

10. Петрунькин В. Е., Портнягина В. А. 2,3-Димеркарбонатопроксиэтансульфонат натрия — аналог унитиола.— Укр. хим. журн., 1962, 28, вып. 6, с. 721—723.
11. Петрунькин В. Е. Синтез и свойства димеркарбонатопроизводных алкансульфокислот. 1. Синтез 2,3-димеркарбонатопропансульфоната натрия (унитиола).— Там же, 1956, 22, вып. 5, с. 603—607.
12. Егорова Л. Г., Ниренбург В. Л. Изучение комплексообразующих свойств димеркарбонатокарбоновых 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 полиоксииэтиленгликолей 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 полиоксииэтиленгликолей отпадает необходимость использования металлического натрия [1].

Цель настоящей работы — исследование некоторых особенностей образования простых эфиров полиоксииэтиленгликолей 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 дibenзо-18-краун-6 (I), дипиклогексано-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 полиоксииэтиленгликолей с выходом 20—80 %, при этом соответствующиеmonoалкиловые 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 полиоксииэтиленгликолей снижается при уменьшении концентрации водной щелочи и максимален для 60 %-ного KOH.

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 ₃	I	KOH	II	20*	—
	CH ₃	I	KOH	IV	40*	—
	n-C ₃ H ₇	Cl	KOH	IV	39**	ROR (следы)
	n-C ₄ H ₉	Bр	KOH	IV	81	7:1
	n-C ₄ H ₉	Bр	KOH	II	58	6:4
	n-C ₄ H ₉	Bр	NaOH	IV	51	5:2,2
	n-C ₄ H ₉	Bр	KOH	IV	58***	2:1
Диэтиленгликоль	n-C ₃ H ₇	Cl	KOH	IV	35***	ROR (следы)
	n-C ₄ H ₉	Bр	KOH	IV	80	5:3
	n-C ₄ H ₉	Bр	NaOH	IV	48	5:2
	n-C ₄ H ₉	Bр	KOH	II	64	6,3:4
	n-C ₄ H ₉	Bр	KOH	III	22	1:1
Триэтиленгликоль	CH ₃	I	KOH	IV	21*	—
	n-C ₃ H ₇	Cl	KOH	IV	31**	R (следы)
	n-C ₄ H ₉	Bр	KOH	IV	59	4:1
	n-C ₄ H ₉	Bр	NaOH	III	44	3:2
	n-C ₄ H ₉	Bр	KOH	II	50	5:2
Тетраэтиленгликоль	n-C ₄ H ₉	Bр	KOH	IV	55	5:1
	n-C ₄ H ₉	Bр	KOH	II	43	5:4
	n-C ₈ H ₁₇	Bр	KOH	IV	50	6:1

*Температура реакции 40°; ** 45°, в остальных случаях 80—95°; *** использовали 40%-ный KOH, 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 бромидами. Это предположение подтверждается холостым опытом — кипячением n-бутилбромида (водный KOH, 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 Сарбоах-20 М и ПМС-100 наносили в количестве 5 % на CHROMATON-N-AW и ПОЛИХРОМ-1 соответственно.

Диалкиловые эфиры полиоксиэтиленгликоля. 0,2 моль гликоля, 1 моль алкилгалогенида, 1 моль гидроксида натрия, либо калия в воде (60 %-ный раствор), 0,012 моль 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 полиоксиэтиленгликоля — фракционировали в вакууме.

Дибутиловый эфир. 137 г (1,0 моль) *n*-бутилбромида, 56 г (1,0 моль) KOH, 48,6 мл воды, 2,78 г (0,012 моль) 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 гликолов.— 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.— Опубл. в Б. И., 1981, № 40.

Физ.-хим. ин-т АН УССР, Одесса
ВНИПИИ 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 вторичные реакции надкислот с алифатическими альдегидами в присутствии гомогенных катализаторов, которые наиболее часто используются в промышленных условиях. Основное внимание удалено реакции образования ангидрида. Изучение проводили на примере модельной реакции ацетальдегида с надуксусной кислотой в атмосфере инертного газа.