

10. Петрунькин В. Е., Портнягина В. А. 2,3-Димеркаптопропоксиэтансульфонат натрия — аналог унитиола. — Укр. хим. журн., 1962, 28, вып. 6, с. 721—723.
11. Петрунькин В. Е. Синтез и свойства димеркаптопроизводных алкансульфокислот. 1. Синтез 2,3-димеркаптопропансульфоната натрия (унитиола). — Там же, 1956, 22, вып. 5, с. 603—607.
12. Егорова Л. Г., Ниренбург В. Л. Изучение комплексообразующих свойств димеркаптокарбоновых кислот. — Журн. общ. химии, 1973, 43, вып. 7, с. 1548—1552.
13. Берлин А. А., Вонсяцкий В. А. Об индуцированной реакционной способности некоторых соединений с системой сопряжения при реакции с 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом. — Докл. АН СССР, 1964, 154, № 3, с. 627—633.

Киев. НИИ фармакологии и токсикологии  
Киев. ун-т  
Киев. НИИ педиатрии, акушерства и гинекологии

Поступила 25.04.84

УДК 547.422.21.27:898.057

## СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ДИАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

[А. В. Богатский], С. А. Котляр, Е. И. Климова

Простые эфиры полиоксиэтиленгликолей являются ценными продуктами промышленного органического синтеза и используются как растворители, пластификаторы, компоненты смазочных масел, экстрагенты, эмульгаторы и др. [1]. Принципы межфазного катализа (МФК) оказались эффективными для разработки удобных методов синтеза этих соединений [2, 3]. В качестве МФ-катализаторов используются четвертичные аммонийные соли [3, 4], а в последнее время — краун-эфиры (КЭ), причем реакция алкилирования, катализируемая последними, протекает по обеим гидроксильным группам гликоля [5, 6]. Таким образом, при синтезе эфиров полиоксиэтиленгликолей отпадает необходимость использования металлического натрия [1].

Цель настоящей работы — исследование некоторых особенностей образования простых эфиров полиоксиэтиленгликолей в условиях МФК, сравнительное изучение каталитической активности ряда КЭ в различных реакционных сериях, влияния природы галоидного алкила, гидроксида металла, соотношений реагентов на выход целевого продукта. Были использованы дибензо-18-краун-6 (I), дициклогексано-18-краун-6 (II), 15-краун-5 (III), 18-краун-6 (IV), N,N'-диметилдиаза-18-краун-6 (V). Реакцию алкилирования проводили в двухфазной системе жидкость — жидкость, в которой органическая фаза — собственно галоидный алкил, водная — раствор гидроксида натрия (калия) различной концентрации (20—60 %).

Некоторые результаты эксперимента представлены в таблице. В условиях реакции алкилирования основными продуктами являются соответствующие простые эфиры полиоксиэтиленгликолей с выходом 20—80 %, при этом соответствующие моноалкиловые эфиры обнаружены в количествах не более 5 %. При соотношении реагентов гликоль : RX : МОН : КЭ = 1 : 5 : 5 : 0,06 (моль) время реакции составляет 35—40 ч. Использование алкилбромидов приводит к более высоким выходам целевого продукта, чем для соответствующих хлоридов. Метилиодид в данном случае является малоэффективным алкилирующим агентом, по-видимому, из-за относительно невысокой температуры реакции. Выход простых эфиров полиоксиэтиленгликолей снижается при уменьшении концентрации водной щелочи и максимален для 60 %-ного КОН.

В литературе практически нет систематизированных данных об относительной активности КЭ в подобных реакциях. Использование ряда КЭ позволило установить неожиданную более высокую каталитическую активность краун-эфира IV по сравнению с II. Краун-эфиры III,

Условия проведения и выход продуктов реакции полиоксиэтиленгликолей с галогеналканами

Гликоль	Галогеналкан		МОН	КЭ	Выход диэфира полиоксиэтиленгликоля, %	Соотношение диэфир полиоксиэтиленгликоля:ROR (моль)
	R	X				
Этиленгликоль	CH <sub>3</sub>	I	КОН	II	20*	—
	CH <sub>3</sub>	I	КОН	IV	40*	—
	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	КОН	IV	39**	ROR (следы)
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	КОН	IV	81	7:1
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	КОН	II	58	6:4
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	NaOH	IV	51	5:2,2
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	КОН	IV	58***	2:1
	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Br	КОН	IV	52	3,3:2
Диэтиленгликоль	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	КОН	IV	35***	ROR (следы)
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	КОН	IV	80	5:3
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	NaOH	IV	48	5:2
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	КОН	II	64	6,3:4
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	КОН	III	22	1:1
Триэтиленгликоль	CH <sub>3</sub>	I	КОН	IV	21*	—
	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	КОН	IV	31**	R R (следы)
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	КОН	IV	59	4:1
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	NaOH	III	44	3:2
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	КОН	II	50	5:2
Тетраэтиленгликоль	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	КОН	IV	55	5:1
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	КОН	II	43	5:4
	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Br	КОН	IV	50	6:1

\*Температура реакции 40°; \*\* 45°, в остальных случаях 80—95°; \*\*\* использовали 40%-ный КОН, в остальных случаях 60%-ный Na(K)OH.

V и тем более I в условиях реакции менее активны как МФ-катализаторы. Наилучших выходов целевого продукта достигают при использовании КЭ в количестве 6 мол. % (испытанный диапазон концентраций 1—8 %, ниже которого выход продукта существенно падает).

С введением в реакцию алкилбромидов наряду с основными продуктами реакции образуются в значительных количествах соответствующие простые диалкиловые эфиры ROR (см. таблицу). Для алкилхлоридов такие побочные продукты образуются лишь в следах, что, очевидно, связано со значительно меньшей скоростью гидролиза первых по сравнению с бромидом. Это предположение подтверждается холостым опытом — кипячением *n*-бутилбромида (водный КОН, IV), дибутиловый эфир (VI) получен с выходом 31 %. Для *n*-бутилхлорида VI обнаружен лишь в следах.

Из таблицы следует, что соотношение диалкиловый эфир полиоксиэтиленгликоля : ROR уменьшается с понижением активности КЭ как МФ-катализатора. В этом случае на начальной стадии реакции скорость гидролиза *n*-алкилбромида до соответствующего спирта, по-видимому, выше таковой для алкилирования гликоля. Анализ реакционной смеси методом ГЖХ показывает, что во всех случаях за 10—14 ч нагрева скорость накопления ROR в реакционной смеси выше, чем для диалкилового эфира полиоксиэтиленгликоля. Синтез диалкиловых эфиров полиоксиэтиленгликолей на основе алкилбромидов позволяет, на наш взгляд, получать более широкий набор таких продуктов по сравнению с алкилхлоридами и с более высокими выходами, чем при использовании алкилиодидов.

Краун-эфиры очищали до содержания основного вещества не менее 98 %. Полученные соединения идентифицировали методами ПМР-, ИК-спектроскопии, ГЖХ и элементным анализом.

Реакционную смесь анализировали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром и длиной колонки 2 м. Скорость газоносителя гелия 15—40 мл/мин. Температуру колонки программировали от 50 до 190°. Детектор был откалиброван по внутреннему стандарту. Жидкие фазы Carbox-20 М и ПМС-100 наносили в количестве 5 % на CHROMATON-N-AW и ПОЛИХРОМ-1 соответственно.

**Диалкиловые эфиры полиоксипропиленгликолей.** 0,2 моля гликоля, 1 моль алкилгалогенида, 1 моль гидроксида натрия, либо калия в воде (60 %-ный раствор), 0,012 моля краун-эфира нагревали при интенсивном перемешивании (скорость оборотов мешалки 600—800 об/мин) при температурах 40, 45 либо 88—95° в течение 40 ч (см. таблицу), контролируя состав реакционной смеси методом ГЖХ. Реакционную смесь разбавляли 100 мл воды, экстрагировали 3×25 мл эфира. Отделяли эфирный слой, сушили безводным сульфатом магния, фильтровали, эфир отгоняли. С помощью эффективного дефлегматора отгоняли диалкиловый эфир, остаток — диалкиловый эфир полиоксипропиленгликоля — фракционировали в вакууме.

**Дибутыловый эфир.** 137 г (1,0 моль) *n*-бутилбромида, 56 г (1,0 моль) КОН, 48,6 мл воды, 2,78 г (0,012 моля) 18-краун-6 при интенсивном перемешивании кипятили 40 ч. Экстрагировали 3×25 мл эфира, сушили, эфир отгоняли и фракционировали остаток с помощью эффективного дефлегматора. Выделено 19,2 г (31 %) дибутилового эфира.

1. Мамедов Ш. Простые эфиры гликолей.— Баку: Изд-во АН АзССР, 1961.— 200 с.
2. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе.— М.: Мир, 1980.— 105 с.
3. Fridman H. H., Dubois R. A. An improved Williamson ether synthesis using phase transfer catalysis.— *Tetrahedron Lett.*, 1975, 38, N 6, p. 3251—3254.
4. Ugelstad I., Ellisen T., Berce A. The effect of the solvent on the reactivity of potassium and quaternary ammonium phenoxides in nucleophilic substitution reactions.— *Acta chem. scand.*, 1966, 20, N 6, p. 1593—1598.
5. Краун-эфиры как катализаторы фазового переноса в реакциях экстрактивного алкилирования/Н. А. Царенко, В. В. Якшин, Н. Г. Жукова, Б. Н. Ласкорин.— Докл. АН СССР, 1981, 258, № 2, с. 366—368.
6. А. с. 876635 (СССР). Способ получения диалкиловых эфиров полиэтиленгликолей/Н. А. Царенко, В. В. Якшин, Н. Г. Жукова, Б. Н. Ласкорин.— Оpubл. в Б. И., 1981, № 40.

Физ.-хим. ин-т АН УССР, Одесса  
ВНИПИ мономеров, Тула

Поступила 24.07.84

УДК 547.281.2:542.943.6—145:547.292—39

## ОБРАЗОВАНИЕ УКСУСНОГО АНГИДРИДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

С. С. Левуш

Первичными молекулярными продуктами окисления алифатических альдегидов кислородом являются соответствующие надкислоты [1]. Однако в зависимости от условий проведения процесса в качестве конечных (целевых) продуктов в промышленности получают надкислоты [2], кислоты [3] или ангидриды [4, 5]. Чтобы иметь возможность более рационально подойти к управлению этими сложными процессами и с максимальной селективностью проводить их в заданном направлении, необходимы дальнейшие исследования механизма реакций, протекающих при окислении альдегидов.

В настоящей работе изучены некоторые вторичные реакции надкислот с алифатическими альдегидами в присутствии гомогенных катализаторов, которые наиболее часто используются в промышленных условиях. Основное внимание уделено реакции образования ангидрида. Изучение проводили на примере модельной реакции ацетальдегида с надуксусной кислотой в атмосфере инертного газа.