

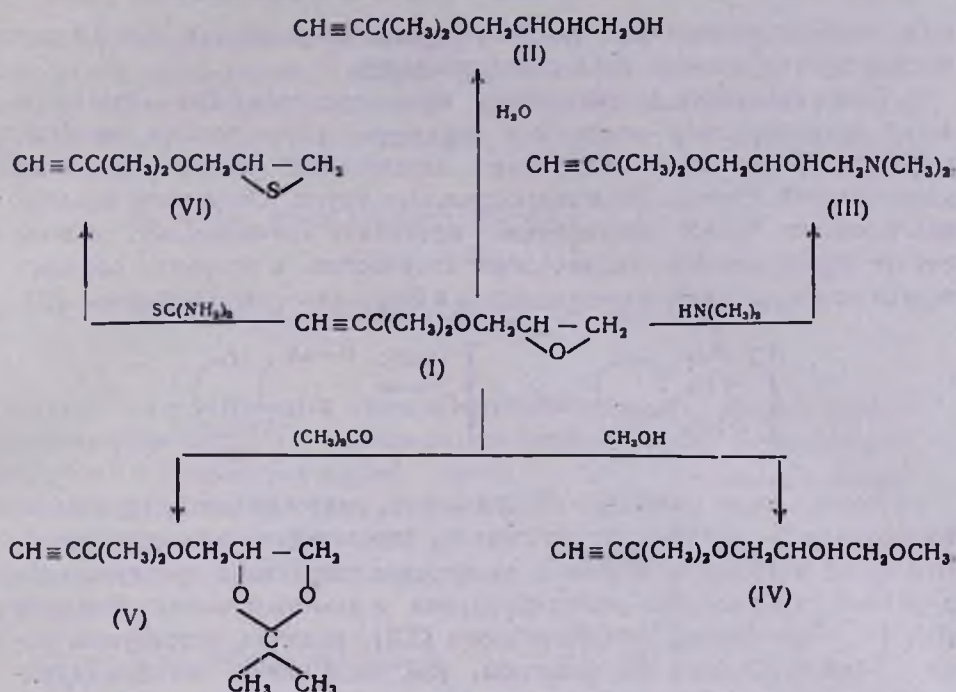
СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИДОВОГО ЭФИРА ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

С. Г. МАЦОЯН, Л. А. АКОПЯН и С. Б. ГЕВОРКЯН

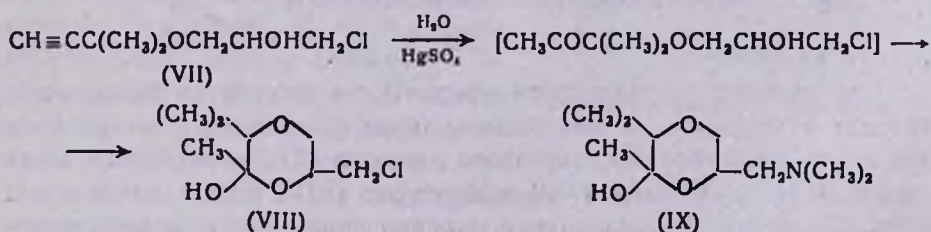
Изучены реакции глицидидового эфира диметилэтинилкарбинола с водой, диметиламином, метиловым спиртом, ацетоном, а также с тиомочевинной. Проведена гидратация некоторых производных глицидидового эфира диметилэтинилкарбинола, приводящая, в зависимости от взаимного расположения тройной связи и гидроксильной группы, к циклическим или линейным соединениям. Найдено, что при конденсации глицидидового эфира диметилэтинилкарбинола с ацетоном в присутствии едкого кали преимущественно получается эпоксисмола, содержащая тройную связь. При окислении глицидидовых эфиров диметил- и метилэтинилкарбинолов кислородом в присутствии однохлористой меди образуются диглицидидовые эфиры соответствующих диацетиленовых гликолей.

Ранее нами был описан синтез ряда глицидидовых эфиров ацетиленовых спиртов [1]. Наличие в молекулах этих эфиров ацетиленовой связи и эпоксигруппы дает возможность получить разнообразные исходные вещества для синтеза новых типов полимеров. С этой целью в настоящей работе изучены некоторые превращения глицидидового эфира диметилэтинилкарбинола (I).

Как следовало ожидать, гидратация α -окисного кольца глицидидового эфира (I) в присутствии серной кислоты протекает без затрагивания тройной связи и приводит к α -эфиру глицерина и ацетиленового спирта (II). Диметиламин энергично присоединяется к эфиру (I), образуя с хорошим выходом эфир аминок спирта (III). При действии метилового спирта на эфир (I) в присутствии метилата натрия гладко образуется α,γ -диэфир глицерина (IV). Реакция глицидидового эфира (I) с ацетоном, катализируемая эфиром BF_3 , легко протекает при комнатной температуре, приводя к соответствующему диоксолановому эфиру (V). При взаимодействии глицидидового эфира (I) с тиомочевинной в водно-диоксановой среде получается тиоокись с выходом 70%, которая легко полимеризуется уже при комнатной температуре.



Соединения, совмещающие в молекуле карбонильную группу с α -окисным кольцом, представляют определенный интерес для получения полимеров путем самоконденсации. С целью получения такого мономера проводили гидратацию 2-окси-3-хлорпропилового эфира диметилэтинилкарбинола* (VII). Однако оказалось, что продукт гидратации эфира (VII) в условиях реакции Кучерова нацело циклизуется с образованием полуацетального соединения (VIII) по схеме:



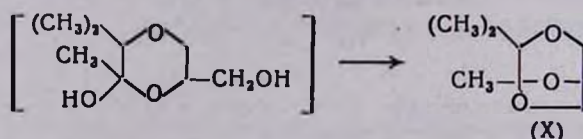
Полученный циклический полуацеталь (VIII), в противоположность α -хлоргидринам, не способен дегидрохлорироваться в обычных условиях и в его ИК-спектре отсутствует характерная частота $\text{C}=\text{O}$ группы. Следует отметить, что в литературе известны случаи, когда в ходе реакции образующиеся γ -оксикетоны превращаются в пятичленные циклические полуацетали [2].

Аналогичным образом гидратация ацетиленового аминспирта (III) приводит к образованию циклического полуацетала (IX), кото-

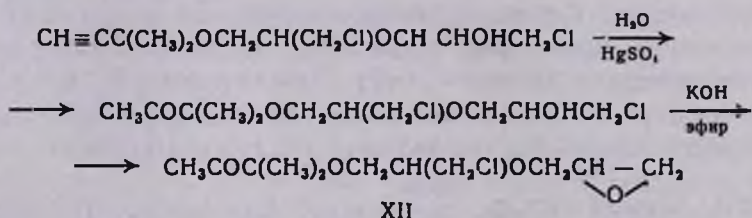
* Непосредственная гидратация эфира (I) приводит к смешанным продуктам.

рый, из-за отсутствия карбонильной группы, не реагирует ни с 2,4-динитрофенилгидразином, ни с семикарбазидом.

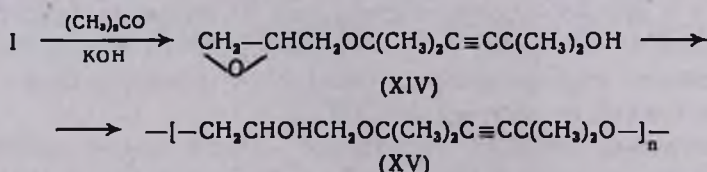
При гидратации ацетиленового эфира глицерина (II) образуется легко сублимируемое вещество с характерным камфорным запахом, в ИК-спектре которого отсутствуют характерные частоты не только карбонильной группы, но и гидроксильных групп. Отсутствие последних доказано также химическими методами. По-видимому, в этом случае образующийся циклический полуацеталь в условиях реакции теряет молекулу воды и превращается в бициклическое соединение (X).



Можно было полагать, что удаление гидроксильной группы от тройной связи должно препятствовать циклизации при гидратации. Это предположение оправдалось на примере гидратации продукта конденсации двух молекул эпихлоргидрина с диметилэтинилкарбинолом (IX) [1]. Полученный кетохлоргидрин (XII), наличие кетогруппы которого подтверждено ИК спектром, (см. рис.) легко дегидрохлорируется с помощью едкого кали в эфире с образованием соединения (XIII), в молекуле которого совмещены карбонильная группа и α -окисное кольцо.

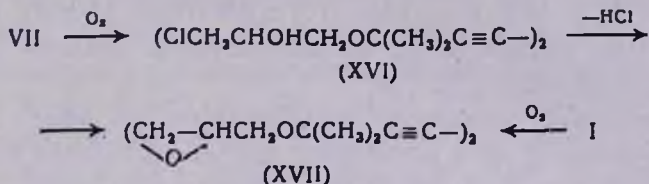


Конденсация ацетиленового эфира (I) с ацетоном по Фаворскому приводит в основном к низкомолекулярному полимеру и при этом ожидаемый моноэфир ацетиленового гликоля (XIV) получается лишь с выходом 10%. Полимер (XV) и моноэфир (XIV) имеют одинаковый состав. По-видимому, зарождение молекул эпоксиспирта в виде алкоголята [3] способствует самоконденсации молекул за счет реакции α -окисного кольца с гидроксидом по схеме:

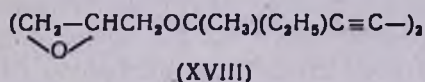


При окислении, хлоргидринового эфира (VII) кислородом в присутствии однохлористой меди с последующим дегидрохлорированием

полученного диацетиленового эфира (XVI) или непосредственным окислением глицидилового эфира (I) с высоким выходом, в виде бесцветных кристаллов, образуется диацетиленовый бис-эпоксифир (XVII), который является исходным мономером для синтеза новых эпоксисмол



Продукты окислительного сдвигания глицидиловых эфиров метилэтинилкарбинола, 1-этинилциклогексанола, а также β-диметилэтинилметокси-α-хлорметилатанола представляют собой вязкие трудно перегоняющиеся жидкости. Без разложения перегоняется лишь бис-эпоксифир (XVIII).



Экспериментальная часть

Гидратация α-окисного кольца глицидилового эфира диметилэтинилкарбинола. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, поместили 19 г эфира (I), 60 мл воды и 0,6 г 96%-ной серной кислоты. При перемешивании нагревали реакционную смесь до начала экзотермической реакции (~75°), после чего прекратили нагревание и холодной водой поддерживали температуру около 80°. После окончания экзотермической реакции смесь нагревали при 80° в течение 3 часов. Продукт нейтрализовали и высалили поташом, экстрагировали эфиром и высушили сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 14,4 г (67,3%) 1-диметилэтинилметоксипропандиола-2,3 (II) с т. кип. 88–89° при 1 мм: n_D^{20} 1,4622; d_4^{20} 1,0440. M_{R_D} найдено 41,67; вычислено 41,83. Найдено %: С 60,61, Н 8,74. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено %: С 60,73; Н 8,92.

Присоединение диметиламина к глицидиловому эфиру диметилэтинилкарбинола. В круглодонную колбу поместили 24 г 20%-ного водного раствора диметиламина и 5 г эфира (I). Перемешивание вызывает повышение температуры до 45° и быструю гомогенизацию

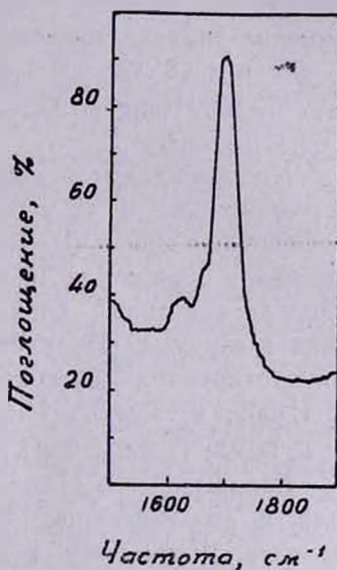


Рис. 1. ИК спектр кетохлоргидрина XII.

реакционной смеси. После окончания экзотермической реакции, для ее завершения, колбу закупорили пробкой и нагревали в течение 2 часов при 45°. Продукт реакции насытили едким кали, экстрагировали эфиром, высушили безводным едким кали и разогнали в вакууме. Получено 5,6 г (85,2%) 1-диметилэтинилметокси-3-диметиламинопропанола-2 (III) с т. кип. 101—102° при 11 мм; n_D^{20} 1,4521; d_4^{20} 0,9390. M_{RD} найдено 53,22; вычислено 53,49. Найдено %: N 7,51; $C_{10}H_{18}O_2N$. Вычислено %: N 7,56.

Присоединение метанола к глицидиловому эфиру диметилэтинилкарбинола. В 45 г метилового спирта растворили 0,45 г (1%) натрия и добавили 20 г эфира (I). Реакционную смесь нагревали 6 часов при 50°. После отгонки избытка метанола в вакууме реакционную смесь обработали водой, экстрагировали эфиром, высушили сернокислым магнием и разогнали в вакууме. Получено 20 г (81,4%) α,γ -метил-диметилэтинилметилового эфира глицерина (IV) с т. кип. 98—99° при 12 мм; n_D^{20} 1,4440; d_4^{20} 0,9832. M_{RD} найдено 46,53; вычислено 46,57. Найдено %: C 62,70, H 9,42; $C_6H_{12}O_3$. Вычислено %: C 62,77; H 9,36.

Присоединение ацетона к глицидиловому эфиру диметилэтинилкарбинола. К 25 г ацетона, содержащего 0,2 мл эфирата BF_3 , добавили 5 г эфира (I). После суточного стояния реакционную смесь тщательно обработали 10 мл насыщенного водного раствора поташа, отделили ацетонный слой, высушили сернокислым магнием и разогнали в вакууме. Получено 5,5 г (77,7%) 2,2-диметил-4-диметилэтинилметоксиметил-1,3-диоксолана (V) с т. кип. 90—91° при 11 мм; n_D^{20} 1,4365; d_4^{20} 0,9657. M_{RD} найдено 53,74; вычислено 53,73. Найдено %: C 66,48; H 9,01. $C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 66,64; H 9,15.

Взаимодействие глицидилового эфира диметилэтинилкарбинола с тиомочевинной. В колбу поместили 4,8 г эфира (I), 10 мл диоксана, 10 мл воды и 4,8 г тиомочевины. Реакционную смесь интенсивно перемешивали при 50° в течение 1 часа, затем тщательно экстрагировали эфиром и высушили сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 3,7 г (70,0%) тиоокиси диметилэтинилметоксипропилена (VI) с т. кип. 43° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4885; d_4^{20} 0,9985. M_{RD} найдено 45,12; вычислено 44,59. Найдено %: S 20,22; $C_8H_{12}OS$. Вычислено %: S 20,52.

При замене водно-диоксанового раствора метиловым спиртом выход тиоокиси снижается до 18% вследствие полимеризации продукта в процессе реакции.

Гидратация 1-диметилэтинилметокси-3-хлорпропанола-2. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, поместили 30 г хлоргидрина (VII), 90 г 90%-ного метилового спирта и 2 г сернокислой ртути. При интенсивном перемешивании реакционную смесь нагревали до начала экзотермической реакции (~50°) и поддерживали температуру около

50—55° в течение 5 часов. Метанол отогнали в вакууме, остаток нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром, высушили сернокислым магнием и разогнали в вакууме. Получено 23,7 г (71,7%) 1,1-диметил-2-метил-2-окси-4-хлорметилдиоксана-1,4 (VIII) с т. кип. 109—110° при 11 мм; n_D^{20} 1,4632; d_4^{20} 1,1399. MR_D найдено 47,05; вычислено 46,62. Найдено %: Cl 18,56; $C_8H_{15}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 18,21.

Гидратация 1-диметилэтинилметокси-3-диметиламинопропанола-2. В колбу поместили 10,6 г эфира (III). При охлаждении водой и энергичном перемешивании постепенно добавили 8,5 г 67,7%-ной серной кислоты и 0,3 г сернокислой ртути. При интенсивном перемешивании реакционную смесь нагревали при 65° в течение 6 часов. Продукт разбавили 5 мл воды, нейтрализовали 25%-ным водным раствором аммиака, экстрагировали эфиром, высушили сернокислым магнием и разогнали в вакууме. Получено 9,2 г (79,1%) 1,1-диметил-2-метил-2-окси-4-диметиламинометилдиоксана-1,4 (IX) с т. кип. 125° при 11 мм. После перегонки продукт затвердел: т. пл. 49°. Найдено %: N 7,10; $C_{10}H_{21}O_3N$. Вычислено %: N 6,90.

Гидратация 1-диметилэтинилметоксипропандиола-2,3. Опыт с 11,0 г эфира глицерина (II) в 40 г 90%-ного метилового спирта в присутствии 0,75 г сернокислой ртути проводили аналогично предыдущим. После удаления эфира в перегонной колбе осталось 8,2 г (74,5%) вещества с т. пл. 53° в виде бесцветных кристаллов. Предполагаемое бициклическое соединение (X) очищали двукратной сублимацией в вакууме (11 мм) при 60—65°. Найдено %: C 60,85; H 8,88; $C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: C 60,73 H 8,92.

Гидратация β -(диметилэтинилметокси)- α,β' -ди(хлорметил)- β' -окси-диэтилового эфира. Аналогичным образом из 23 г диэфира (XI), 70 г 90%-ного метилового спирта и 1,5 г сернокислой ртути перемешиванием в течение 6 часов при 60° получили 17,1 г (69,6%) β -(диметилацетилметокси)- α,β' -ди(хлорметил)- β' -оксидиэтилового эфира (XII) с т. кип. 142° при 1 мм; n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 1,2029. MR_D найдено 67,34; вычислено 67,55. Найдено %: Cl 24,87. $C_{11}H_{20}O_4Cl_2$. Вычислено %: Cl 24,70.

На рисунке приведена часть спектра кетохлоргидрина (XII); поглощение при 1720 cm^{-1} свидетельствует о наличии кетогруппы.

Дегидрохлорирование β -(диметилацетилметокси)- α,β' -ди-(хлорметил)- β' -окси-диэтилового эфира. К 3 г едкого кали в 20 мл сухого эфира при перемешивании порциями добавили раствор 10,4 г диэфира (XII) в 10 мл эфира. Перемешивание продолжали 2 часа при комнатной температуре и 1 час при 40°. К продукту реакции добавили 50 мл сухого эфира, фильтрованием отделили осадок, фильтрат подвергли перегонке в вакууме. Получено 8,2 г (90,3%) глицидилового эфира β -диметилацетилметокси- α -хлорметилэтанола (XIII) с т. кип. 123—124° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4628; d_4^{20} 1,1337. MR_D найдено

60,89; вычислено 60,61. Найдено %: Cl 14,00; $C_{11}H_{19}O_4Cl$. Вычислено %: Cl 14,14.

Конденсация ацетона с глицидиловым эфиром диметилэтинилкарбинола. В колбу поместили 3,4 г порошкообразного едкого кали и 35 мл сухого эфира, при охлаждении холодной водой и интенсивном перемешивании порциями добавили 7,1 г эфира (I). Через час реакционную смесь охладил льдом с солью и по каплям добавили раствор 3,5 г ацетона в 5 мл сухого эфира. Перемешивание продолжали в течение 6 часов. На следующий день продукт гидролизировали водой, экстрагировали эфиром, экстракт нейтрализовали углекислым газом и высушили сернокислым магнием. Получен 1 г (10,0%) моноглицидилового эфира 3-гексин-2,5-диметил-2,5-диола (XIV) с т. кип. 88—89° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4600 [4] и 5,4 г (53,8%) полимера (XV). Полимер очистили двукратным осаждением из ацетонового раствора петролевым эфиром. Найдено %: C 66,66; H 9,31. $(C_{11}H_{18}O_3)_n$. Вычислено %: C 66,64; H 9,15. Средний молекулярный вес, определенный по концевым эпоксидным группам, составляет 1400.

Окисление 1-диметилэтинилметокси-3-хлорпропанола-2. В колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и барботером, поместили 10 г хлоргидрина (VII), 8 г метилового спирта, 2 г пиридина и 0,2 г однохлористой меди. При интенсивном перемешивании при 35° в течение 10 часов пропускали медленный ток сухого кислорода. Продукт обработали 40 мл насыщенного водного раствора хлористого аммония, экстрагировали эфиром, высушили сернокислым магнием. Получено 8,6 г (86,9%) 2,7-бис-(β -окси- γ -хлорпропокси)-2,7-диметиллоктадиина-3,5 (XVI) с т. кип. 194—195° при 1,5 мм; т. пл. 74° (из *n*-гептана). Найдено %: Cl 20,16; $C_{18}H_{24}O_4Cl_2$. Вычислено %: Cl 20,19.

Дегидрохлорирование 2,7-бис-(β -окси- γ -хлорпропокси)-2,7-диметиллоктадиина-3,5. В колбу поместили раствор 5,3 г дихлоргидрина (XVI) в 25 мл сухого эфира и при интенсивном перемешивании добавили 3,4 г порошкообразного едкого кали. Перемешивание продолжали в течение 3 часов при 35—40°. К продукту добавили 30 мл сухого эфира и фильтрованием отделили осадок. После отгонки эфира остаток закристаллизовался. Получено 3,7 г (88,1%) диглицидилового эфира 3,5-октадиин-2,7-диметил-2,7-диола (XVII) с т. пл. 64° (из петролевого эфира с т. кип. 30—60°). Найдено %: C 69,10; H 7,99; $C_{18}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 69,04; H 7,97.

Окисление глицидилового эфира диметилэтинилкарбинола. В колбу поместили 7,4 г глицидилового эфира (I), 30 мл пиридина и 0,2 г однохлористой меди. При интенсивном перемешивании через реакционную смесь пропускали медленный ток сухого кислорода. После окончания экзотермической реакции (50—55°) пропускали кислород еще в течение 1 часа при 40°. Пиридин отогнали в вакууме, остаток растворили в эфире, 3—4 раза тщательно промыли водой,

высушили сернокислым магнием. После отгонки эфира получено 5,9 г (80,3%) диглицидилового эфира 3,5-октадин-2,7-диметил-2,7-диола (XVII) с т. пл. 64° (из петролейного эфира с т. кип. $30-60^\circ$).

Окисление глицидилового эфира метилэтилэтинилкарбинола. Аналогично из 5,7 г глицидилового эфира метилэтилэтинилкарбинола в 20 мл пиридина в присутствии 0,2 г однохлористой меди получено 4,8 г (84,8%) диглицидилового эфира 4,6-декадин-3,8-диметил-3,8-диола (XVIII) с т. кип. 166° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5032; d_4^{20} 1,0348. M_{RD} найдено 87,56; вычислено 83,49. Найдено %: С 70,52; Н 8,57; $C_{18}H_{28}O_4$. Вычислено %: С 70,56; Н 8,55.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 6 III 1967

ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ ԴԻՄԵԹԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԳԼԻՑԻԴԻԼԱՑԻՆ ԵԹԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ, Լ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ն Ա Մ

Նախկինում մենք սինթեզել ենք մի շարք ացետիլենային կարբինոլների գլիցիդիլային եթերներ: Վերջիններս իրենց մոլեկուլներում համատեղելով ացետիլենային կապ և էպօքսիդային խումբ, հնարավորություն են տալիս ստանալու տարբեր ելանյութեր նոր տիպի պոլիմերների սինթեզի համար:

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված են դիմեթիլէթինիլկարբինոլի գլիցիդիլային եթերի ռեակցիաները ջրի, դիմեթիլամինի, մեթանոլի, ացետոնի, ինչպես նաև թիոմիզանյութի հետ: Ստացված և բնութագրված են նշված ռեակցիաների պրոդուկտները (II—IV):

Հիդրատացրել ենք դիմեթիլէթինիլկարբինոլի մի քանի ածանցյալներ՝ 1-դիմեթիլէթինիլմեթօքսի-3-քլորպրոպանոլ-2-ը, 1-դիմեթիլէթինիլմեթօքսի-3-դիմեթիլամինապրոպանոլ-2-ը, 1-դիմեթիլէթինիլմեթօքսիպրոպանդիոլ-2, 3-ը և β-(դիմեթիլէթինիլմեթօքսի)-α,β'-դի(քլորմեթիլ)-β'-օքսի-դիէթիլեթերը: Հիդրատացրան՝ կախված եռակի կապի և հիդրօքսիլային խմբի փոխադարձ դիրքից, հանգեցնում է ցիկլիկ(1,4-դիօքսանային) կամ գծային միացությունների (VIII—X, XII):

Ցուլց է տրված, որ դիմեթիլէթինիլկարբինոլի գլիցիդիլային եթերն ացետոնի հետ, KOH ներկայությամբ կոնդենսելիս հիմնականում ստացվում է եռակի կապ պարունակող էպօքսիդային խեժ (XV):

Դիմեթիլ- և մեթիլէթիլէթինիլկարբինոլների գլիցիդիլային եթերները պղնձի մոնոքլորիդի ներկայությամբ օքսիդացնելիս առաջանում են համապատասխան դիացետիլենային գլիկոլների դիգլիցիդիլային եթերները (XVII, XVIII), որոնք ելային մոնոմերներ են նոր էպօքսիխեժերի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 19, 275 (1966).
2. H. Hibbert, M. Grieg, Canad. J. Res., 4, 258 (1931); [С. А. 25, 2973 (1931)];
Э. Д. Венус-Данилова, Е. П. Бричко, ЖОХ, 17, 1549, 1849 (1947); Э. Д. Венус-Данилова, Л. А. Павлова, ЖОХ, 19, 1755 (1949).
3. И. М. Гвердцители, Ш. Г. Микадзе, ДАН СССР, 89, 861 (1953).
4. С. Г. Мацюян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 20, (1967).