

СИНТЕЗ 2,3-ДИБРОМПРОПИЛОВЫХ ЭФИРОВ

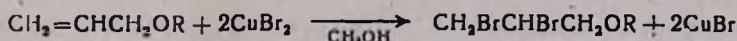
А. Е. КАЛАЙДЖЯН, С. Г. АКОПЯН, С. В. АРАКЕЛОВА и К. А. КУРГИНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 28 I 1982

2,3-Дибромпропиловые эфиры применяются для получения бромаллиловых [1] и пропаргиловых [2] эфиров. Известны способы получения указанных эфиров действием брома на эфиры глицерина в присутствии красного фосфора [3] или бромированием аллиловых эфиров в среде диэтилового эфира [4, 5].

Нами разработан удобный способ получения 2,3-дибромпропиловых эфиров бромированием аллиловых эфиров бромной медью в среде метанола:



Эфиры получают с 80—90% выходом с высокой чистотой. Выделившаяся в процессе бромирования медь после регенерации может быть снова использована.

Попытки получить этим путем дихлорпропиловые эфиры не увенчались успехом.

Экспериментальная часть

Общая методика получения 2,3-дибромпропиловых эфиров. К смеси 60 г (0,27 моля) бромной меди, 50 мл метанола при 65° добавляют 0,1 моля аллилового эфира и перемешивают 2 ч. После охлаждения к реакционной смеси добавляют 200 мл эфира, фильтруют, фильтрат промывают 10% водным раствором хлористого аммония и сушат над CaCl₂. Перегонкой получают 2,3-дибромпропиловые эфиры (табл.).

Таблица
Физические константы и выходы 2,3-дибромпропиловых эфиров

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Лит-ра
CH ₃	90	72—76/10	1,5040	1,7999	3
C ₂ H ₅	89	77—79/10	1,4900	1,6890	4
<i>n</i> -C ₃ H ₇	83	76—78/5	1,4870	1,6100	4
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	82	72—76/5	1,4861	1,6091	4
<i>n</i> -C ₄ H ₉	85	82—84/5	1,4860	1,5238	4
C ₆ H ₁₁	85	125—127/5	1,5175	1,5100	
C ₈ H ₅	88	141—144/3	1,5760	1,8240	
C ₆ H ₅ CH ₂	82	142—145,2	1,5572	1,5722	3
BrCH ₂ CHBrCH ₂	84	157—162/1	1,5630	2,1396	3

1. К. А. Кургиян, А. Е. Колайджян, Н. М. Ростомян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 34, 422 (1981).
2. J. Marszak, M. Diament, J. P. Guermont, Mem. services chem. état, 35, 67 (1950).
3. В. М. Введенский, Укр. хим. ж., 25, 203 (1959).
4. В. М. Федосеев, Е. Ф. Симонов, А. Б. Силаев, ЖОХ, 32, 3083 (1962).
5. В. М. Федосеев, А. В. Силима, А. Б. Силаев, ЖОХ, 32, 3432 (1962).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 415 (1983 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.772+547.78+547.79

КАТАЛИЗИРУЕМАЯ АЦЕТАТОМ РТУТИ РЕАКЦИЯ
ВИНИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ АЗОЛАМИ

Ацетат ртути в присутствии сильных кислот катализирует реакцию винилового обмена между сложным виниловым эфиром (винилацетат), а трифторацетат ртути—между простым виниловым эфиром (винилбутиловый эфир) и N-H гетероциклическими соединениями [1—4].

Нами найдено, что ацетат ртути является хорошим катализатором реакции винилбутилового эфира (ВБЭ) с некоторыми азотсодержащими азолами, причем возможность протекания и направление реакции сильно зависят от основности азолов.

Так, при взаимодействии ВБЭ с 3(5)-метилпиразолом (рКа 3,55) и 3,5-диметилпиразолом (рКа 4,38) реакция направляется в сторону образования соответствующих виниловых производных (винилового обмена), в то время как с менее основными—пиразолом (рКа 2,53) и 1,2,4-триазолом (рКа 2,30)—реакция практически не протекает.

Увеличение кислых свойств азолов, как в случае тетразола, приводит к образованию продукта присоединения.

Попытка осуществления реакции ВБЭ с имидазолом (рКа 6,95) была безуспешной, вероятно, из-за связывания последним катализатора и выпадения комплексной соли в осадок.

1-Винил-3(5)-метилпиразол. Смесь 8,2 г (0,1 моля) 3(5)-метилпиразола, 50 г (0,5 моля) ВБЭ, 3,18 г (0,01 моля) ацетата ртути и 0,01 г гидрохинона перемешивают при 50° 24 ч. Прибавляют 7 г ацетата натрия и перемешивание продолжают еще 1 ч при 20°. Выпавший осадок отфильтровывают и после удаления избытка ВБЭ остаток перегоняют в вакууме. Получено 8,1 г (75%) смеси изомерных 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метилпиразолов (соотношение 76:24 по ГЖХ) с т. кип. 52—55°/10 мм, n_D^{20} 1,5150, d_4^{20} 0,9835 [5].

Аналогично получены 1-винил-3,5-диметилпиразол, выход 95%, т. кип. 73—74°/10 мм, n_D^{20} 1,5170 [6], и смесь изомерных 1-(α -бутоксипропил)- и 2-(α -бутоксипропил)тетразолов (соотношение 30:70), выход 70%, т. кип. 63—66°/1 мм, n_D^{20} 1,4433 [7].