%) 1-диметилвинилэтинилметокси-3-диэтиламинопропанола-2 (III, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) с т. кип. 96—97° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,4718;  $d_4^{20}$  0,9229. MR<sub>D</sub> найдено 72,60, вычислено 71,49. Найдено %: N 6,04. C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N. Вычислено %: N 5,85.

*Реакция с хлористым водородом.* К 5 г глицидилового эфира (I) добавляли эфирный раствор, содержащий теоретическое количество (1,1 г) хлористого водорода. На следующий день при разгонке продукта получено 4,8 г (78,7%) 1-диметилвинилэтинилметокси-3-хлорпропанола-2 (IV) с т. кип. 80° при 1,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4845 [3].

*Реакция с кетонами.* К 25 г ацетона, содержащего 0,2 мл эфирата трехфтористого бора, добавляли 5 г глицидилового эфира (I); при этом наблюдали небольшое повышение температуры. После суточного стояния реакцию смесь тщательно обрабатывали 10 мл насыщенного водного раствора поташа, отделяли ацетонный слой, сушили сернокислым магнием и разгоняли в вакууме. Получено 4,5 г (66,7%) 2,2-диметил-4-диметилвинилэтинилметоксиметил-1,3-диоксолана (V, R=CH<sub>3</sub>) с т. кип. 84—85° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,4615;  $d_4^{20}$  0,9665. MR<sub>D</sub> найдено 63,74, вычислено 62,49. Найдено %: C 69,52; H 8,95. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: C 69,61; H 8,99.

Аналогично, из 25 г метилэтилкетона, содержащего 0,2 мл эфирата трехфтористого бора и 5 г глицидилового эфира (I), получено 4,2 г (58,6%) 2-метил-2-этил-4-диметилвинилэтинилметоксиметил-1,3-диоксолана (V, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) с т. кип. 91—92° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,4638;  $d_4^{20}$  0,9637. MR<sub>D</sub> найдено 68,22, вычислено 67,11. Найдено %: C 70,48; H 9,40. C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: C 70,56; H 9,30.

*Взаимодействие глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола с тиомочевинной.* В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали раствор 5 г глицидилового эфира (I) в 50 мл метанола и 5 г тиомочевины. Реакционную смесь перемешивали при 50° в течение 3 часов, затем обрабатывали водой и тщательно экстрагировали эфиром. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 3,5 г (63,9%) тиоокиси диметилвинилэтинилметоксипропилена (VI) с т. кип. 73° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,5117;  $d_4^{20}$  0,9911. MR<sub>D</sub> найдено 55,16,

вычислено 53,35. Найдено %: S 17,68.  $C_{10}H_{14}OS$ . Вычислено %: S 17,59.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 4 XII 1964

## ՍԻՆՅԵԶՆԵՐ ԴԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԳԼԻԾԻԴԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐԻ $\alpha$ -ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՕՂԱԿԻ ՄԱՍՆԱԿՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Գ. Մացոյան և Լ. Ս. Հակոբյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նպատակ ունենալով ստանալ վինիլացետիլենալին նոր մոնոմերներ, առումնասիրել ենք դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի գլիցիդիլալին կթերի ռեակցիաները մեթիլալին և էթիլալին ալկոհոլների, դիմեթիլամինի, դիէթիլամինի, քլորջրածնի, ացետոնի, մեթիլէթիլկետոնի և թրոմիզանյութի հետ: Ստացված և բնութագրված են այդ ռեակցիաների պրոդուկտները՝ գլիցերինի  $\alpha, \gamma$ -մեթիլ-դիմեթիլվինիլէթինիլմեթիլկետոնը, գլիցերինի  $\alpha, \gamma$ -էթիլդիմեթիլվինիլէթինիլմեթիլկետոնը, 1-դիմեթիլվինիլէթինիլմեթոքսի-3-դիմեթիլամինապրոպանոլ-2-ը, 1-դիմեթիլվինիլէթինիլմեթոքսի-3-դիմեթիլամինապրոպանոլ-3-ը, 1-դիմեթիլվինիլէթինիլմեթոքսի-3-քլորպրոպանոլ-2-ը, 2,2-դիմեթիլ-4-դիմեթիլվինիլէթինիլմեթոքսիմեթիլ-1,3-դիօքսոլանը, 2-մեթիլ-2-էթիլ-4-դիմեթիլվինիլէթինիլմեթոքսիմեթիլ-1,3-դիօքսոլանը, 2-մեթիլ-2-էթիլ-4-դիմեթիլվինիլէթինիլմեթոքսիմեթիլ-1,3-դիօքսոլանը, դիմեթիլվինիլէթինիլմեթոքսիպրոպիլենի թրոքսիդը:

Ստացված վինիլացետիլենալին միացութիւններն ընդունակ են պոլիմերանալու, առաջացնելով գծալին պոլիմերներ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акоюн, М. Г. Аветян, С. Г. Мацоян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 703 (1964).
2. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, Москва, 1961.
3. С. Г. Мацоян, Л. А. Акоюн, Арм. хим. ж., 19, 275 (1966).