3. *Паиаян А. А., Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 133.
4. *Mori K., Ebata T., Takachi S.* — Tetrah., 1984, v. 40, № 10, p. 1671.
5. *Vig O. P., Bhagat R., Urmil R., Jatinder K.* — J. Inol. Chem. Soc., 1973, v. 50, № 5, p. 329.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 182—186 (1990 г.)

УДК 547.841

ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГОМОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

С. Г. ГРИГОРЯН, К. Г. АВЕТИСЯН, А. В. АРУТЮНЯН и А. А. МАТНИШЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 11 X 1988

Взаимодействием аллилового спирта с пропаргиловым спиртом в присутствии гомогенной каталитической системы $HgO\text{-}BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ получен циклический кеталь—2,5-диметил-2,5-бис(2-пропенилокси)-1,4-диоксан. В отсутствие пропаргилового спирта образуется исключительно диаллиловый эфир, а в присутствии насыщенных спиртов наряду с диаллиловым—смешанные аллиловые эфиры.

Табл. 1, библ. ссылок 5.

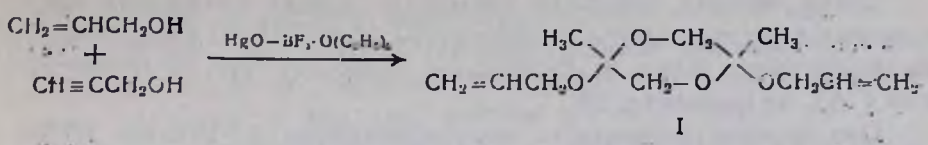
Ранее было показано, что пропаргиловый спирт в присутствии гомогенной каталитической системы $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ образует производное 1,4-диоксана и полисопряженный полимер [1].

В отличие от ацетиленовых спиртов, в случае которых преимущественным направлением реакции является присоединение спиртовых групп к тройной связи [2], превращение аллилового спирта под действием вышеуказанной каталитической системы приводит преимущественно к диаллиловому эфиру. Показано, что окись ртути при нагревании с аллиловым спиртом образует органическое соединение ртути сложного состава, содержащее 50% ртути. Последнее растворяется в аллиловом спирте и проявляет высокую каталитическую активность в реакции образования диаллилового эфира.

Образование эфиров насыщенных спиртов имеет место в присутствии гомогенных комплексов ртути. Так, этанол и пропанол в присутствии $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ образуют эфиры с очень низким выходом, что связано с гетерогенным протеканием реакции. Использование гомогенной системы на основе бисфенилацетиленида ртути приводит к повышению выхода в 10 раз (табл.).

При взаимодействии аллилового спирта с насыщенными спиртами в присутствии $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ образуются симметричные и несимметричные эфиры, причем доминирующим продуктом реакции, по данным ГЖХ, является диаллиловый эфир.

Аллиловый спирт с пропаргиловым спиртом в присутствии $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ образует производное 1,4-диоксана—2,5-диметил-2,5-бис(2-пропенилокси)-1,4-диоксан (I).



I

В продуктах реакции не обнаружен диаллиловый эфир, что объясняется преимущественным протеканием реакции через оксипропаргилид ртути по механизму, предложенному нами ранее [1].

Таблица

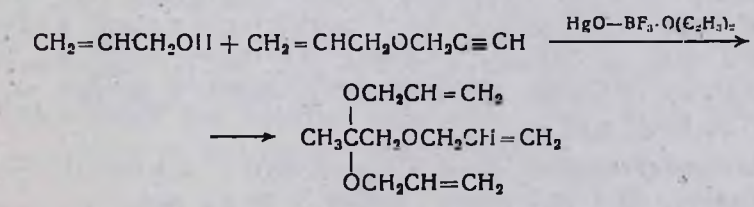
Синтез эфиров в присутствии комплексных катализаторов ртути

Аллиловый спирт, *моль*	Этиловый спирт, *моль*	Окись ртути, *моль*	Бисфенилацетиленид ртути, *моль*	Эфират BF_3, *моль*	Выход эфиров, %		
					диэтилового	диаллилового	аллилэтилового
1,02	—	0,009	—	0,007	—	57	—
1,00	—	—	—	0,008	—	5	—
—	0,2	0,0023	—	0,0016	3	—	—
—	0,5	—	0,005	6,007	30,5	—	—
0,20	0,20	0,0023	–	0,0016	7	30	20

В ИК спектре полученного соединения присутствуют полосы поглощения, характерные для диоксанового кольца в областях 1020, 1045, 1080, 1140, 1180 $см^{-1}$, и концевой двойной связи в областях 910, 1630, 3080 $см^{-1}$, отсутствуют полосы поглощения, характерные концевой тройной связи в областях 3300, 2120 $см^{-1}$.

Структура синтезированного соединения подтверждается данными спектров ПМР, в которых присутствуют сигналы аксиальных и экваториальных протонов (H_a, H_e) CH_2-группы 1,4-диоксанового кольца в виде АВ системы в областях 4,08—4,13 *м. д.* В спектре одновременно присутствуют слабые сигналы, идентичные сигналам протонов 1,2,2-трис(2-пропенилокси)-пропана (II) в областях: 1,36 (с., 3Н, CH_3), 3,40 (с., 2Н, $—CH_2O$), 4,00 (м., 6Н, $3—OCH_2$), 4,90—5,50 (м., 6Н, $3CH_2$), 5,60—5,30 *м. д.* (м., 3Н, 3CH).

Осуществлен встречный синтез соединения II из аллилового спирта и аллилпропаргилового эфира в условиях ртутного катализа. Аллилпропаргиловый эфир был получен из пропаргилового спирта и аллилбромида в условиях межфазного катализа.



II

Структура соединения II установлена на основании ИК и ПМР спектров.

Таким образом, основным продуктом реакции аллилового спирта с пропаргиловым спиртом в присутствии $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ является циклический кеталь I. Содержание линейного кеталя II, по данным ГЖХ, не превышает 2%.

При попытке осуществить переэтерификацию 2,5-диметил 2,5-бис-(2-пропинилокси)-1,4-диоксана [1] аллиловым спиртом образуется равновесная смесь ненасыщенных циклических кеталей, содержащая 75% I. В продуктах реакции наряду с пропаргиловым спиртом обнаружен также оксиацетон [3].

Экспериментальная часть

ИК спектры полученных образцов снимались на спектрометре «UR-20» непосредственно после получения в тонком слое, ПМР спектры—на приборе «Varian 60A» с рабочей частотой 60 *МГц* в $CDCl_3$ с ГМДС в качестве внутреннего стандарта. ГЖХ анализ выполнен на приборе «ЛХМ-8МД» с детектором по теплопроводности, колонка 2000×6,4 *мм*, 5% Apiezon L на Chromosorb W-AW, газ-носитель—гелий, 60—80 *мл/мин*, температура колонки 100°, испарителя—160°.

Использовали свежеперегнанные аллиловый спирт с т. кип. 96,6° и n_D^{20} 1,4135, а также пропаргиловый спирт с т. кип. 112—114°, n_D^{20} 1,4320.

Диаллиловый эфир. Смесь 59,8 *г* (1,07 моля) аллилового спирта, 2 *г* (0,009 моля) окиси ртути, 1 *мл* (0,007 моля) эфирата BF_3 кипятят 4 *ч*. После охлаждения бесцветный раствор отделяют от восстановившейся ртути, промывают 250 *мл* воды, сушат над $CaCl_2$. Перегонкой получают 28,8 *г* (57%) диаллилового эфира с т. кип. 92—94°, d_4^{20} 0,8100, n_D^{20} 1,4180 [5].

2,5-Диметил-2,5-бис(2-пропенилокси)-1,4-диоксан. Смесь 28,0 *г* (0,5 моля) пропаргилового спирта, 0,1 *г* (0,0005 моля) HgO, 0,5 *мл* (0,004 моля) эфирата BF_3 перемешивают при комнатной температуре 48 *ч*, затем обрабатывают реакционную смесь 5 *г* поташа и перегоняют из колбы с дефлегматором. Собирают фракцию с т. кип. 101—102°/3 *мм рт ст*. Выход 36,8 *г* (64,5%), d_4^{20} 1,0263, n_D^{20} 1,4530, MR_D найд. 60,12, выч. 60,70. R_f 0,53 в системе бензол—эфир (4:1) на «Silufol UV-254». Хорошо растворяется в хлороформе, диоксане, ацетоне. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1020, 1045, 1080, 1140, 1180 (1,4-диоксановый цикл и группа C—O—C—O—C), 910, 1630, 3080 ($—CH=CH_2$). ПМР спектр, δ, *м. д.*: 1,15 с (6H, $2CH_3$), 3,32, 3,50 м ($2H_a$, $2H_e$ CH_2 цикла, J=11,3 *Гц*), 3,90 д. т. (4H, $2OCH_2$, J_g=5,0 *Гц*, $J_т$=1,5 *Гц*), 5,0—5,40 м. (4H, 2—CH=CH_2), 5,80 м. (2H, =CH, $J_{транс}$=17,0 *Гц*, $J_{цис}$=10,0 *Гц*). Найдено, %: C 62,85: H 8,60. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено, %: C 63,13; H 8,83.

Аллилпропаргиловый эфир. К смеси 28,0 *г* (0,5 моля) пропаргилового спирта, 28 *г* (0,7 моля) NaOH в 70 *мл* воды, 4 *г* катамина АБ добавляют 60,5 *г* (0,5 моля) аллила бромистого. Реакционную смесь перемешивают при 50—60° 5 *ч*, экстрагируют 100 *мл* эфира,

промывают 150 *мл* водой до нейтральной реакции, сушат над $CaCl_2$. Перегоняют из колбы с дефлегматором, собирая фракцию с т. кип. 102—105°/690 *мм рт ст.* Выход 27,7 *г* (57%), n_D^{20} 1,4310 (по лит. данным, n_D^{20} 1,4342, т. кип. 105—106°/760 *мм рт ст)* [6].

1,2,2-Трис(2-пропенилокси)пропан. К смеси 13,2 *г* (0,14 моля) аллилпропаргилового эфира, 0,3 *г* (0,0014 моля) HgO, 0,14 *мл* (0,00112 моля) эфирата BF_3 прибавляют 24,0 *г* (0,4 моля) аллилового спирта при 20°. После 24 *ч* стояния при указанной температуре обрабатывают 2 *г* поташа, перегоняют из колбы с дефлегматором, собирая фракцию с т. кип. 68—69°/1 *мм рт ст.* Выход 11,5 *г* (36%). d_4^{20} 0,9315, n_D^{20} 1,4475. MR_D найд. 60,94, выч. 60,78. R_f 0,90 в системе бензол—эфир (4 : 1) на «Silufol UV-254». ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 910, 1640, 3080 ($CH=CH_2$), 1020, 1100, 1180 (группа С—О—С). ПМР спектр, δ, *м. д.*: 1,36 с (3Н, CH_3), 3,40 с (2Н, CH_2—О), 4,00 д (6Н, 3—OCH_2, J=4,7 *Гц*), 4,91—5,50 м (6Н, $3CH_2=$), 5,60—6,30 м (3Н, 3CH=). Найдено, %: С 67,37; Н 9,40. $C_{12}H_{20}O_3$. Вычислено, %: 67,89; Н 9,49.

Переэтерификация. Смесь 15,2 *г* (0,067 моля) 2,5-диметил-2,5-бис (2-пропинилокси)-1,4-диоксана [1], 37,9 *г* (0,67 моля) аллилового спирта и 0,2 *мл* (0,0016 моля) эфирата BF_3 выдерживают при 45—50° 10 *ч*, затем обрабатывают 2 *г* поташа, перегоняют из колбы с дефлегматором, собирая фракцию с т. кип. 80—95°/12 *мм рт ст*, представляющую собой смесь 2,5-диметил-2,5-бис(2-пропенилокси)-1,4-диоксана и 2,5-диметил-2,5-бис(2-пропинилокси)1,4-диоксана в соотношении 3 : 1 (ГЖХ). В продуктах реакции обнаружен оксиацетон (ГЖХ) [4].

Продукт взаимодействия аллилового спирта с HgO. Смесь 6 *г* (0,107 моля) аллилового спирта и 0,25 *г* (0,001 моля) HgO нагревают при 60° 35 *ч*, затем реакционную смесь отфильтровывают, отгоняют непрореагировавший аллиловый спирт в вакууме водоструйного насоса (20 *мм рт ст*) при 20°. Остаток—светло-желтую вязкую массу сушат от летучих при 40°/1 *мм рт ст.* Выход 0,8 *г*. Найдено, %: С 33,19; Н 5,35; Hg 49,43.

ԱԼԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱԿԵՐՊՈՒՄՆԵՐԸ $HgO—BF_3O(C_2H_5)_2$ ՀՈՄՈԳԵՆ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Գ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ

Ալիլային և պրոպարգիլային սպիրտների փոխազդեցությունից ստացվել է ցիկլիկ կետալ՝ 2,5-դիմեթիլ-2,5-բիս-(2-պրոպենիլօքսի)-1,4-դիօքսան $HgO—BF_3.O(C_2H_5)_2$ հոմոգեն կատալիտիկ համակարգի ներկայությամբ։ Պրոպարգիլ սպիրտի բացակայության ժամանակ առաջանում է բացարձակապես դիալիլ եթեր, իսկ հագեցած սպիրտների հետ դիալիլ եթերի հետ միասին առաջանում են նաև խառը ալիլալին եթերներ։

TRANSFORMATIONS OF ALLYL ALCOHOL IN THE PRESENCE OF $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ CATALYTIC SYSTEM

S. G. GRIGORIAN, K. G. AVETISSIAN, A. V. HAROUTYUNIAN and H. A. MATNISHIAN

By interaction between allyl alcohol and propargyl alcohol in the presence of $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ catalytic system a cyclic ketal—2,5-dimethyl-2,5-*bis*(2-propenyloxy)-1,4-dioxane has been obtained. In the absence of propargyl alcohol diallyl ether is the single reaction product, as to the mixtures with saturated alcohols besides diallyl ether miscellaneous allyl ethers are formed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Матнишян А. А., Григорян С. Г., Мкртчян А. А., Арутюнян А. В., Давтян М. М., Никогосов В. А., Мардоян М. К.* — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 4, с. 233.
2. *Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Матнишян А. А.*—ЖОрХ, 1986, т. 22, № 8, с. 1587.
3. *Reppe W.* — Lieb. Ann., 1955, B. 596, S. 61.
4. *Хейлброк И., Бенбери Г. М.* — Словарь орг. соед. М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 630.
5. *Guermont J. P.* — Bull. Soc. chim. France, 1953, v. 20, p. 386.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 186—201 (1990 г.)

УДК 678.046.3

МОДИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НАНЕСЕНИЕМ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ПОВЕРХНОСТЬ

Г. Б. АЙВАЗЯН, С. М. АЙРАПЕТЯН и Л. А. АКОПЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 V 1989

Свойства наполненных полимеров определяются целым комплексом факторов: размер и форма частиц наполнителя, характер распределения наполнителя в полимерной матрице, адгезия полимера к наполнителю и др. [1]. Большинство минеральных дисперсных наполнителей гидрофильны и вследствие этого несовместимы с полимером, агломерируются в процессе хранения, при переработке композита. Все это отрицательно сказывается на качестве выпускаемых материалов. Задача зачастую сводится к улучшению термодинамической совместимости минеральной и органической компонент. Возможны различные пути решения проблемы усиления взаимодействия на границе раздела полимер—наполнитель [2]: 1. синтез полимеров, способных к интенсивному взаимодействию с поверхностью наполнителя; 2. модификация поверхности наполнителя соединениями, улучшающими ее адгезию к полимерной матрице—т. н. «полимерофилизация» [3] наполнителя; 3. одновременная модификация полимера и минерального наполнителя.