

3. Э. Е. Каплян, Н. П. Титевоян, Э. М. Айвазян, Г. М. Мкрян, ЖОрХ, 11, 1364 (1975).
4. Г. Г. Мкрян, Э. Е. Каплян, Г. М. Мкрян, ЖОрХ, 17, 1575 (1981).
5. Г. М. Мкрян, Р. Х. Айрапетян, А. А. Погосян, Э. М. Айвазян, Арм. хим. ж., 34, 242 (1981).
6. Г. М. Мкрян, Р. Х. Айрапетян, Г. Г. Мкрян, Э. Е. Каплян, ЖОрХ, 19, 1387 (1983).

Армянский химический журнал, т 37, № 2, стр. 101—104 (1984 г.)

УДК 547.431.4

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-ГАЛОИДАЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ

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

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 24 II 1983

Разработан способ получения 2-галоидаллиловых эфиров взаимодействием 1,2,3-тригалоидпропанов со спиртами в присутствии водного раствора гидроокиси натрия и катализатора фазового переноса.

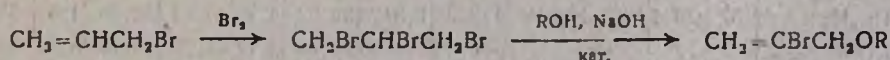
Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Работа посвящена методам получения 2-галоидаллиловых эфиров, нашедших применение в основном для получения пропаргиловых эфиров [1].

В литературе известен способ получения 2-галоидаллиловых эфиров дегидрогалогенированием 2,3-дигалоидпропилалкиловых эфиров [2]. Последние, в свою очередь, получают действием брома на эфиры глицерина в присутствии красного фосфора [3] или бромированием аллиловых эфиров [4, 5]. Указанные методы многостадийны, и их осуществление связано со значительными трудностями, обусловленными использованием натрия, фосфора и т. д.

Нами разработан метод получения 2-бромаллиловых эфиров из трибромпропана и соответствующего спирта в водных растворах гидроокиси натрия в условиях межфазного катализа. В качестве катализатора использован триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБАХ).

Поскольку трибромпропан получают бромированием аллилбромидом, то этот процесс нам удалось осуществить одnoreакторным вариантом, непосредственно из аллилбромидом, без выделения и очистки промежуточных продуктов по схеме:

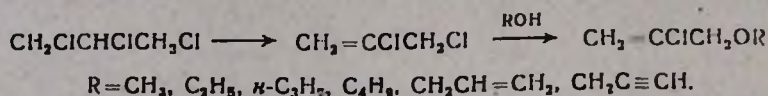


где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2=\text{CBrCH}_2, \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}, \text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_3.$

Реакция идет при умеренной температуре (40—50°). Выходы продуктов достигают 70—80%. Константы и выходы полученных продуктов приводятся в табл. 1.

Нами показано, что реакция идет также без катализатора, однако при этом требуются сухая щелочь и большой избыток спирта, затрудняющие работу с такими системами.

Аналогично способу получения бромаллиловых эфиров осуществлен синтез хлораллиловых эфиров из трихлорпропана. Однако реакция в этом случае протекает с более низкой избирательностью и при более жестких условиях (табл. 2).



Следует отметить, что для спиртов, не растворимых в воде и имеющих близкие температуры кипения с соответствующими алкилгалоидаллиловыми эфирами, этот метод мало пригоден, т. к. не позволяет получать чистые конечные продукты.

Экспериментальная часть

Чистота продуктов проверялась методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-72 м, колонка 2 м, носитель--хромосорб-В, пропитанный 7% полиэтиленгликолядипината, температура 90—150°.

Для всех галоидаллиловых эфиров характерны частоты поглощений в ИК спектрах при 1645 ($\text{C}=\text{C}$) и 1120 (COC) см^{-1} , соответственно.

Общая методика получения 2-бромаллиловых эфиров в присутствии катализатора. а) К смеси 0,8 моля NaOH , 70 мл воды, 0,3 моля спирта и 2 г ТЭБАХ добавляют 0,2 моля трибромпропана и перемешивают 4 ч при 45—50°. Органический слой отделяют, промывают водой и сушат над хлористым кальцием.

Перегонкой получают 2-бромаллиловые эфиры (табл. 1).

Таблица 1

Алкилбромаллиловые эфиры $\text{CH}_2=\text{CBrCH}_2\text{OR}$

R	Выход, %		Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
	без кат.	с кат.				С	Н	Br	С	Н	Br
CH_3^*	77	78,8	120—125/680	1,379	1,4665	31,81	4,71	52,77	31,71	4,64	52,98
C_2H_5^*	73	76	129—134/680	1,344	1,4610	34,57	5,2	48,88	36,36	5,45	49,49
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	77	67	104—110/145	1,28	1,4650	39,92	6,16	44,24	40,22	6,14	44,7
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	87	54	105—310/115	1,2838	1,4637	41,88	6,45	42,63	43,5	6,74	41,5
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	74	70	43—54/10	1,3523	1,4726	39,22	5,34	45,77	40,7	5,08	45,20
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	57	75,4	125—130/10	1,3228	1,5412	52,82	4,79	35,24	52,86	4,85	35,24
$\text{CH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$	—	72	59/1	1,6759	1,5195	29,13	3,17	61,79	28,13	3,12	62,5
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	—	66	40—45/5	1,399	1,482	40,31	4,3	46,65	41,14	4,00	45,7

* Из лит. [6].

б) К 0,2 моля аллилбромиды добавляют по каплям 0,2 моля брома при 35—40°. Затем к полученному трибромпропану добавляют смесь 32 г (0,8 моля) NaOH , 70 мл воды, 0,6 моля спирта, 2 г ТЭБАХ и перемешивают 4 ч при 60°. Органический слой отделяют, промывают водой

и сушат над хлористым кальцием. Перегонкой получают этилбромаллиловый эфир.

Общая методика получения 2-бромаллиловых эфиров в отсутствие катализатора. К смеси 0,8 моля NaOH, 0,6 моля спирта добавляют 0,2 моля трибромпропана и перемешивают 4 ч при 45°. После охлаждения к реакционной смеси добавляют воду, образовавшийся органический слой отделяют, сушат над хлористым кальцием. Перегонкой получают 2-бромаллиловые эфиры (табл. 1).

Общая методика получения 2-хлораллиловых эфиров в присутствии катализатора. К смеси 0,8 моля едкого натра, 32 г воды, 0,6 моля спирта и 2 г ТЭБАХ добавляют 0,2 моля трихлорпропана и перемешивают 3 ч при 60°. Затем обратный холодильник меняют на нисходящий и реакционную смесь разгоняют. Отгон промывают водой и сушат над хлористым кальцием. В тех случаях, когда спирт, присутствующий в отгоне, плохо растворяется в воде, производят дополнительную разгонку отгона (табл. 2).

Таблица 2

Алкилхлораллиловые эфиры $\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{OR}$

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найде.ло, %			Вычислено, %		
					С	Н	Cl	С	Н	Cl
CH_3	63	92—94/680	1,034	1,4242	44,89	6,43	35,3	45,07	6,57	33,33
C_2H_5	75	110—115/680	1,003	1,4256	49,6	7,13	29,89	49,79	7,47	29,46
C_4H_9	40	152—153/680	0,954	1,4273	56,62	8,37	24,33	56,57	8,75	23,9
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	54	125—130/680	1,0076	1,4410	53,46	6,54	27,77	54,34	6,79	26,79
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	75	72/50	1,06	1,4520	55,72	5,59	26,82	55,17	5,36	27,2

2-ՀԱԼՈՍԼԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՄԵԹՈԴ

Ս. Վ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ, Ա. Ե. ԿԱԼԱՅՋՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՒՐԳԻՆՅԱՆ

Նկարագրված է նատրիումի հիդրօքսիդի շրային լուծույթների և միջֆազային կատալիզատորների ներկայությամբ 1,2,3-տրիհալոպրոպանի և ալկիրտների փոխազդմամբ 2-հալոալիլ եթերների ստացումը:

A METHOD FOR THE PREPARATION OF 2-HALOALLYL ETHERS

S. V. ARAKELOVA, A. Ye. KALAYJIAN and K. A. KURGINIAN

The title compounds have been obtained by the interaction of 1,2,3-trihalopropanes and alcohols in the presence of aqueous solutions of sodium hydroxide and interphase catalysts.

1. С. Ф. Караев, Ш. В. Гариева, Усп. хим., 49, 1774 (1980).
2. К. А. Кургиян, А. Е. Калатиджян, Н. М. Ростомян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 34, 422 (1978).
3. В. М. Введенский, Укр. хим. ж., 25, 203 (1959).
4. В. М. Федосеев, Е. Ф. Симонов, А. Б. Силасв, ЖОХ, 32, 3083 (1962).
5. В. М. Федосеев, А. В. Силима, А. Б. Силаев, ЖОХ, 32, 3432 (1962).
6. Словарь орг. соедин., т. 1, стр. 265.

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 104—108 (1984 г.)

УДК 547.811+547.222

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАТАМИНА И КРАУН-ЭФИРОВ ПРИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИИ 4-ХЛОРТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН, А. И. ДВОРЯНЧИКОВ, А. А. АХНАЗАРЯН
и М. Г. АРЗУМАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 I 1983

Изучено влияние некоторых краун-эфиров и катамина АБ на дегидрохлорирование 4-метил-4-хлор-3-замещенных тетрагидропиранов и 4-(β-метоксиэтил)-4-хлортетрагидропиранов. Показано, что краун-эфиры I—IV увеличивают как скорость дегидрохлорирования, так и выход конечного продукта.

Рис. 1, табл. 2, библи. ссылок 4.

Успехи химии межфазного катализа позволили существенным образом интенсифицировать множество процессов, в том числе реакцию элиминирования [1]. Эффект достигается либо применением солей с липофильным катионом (ониевые соединения), облегчающих перенос аниона в органическую фазу, либо краун-эфиров, образующих комплексы с катионами металлов и, таким образом, повышающих реакционную способность анионов. Однако следует отметить, что для препаративных целей чаще всего используются ониевые соединения [1, 2]; краун-эфиры и криптаты из-за их малодоступности применяются лишь в отдельных случаях [3]. Поэтому многие вопросы относительной каталитической активности широко применяемых четвертичных аммониевых солей и краун-эфиров до сих пор остаются мало освещенными, особенно в реакциях элиминирования.

В этом отношении довольно любопытны данные, полученные нами в ходе изучения дегидрохлорирования некоторых 4-хлортетрагидропиранов. Было установлено (ГЖХ), что в водно-щелочной среде (55—70°, 3 ч) влияние краун-эфиров на дегидрохлорирование очень незначительно, тогда как катамин АБ дает более ощутимый результат.

В щелочно-спиртовой среде более активны краун-эфиры. Использовались: дибензо-18-краун-6 (I), 12,17-дибутил-1,4,7,10-тетраокса-14-хлор-11,18-дион-14-циклооктадецан (II), 12,17-дипропил-1,4,7,10-тетра-