

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.37+547.424.23

СИНТЕЗ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЦЕТИЛЕНОВЫХ
 ГЛИКОЛЕЙ

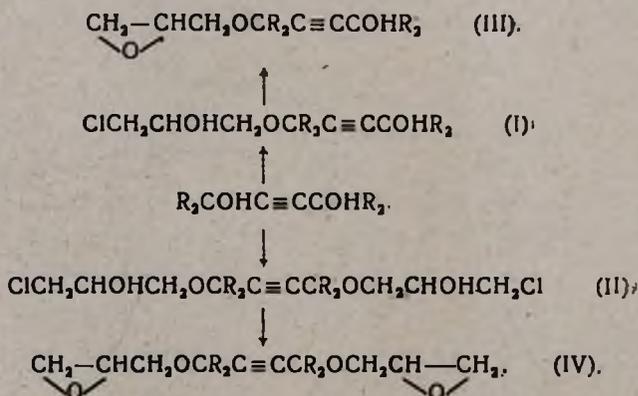
С. Г. МАЦОЯН и Л. А. АКОПЯН

Синтезированы моно- и диглицидиловые эфиры ацетиленовых γ -гликолей конденсацией 2-бутин-1,4-диола и 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола с эпихлоргидрином с последующим дегидрохлорированием соответствующих моно- и дихлоргидринов.

Ранее нами был описан синтез глицидиловых эфиров ацетиленовых спиртов путем конденсации карбинолов с эпихлоргидрином и последующим дегидрохлорированием соответствующих хлоргидринов [1].

С целью получения новых эпоксидных смол, содержащих тройную связь, в настоящей работе осуществлен синтез глицидиловых эфиров ацетиленовых γ -гликолей.

Выяснилось, что при взаимодействии 2-бутин-1,4-диола и 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола с эпихлоргидрином в присутствии каталитического количества эфирата трехфтористого бора образуются как моно- (I), так и дихлоргидрины (II); выходы которых меняются в зависимости от соотношения исходных компонентов. Синтез моно- (III) и диглицидиловых (IV) эфиров осуществляли дегидрохлорированием соответствующих хлоргидринов с помощью едкого кали в водной или эфирной среде:



В случае дегидрохлорирования монохлоргидрина (I, R=H) образовавшийся моноглицидиловый эфир (III, R=H) в условиях реакции подвергается самоконденсации, и поэтому его дегидрохлорирование проводили с помощью *трет*-бутилата натрия в среде эфира. Следует отметить, что диглицидиловый эфир (IV, R=H) получается также по одноступенчатому способу [2], при непосредственном взаимодействии 2-бутин-1,4-диола с эпихлоргидрином в присутствии едкого кали, однако выходы при этом сравнительно невелики.

В аналогичных условиях 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диол не способен вступать в реакцию с эпихлоргидрином.

Экспериментальная часть

Конденсация 2-бутин-1,4-диола с эпихлоргидрином. В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, поместили 5 г (0,058 моля) 2-бутин-1,4-диола (т. пл. 58°) и 30 мл сухого бензола, содержащего 0,05 мл эфирата BF₃. При энергичном перемешивании к нагретой смеси (45—50°) по каплям добавили 10,7 г (0,116 моля) эпихлоргидрина со скоростью, поддерживающей температуру реакционной смеси в пределах 45—50°. После внесения эпихлоргидрина перемешивание при 50° продолжали еще час. Катализатор нейтрализовали избытком триэтиламина (0,5 мл), бензол отогнали и остаток подвергли фракционной перегонке. Получено 3,3 г (31,8%) 2-бутин-1-(β-окси-γ-хлорпропокси)-4-ола (I, R=H) с т. кип. 147—148° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5040; d_4^{20} 1,2583. MR_D найдено 42,03; вычислено 42,08. Найдено %: Cl 19,96; 20,02. C₇H₁₁O₃Cl. Вычислено %: Cl 19,85.

Получено также 6,5 г (41,3%) 1,4-бис-(β-окси-γ-хлорпропокси)-бутина-2 (II, R=H) с т. кип. 187—188° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5070; d_4^{20} 1,2980. MR_D найдено 62,17; вычислено 62,45. Найдено %: Cl 26,30; 26,39. C₁₀H₁₆O₄Cl₂. Вычислено %: Cl 26,15.

Из 8,6 г (0,1 моля) 2-бутин-1,4-диола и 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина в присутствии 0,05 мл эфирата BF₃ в 30 мл сухого бензола получено 8,2 г (45,8%) монохлоргидрина (I, R=H), 4,7 г (17,3%) дихлоргидрина (II, R=H) и обратно получено 2,9 г исходного гликоля.

Конденсация 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола с эпихлоргидрином. Аналогично, из 21,3 г (0,15 моля) диола (т. пл. 93—94°) в растворе 90 мл сухого бензола, содержащего 0,15 мл эфирата BF₃ и 27,7 г (0,3 моля) эпихлоргидрина, получено 11 г (31,3%) 2,5-диметил-3-гексин-2-(β-окси-γ-хлорпропокси)-5-ола (I, R=CH₃) с т. кип. 116—117° при 1,5 мм, который при недолгом стоянии кристаллизуется; т. пл. 69,0—69,5° (из *n*-гексана). Найдено %: Cl 15,34; 15,43. C₁₁H₁₉O₃Cl. Вычислено %: Cl 15,11.

Получено также 18,9 г (38,5%) 2,5-бис-(β-окси-γ-хлорпропокси)-2,5-диметилгексина-3 с т. кип. 162—164° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4841; 2°

d_4^{20} 1,1495. M_{RD} найдено 81,47; вычислено 80,92. Найдено %: Cl 21,30; 21,72. $C_{14}H_{24}O_4Cl_2$. Вычислено %: Cl 21,67.

Из 13,2 г (0,093 моля) 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола и 8,6 г (0,093 моля) эпихлоргидрина в присутствии 0,1 мл эфирата BF_3 в 45 мл сухого бензола получено 8,3 г (38,1%) монохлоргидрина (I, $R=CH_3$), 6,0 г (19,8%) дихлоргидрина (II, $R=CH_3$) и обратно получено 4,5 г исходного гликоля.

Моноглицидиловый эфир 2-бутин-1,4-диола. К трет-бутилату натрия, приготовленному растворением 1,5 г (0,065 г-атома) натрия в трет-бутиловом спирте (~20 г) с последующим осаждением абсолютным эфиром добавили раствор 9,5 г (0,053 моля) монохлоргидрина (I, $R=H$) в 50 мл эфира. После трехчасового перемешивания при 30° реакционную смесь отфильтровали, отогнали эфир, остаток перегнали в вакууме. Получено 5,4 г (71,4%) моноэфира (III, $R=H$) с т. кип. 114—115° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4832; d_4^{20} 1,1613. M_{RD} найдено 34,97; вычислено 35,13. Найдено %: C 58,82; 59,18; H 7,27; 7,42. $C_7H_{10}O_3$. Вычислено %: C 59,14; H 7,09.

Моноглицидиловый эфир 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола. Смесь 6,3 г (0,027 моля) монохлоргидрина (I, $R=CH_3$) и раствора 3 г (0,053 моля) едкого кали в 5 мл воды при 40° перемешивали в течение 5 часов. Продукт экстрагировали эфиром, высушили сернокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 3,2 г (60,2%) моноэфира (III, $R=CH_3$) с т. кип. 88° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4608; d_4^{20} 1,0041. M_{RD} найдено 54,16; вычислено 53,61. Найдено %: C 66,79; 66,81; H 9,14; 9,32. $C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 66,64; H 9,15.

Диглицидиловый эфир 2-бутин-1,4-диола. Аналогично из 12,3 г (0,045 моля) дихлоргидрина (II, $R=H$), раствора 7,6 г (0,135 моля) едкого кали в 8 мл воды получено 6,3 г (70,1%) диэфира (IV, $R=H$) с т. кип. 133—134° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4788; d_4^{20} 1,1459. M_{RD} найдено 49,04; вычислено 48,55. Найдено %: C 60,34; 60,51; H 7,40; 7,49. $C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,59; H 7,12.

По патентным данным [3], диглицидиловый эфир 2-бутин-1,4-диола имеет т. кип. 140—142° при 1 мм и n_D^{20} 1,4783.

При перемешивании 5 г (0,058 моля) 2-бутин-1,4-диола, 27 г (0,292 моля) эпихлоргидрина и 16 г 50%-ного водного раствора едкого кали при 90° в течение 2 часов получено 2,1 г (18,3%) диглицидилового эфира 2-бутин-1,4-диола, с т. кип. 133—135° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4790.

Диглицидиловый эфир 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола. Смесь 9,8 г (0,03 моля) дихлоргидрина (II, $R=CH_3$), 7,5 г (0,0134 моля) едкого кали и 30 мл сухого эфира перемешивали при 30° в течение 5 часов. Получено 4,6 г (60,4%) диэфира (IV, $R=CH_3$) с т. кип. 118—120° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4627; d_4^{20} 1,0369. M_{RD} найдено 67,52; вычис-

лено 67,02. Найдено %: С 65,90; 66,07; Н 8,66; 8,88. $C_{14}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 66,12; Н 8,72.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 II 1966

ԱՅՑՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԳԼԻԿՈԼԵՆՐԻ ԳԼԻՑԻԴԻԴԻԱՑԻՆ ԵՔՑԻՐԵՆՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ Ե Ղ. Ա. ՉԱԿՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ի մ

2-Բուտին-1,4-դիոլը և 2,5-դիմեթիլ-3-հեքսին-2,5-դիոլը էպիքլորհիդրինի հետ BF_3 կթերատի ներկալուծվածք անաղաջնում են համապատասխան մոնո- (I) և դիքլորհիդրիններ (II), որոնց դեհիդրոքլորմամբ ստացվում են նշված գլիկոլների մոնո- (III) և դիգլիցիդիլալին կթերներ (IV):

Ցույց է տրված, որ 2-բուտին-1,4-դիոլի դիգլիցիդիլալին կթերը կարելի է ստանալ նաև մեկ ստադիալով՝ գլիկոլի և էպիքլորհիդրինի փոխազդեցությամբ՝ KOH ներկալուծվածք, սակայն այդ դեպքում ելքերը փոքր են: Նման պայմաններում 2,5-դիմեթիլ-3-հեքսին-2,5-դիոլը էպիքլորհիդրինի հետ ռեակցիայի մեջ չի մտնում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Л. А. Акоюн, Арм. хим. ж., 19, 275 (1966).
2. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, ИЛ, Москва, 1962.
3. Патент США, 2,792,381 [С. А., 51, 15173 (1957)].