

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИПРОПАРГИЛОВОГО ЭФИРА

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

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

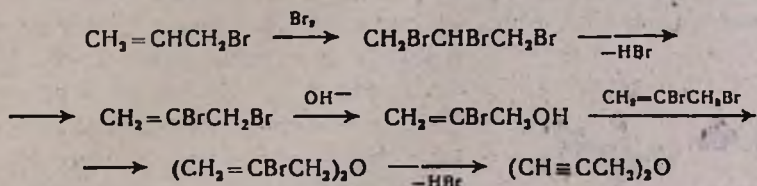
Поступило 5 II 1985

В последнее время пропаргилловые эфиры (ПЭ) привлекают внимание в связи с широким спектром полезных свойств: они проявляют биологическую активность, способствуют торможению коррозии, содействуют флотации редких металлов и повышают энергоемкость ракетных топлив [1].

В этом отношении определенный интерес представляет также дипропаргилловый эфир (ДПЭ).

Известные методы синтеза ДПЭ алкилированием пропаргиллового спирта пропаргилбромидом в ДМСО [2] и дегидрогалогенированием 2,3-дибромпропилового эфира амидом натрия [3] многостадийны и связаны с применением различных органических растворителей, металлического натрия, жидкого аммиака.

Нами разработан однореакторный способ получения ДПЭ из аллилбромидов. Этот процесс включает в себя пять последовательных реакций, которые благодаря применению фазового катализа осуществляются в одном реакторе без выделения и очистки промежуточных соединений. Выход продукта 75%.



При проведении синтеза необходимо точное соблюдение температурного режима на каждой стадии и особенно на последней, т. к. повышение температуры приводит к осмолению ДПЭ и значительному снижению его выхода. ДПЭ из реакционной смеси выделяется пароотгонкой. Чистота полученного таким путем продукта по ГЖХ 98%.

В этих процессах полностью исключены органические растворители и такие обычные приемы, как экстракция, вакуумная перегонка.

Экспериментальная часть

Чистота продуктов проверялась методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-72, колонка 2 м, носитель—хромосорб-В, пропитанный 7% ПЭГА, температура 130°.

Получение дипропаргиллового эфира. К 60 г (0,5 моля) свежеперегнанного аллилбромидов добавляют по каплям 80 г (0,5 моля) брома. Образование стойкой красной окраски реакционной смеси свидетель-

ствует об окончании реакции. Затем добавляют раствор 48 г (1,2 моля) NaOH в 240 мл воды, 4 г триэтилбензиламмонийхлорида и перемешивают 4 ч при 70°. К полученной смеси добавляют 200 г (5 молей) NaOH, 3 г стабилизатора НГ-22—46 и 3 г триэтилбензиламмоний хлорида. Смесь перемешивают 2 ч при 95—100°. Пароотгонкой при 110—115° выделяют продукт с водой, отделяют от воды, сушат $MgSO_4$. Получают 17,6 г (75%) ДПЭ 98% чистоты. Т. кип.—118°/680 мм, n_D^{20} 1,4452, d_4^{20} 0,9356 [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Караев С. Ф., Гараева М. Б. — Усп. хим., 1980, т. 49, вып. 9, с. 1774.
2. Вартанян Р. С., Казарян Ж. В., Кучеров В. Ф. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 4, с. 295.
3. Marszak J. — Compt. Rend., 1952, vol. 235, p. 252.

Армянский химический журнал, т. 39, № 8, стр. 530—531 (1986 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 64 1.64.182.4/6

НЕСФЕРИЧЕСКИЕ АГРЕГАТЫ В БЕЗЭМУЛЬГАТОРНЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ ПОЛИСТИРОЛА

На электронно-микроскопических фотоснимках безэмульгаторных латексных частиц, полученных при полимеризации стирола в двухфазной статической системе мономер—0,2% водный раствор $K_2S_2O_8$, помимо сферических частиц (рис. А), нами обнаружены агрегаты, напоминающие дендриты (рис. Б, В). Можно предположить, что такие агрегаты образуются вследствие анизотропии поверхности дисперсных частиц (рис. Б). Другой причиной возникновения дендритов может служить кристаллизация низкомолекулярных продуктов радикальных реакций, протекающих в водном растворе персульфата калия, насыщенном стиролом. В последнем случае латексные частицы могут выполнять роль подложки (рис. В) для возникновения и роста кристаллов из алкилароматических сульфатов (или бисульфатов), содержащих 1—2 остатка молекулы стирола.

В пользу последнего предположения говорит фотоснимок безэмульгаторных латексных частиц (рис. Г), полученных за 4 ч полимеризации, при 50° с последующим испарением воды из водной фазы в изотермических условиях при 30° в кристаллизацион-



Рис. А, Б, В — в конечном латексе (ув. $\times 16000$). Г — частицы латекса после 4 ч полимеризации и последующего изотермического испарения воды (ув. $\times 16000$).