

Научная статья
УДК 547.372
<https://doi.org/10.24143/1812-9498-2026-1-49-55>
EDN FCHLDP

Необычные превращения монопропаргиловых эфиров 2,3- и 1,3-бутандиолов

Эльбрус Алигусейн оглы Маммадов, Севинч Низами кызы Гулиева✉

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
Баку, Азербайджанская Республика, sevinc.guliyeva@asoiu.edu.az*✉

Аннотация. Эфиры занимают особое место в области химии кислородсодержащих производных ацетилена благодаря наличию высокореакционноспособных центров. Ацетиленовые эфиры гликолей в условиях кислотнокаталитической гидратации обычно образуют кетоксиэфиры. В статье была поставлена задача поиска путей синтеза ранее неизвестных моно- и дипропаргиловых эфиров гликолей, а также исследования их синтетического потенциала и практического использования. Изложены результаты исследования кислотнокаталитической внутримолекулярной циклогидратации и синтеза гетероциклических соединений на основе пропаргиловых эфиров гликолей. В качестве последних использовались монопропаргиловые эфиры 2,3- и 1,3-бутандиолов (I, II), которые были получены конденсацией пропаргилового спирта с соответствующими гликолями. Необычным превращением в условиях реакции гидратации подвергался монопропаргиловый эфир 2,3-бутандиола (I). Установлено, что монопропаргиловый эфир 2,3-бутандиола (I) при нагревании в вакууме с KOH превращается не в индивидуальный продукт, а в смесь 4,5-диметил-2-винил-1,3-диоксолана (IV) и 3,5,6-триметил-1,4-диоксена (V). В индивидуальном виде встречным синтезом путем конденсации 1,3-бутандиола с акролеином был получен винилзамещенный 1,3-диоксан (VI). Используя склонность пропаргильных соединений к изменению в основной среде, была изучена возможность превращения монопропаргиловых эфиров 2,3- и 1,3-бутандиолов (I, II) в кислородсодержащие гетероциклы. Строение полученных гетероциклических соединений подтверждено спектрами ПМР и ИК-поглощения.

Ключевые слова: циклогидратация, монопропаргиловые эфиры, гетероциклизация, бутандиол, диоксан, t-BuOH, NaOH, спирт, ацетиленовые эфиры, реакция гидратации, акролеин

Для цитирования: Маммадов Э. А., Гулиева С. Н. Необычные превращения монопропаргиловых эфиров 2,3- и 1,3-бутандиолов // Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность. 2026. № 1. С. 49–55. <https://doi.org/10.24143/1812-9498-2026-1-49-55>. EDN FCHLDP.

Original article

Unusual transformations of monopropargyl esters 2,3- and 1,3-butanediols

Elbrus A. Mammadov, Sevinch N. Guliyeva✉

*Azerbaijan State Oil and Industry University,
Baku, Republic of Azerbaijan, sevinc.guliyeva@asoiu.edu.az*✉

Abstract. Esters occupy a special place in the field of chemistry of oxygen-containing acetylene derivatives due to the presence of highly reactive centers. Acetylene esters of glycols under acid-catalytic hydration conditions usually form ketoxyesters. The article set the task of finding ways to synthesize previously unknown mono- and dipropargyl esters of glycols, as well as to study their synthetic potential and practical use. The results of a study of acid-catalytic intramolecular cyclohydration and synthesis of heterocyclic compounds based on propargyl esters of glycols are presented. The latter were monopropargyl esters of 2,3- and 1,3-butanediols (I, II), which were obtained by condensation of propargyl alcohol with the corresponding glycols. Monopropargyl esters of 2,3-butanediol (I) was subjected to unusual transformations under the conditions of the hydration reaction. It was found that the monopropargyl ether of 2,3-butanediol (I), when heated in a vacuum with KOH, turns not into an individual product, but into a mixture of 4,5-dimethyl-2-vinyl-1,3-dioxolan (IV) and 3,5,6-trimethyl-1,4-dioxene (V). In an individual form, vinyl substituted 1,3-dioxane (VI) was obtained by counter synthesis by condensation of 1,3-butanediol with acrolein. Using the propensity of propargyl compounds to change in the basic medium, the possibility of converting monopropargyl esters of 2,3- and 1,3-butanediols (I, II) into oxygen-containing heterocycles was studied. The structure of the obtained heterocyclic compounds is confirmed by PMR and IR absorption spectra.

Key words: cyclohydration, monopropargyl esters, heterocyclization, butanediol, dioxane, t-BuOH, NaOH, alcohol, acetylene ethers, hydration reaction, acrolein

For citation: Mammadov E. A., Guliyeva S. N. Unusual transformations of monopropargyl esters 2,3- and 1,3-butanediols. *Oil and gas technologies and environmental safety*. 2026;1:49-55. (In Russ.). <https://doi.org/10.24143/1812-9498-2026-1-49-55>. EDN FCHLDP.

Введение

В настоящее время значительный интерес в области химии приобрели исследования кислородсодержащих производных ацетилена. Из простых эфиров, содержащих тройную углерод-углеродную связь, наиболее подробно изучены этиниловые и пропаргиловые эфиры одноатомных спиртов и фенолов, а также алк(ар)ариловые эфиры ацетиленовых гликолей. Алкиниловые (особенно пропаргиловые) моно- и диэфиры многоатомных спиртов изучены недостаточно.

Монопропаргиловые эфиры гликолей (I, II) получают в условиях метода конденсации пропаргилового спирта с соответствующими гликолями [1, 2]. Ацетиленовые эфиры гликолей в условиях кислотно-каталитической гидратации обычно образуют соответствующие кетооксиэфиры. Монопропаргиловый эфир 2,3-бутандиола (I) подвергается необычным превращениям в условиях реакции гидратации.

Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры веществ в микрослое сняты на приборе UR-10, спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) записаны на спектрометре «Вариан Т-60».

Циклодигидратация в кислой среде. 2,5,6-триметил-2-окси-1,4-диоксан (III)

К нагретому до 50 °С и перемешиваемому раствору 1,25 г красной HgO и 2 мл H₂SO₄, разбавленному 48 мл воды, в течение 30 минут добавляли 12,8 г (0,1 моль) моноэфирного 2,3-бутандиола (I).

Смесь нагревали до 60 °С в течение 2 часов, охлаждали и затем экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки промывали насыщенным раствором Na₂SO₄.

Выделено 7 г (48 %) вещества с температурой кипения 56–57 °С (2 мм рт.ст.), $d_4^{20} - 1,0527$, $n_d^{20} - 1,4445$, $MR_D - 36,91$, вычислено – 37,23.

Найдено: С – 59,73 %; Н – 9,71 %. Вычислено С – 59,58 %, Н – 9,58 %.

ИК-спектр: ОН – 3 450 см⁻¹; CH₃ – 1 450 и 1 385 см⁻¹; C–O–C – 1 100 и 1 170 см⁻¹.

Спектр ПМР («Вариан Т-60»): CH₃, 3H – 1,0; CH₃, 3H – 1,1; 2-CH₃, 3H – 1,2; протоны кольца, 4H – 3,87; ОН, 1H – 4,0.

Найдено: С – 57,58 %; Н – 9,60 %. Вычислено: С – 57,51 %; Н – 9,65 %.

Основная каталитическая внутримолекулярная гетероциклизация. 4,5-диметил-2-винил-1,3-диоксолан (IV) и 2,5,6-триметил-1,4-диоксен (V)

Смесь из 8 г (0,6 моль) монопропаргилового эфира 2,3-бутандиола (II) и 3,2 г едкого калия

нагревали при 50 °С в вакууме (38 мм) в течение 30 минут, затем подвергали двукратной перегонке.

Выделено 4,2 г (52 %) смеси изомеров (IV, V) с температурой кипения 65–68 °С (38 мм), $d_4^{20} - 0,9687$, $n_d^{20} - 1,4350$, $MR_D - 34,52$, вычислено – 35,60.

Найдено: С – 65,42 %; Н – 9,31 %. C₇H₁₂O₂. Вычислено: С – 65,59 %; Н – 9,44 %.

Спектры поглощения веществ ПМР и ИК доказывают (IV, V).

ИК-спектры: CH=CH₂ – 1 695 и 1 662 см⁻¹; –982 и 3 100 см⁻¹.

4-метил-2-винил-1,3-диоксан (IV)

Нагретую до 80 °С смесь из 19 г (0,17 моль) t-BuOK, 150 мл t-BuOH и 9,8 г (0,077 моль) (I) перемешивали в течение 10 часов.

После охлаждения к смеси добавляли 150 мл эфира и 250 мл воды. Эфирную фазу отделяли, водную экстрагировали эфиром.

В дальнейшем эфирные фазы объединяли, промывали насыщенным раствором NaCl и сушили Na₂SO₄. После удаления растворителя перегонкой в вакууме выделено 58 % вещества с температурой кипения 66–68 °С (39 мм), $d_4^{20} - 0,9645$, $n_d^{20} - 1,4392$, $MR_D - 34,95$, вычислено – 35,57.

Найдено: С – 65,72 %; Н – 9,28. C₇H₁₂O₂. Вычислено: С – 65,59 %; Н – 9,44 %.

ИК-спектры: CH=CH₂ – 1 645, 3 096 и 3 035 см⁻¹; C–O–C–O–C – 1 060–1170 см⁻¹.

3,5-диметил-1,4-тетрагидродидоксетин (VII) в смеси с диоксаном (VI)

К нагретой до 150 °С и интенсивно перемешиваемой смеси из 6 г порошкообразного NaOH и 100 мл ДМСО быстро добавляли 12,8 г (0,1 моль) (I).

Перемешивание продолжали 15 минут, затем смесь охлаждали и добавляли 100 мл воды, многократно экстрагировали эфиром и сушили Na₂SO₄. После удаления растворителя перегонкой в вакууме выделено 6,6 г (52 %) смеси веществ (VI, VII) с температурой кипения 64–68 °С (40 мм), $d_4^{20} - 0,9776$, $n_d^{20} - 1,4490$.

Найдено: С – 65,84 %; Н – 9,22 %. C₇H₁₂O₂. Вычислено: С – 65,59 %; Н – 9,44 %.

ИК-спектры: >C = CH₂ – 1 672 и 810 см⁻¹; CH = CH₂ – 1 645, 3 096 и 3 040 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение

В исследовании установлено, что в условиях реакции гидратации процесс сопровождается циклизацией с образованием 2,5,6-триметил-2-окси-1,4-диоксана (III) (рис. 1).

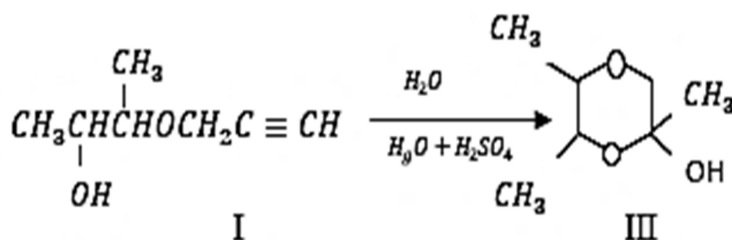


Рис. 1. Реакция циклизации монопропаргилового эфира 2,3-бутандиола (I)

Fig. 1. Cyclization reaction of 2,3-butanediol(I) monopropargyl ether

Строение продукта реакции доказано методом спектроскопии ПМР (рис. 2).

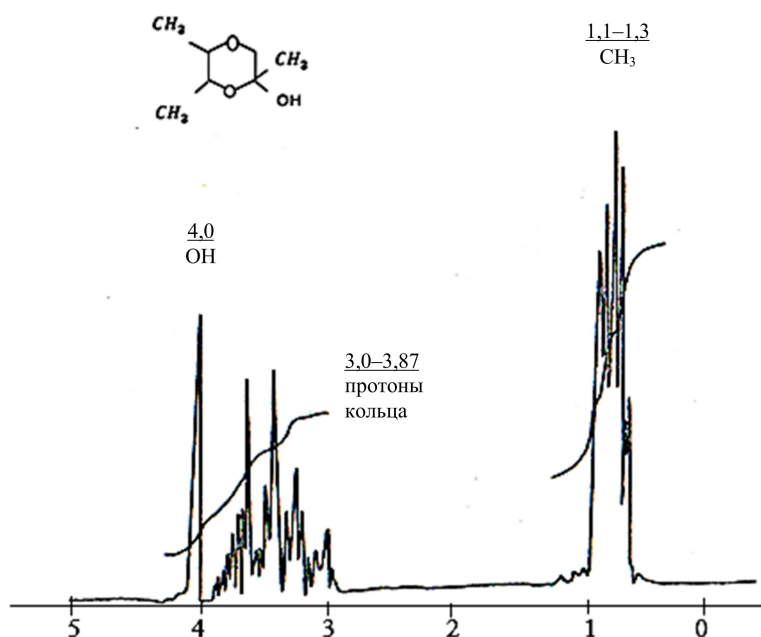


Рис. 2. Спектр ПМР 2,5,6-триметил-2-окси-1,4-диоксана (III)

Fig. 2. The PMR spectrum of 2,5,6-trimethyl-2-oxo-1,4-dioxane (III)

Используя склонность пропаргильных соединений к изменению в основной среде [3, 4], была изучена возможность превращения монопропаргильных эфиров 2,3- и 1,3-бутандиолов (I, II) в кислородсодержащие гетероциклы. Установлено, что монопропаргильный эфир 2,3-бутандиола (I) при нагревании в вакууме с КОН превращается не в индивидуальный

продукт, а в смесь 4,5-диметил-2-винил-1,3-диоксолана (IV) и 3,5,6-триметил-1,4-диоксена (V). Идентификация последних не представляла трудностей после того, как независимым путем был синтезирован в индивидуальном виде пятичленный диоксолан (конденсацией 2,3-бутандиола с акролеином) (рис. 3).

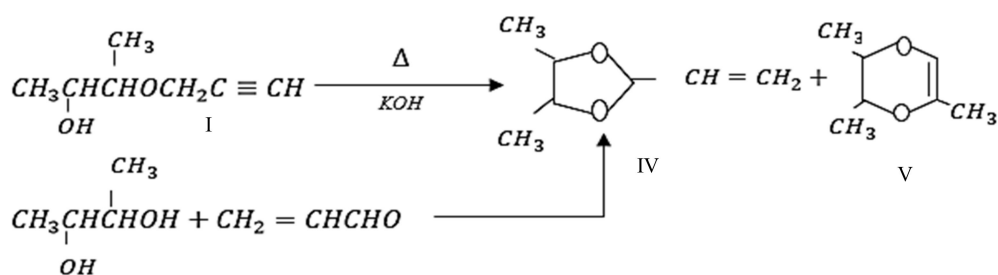


Рис. 3. Конденсация 2,3-бутандиола с акролеином

Fig. 3. Condensation of 2,3-butanediol with acrolein

Согласно данным газожидкостной хроматографии, соотношение образующихся соединений IV : V в смеси составляет 62 : 38 %. Строение синтезиро-

ванных соединений (IV, V) подтверждено спектрами ПМР и ИК-поглощения (рис. 4).

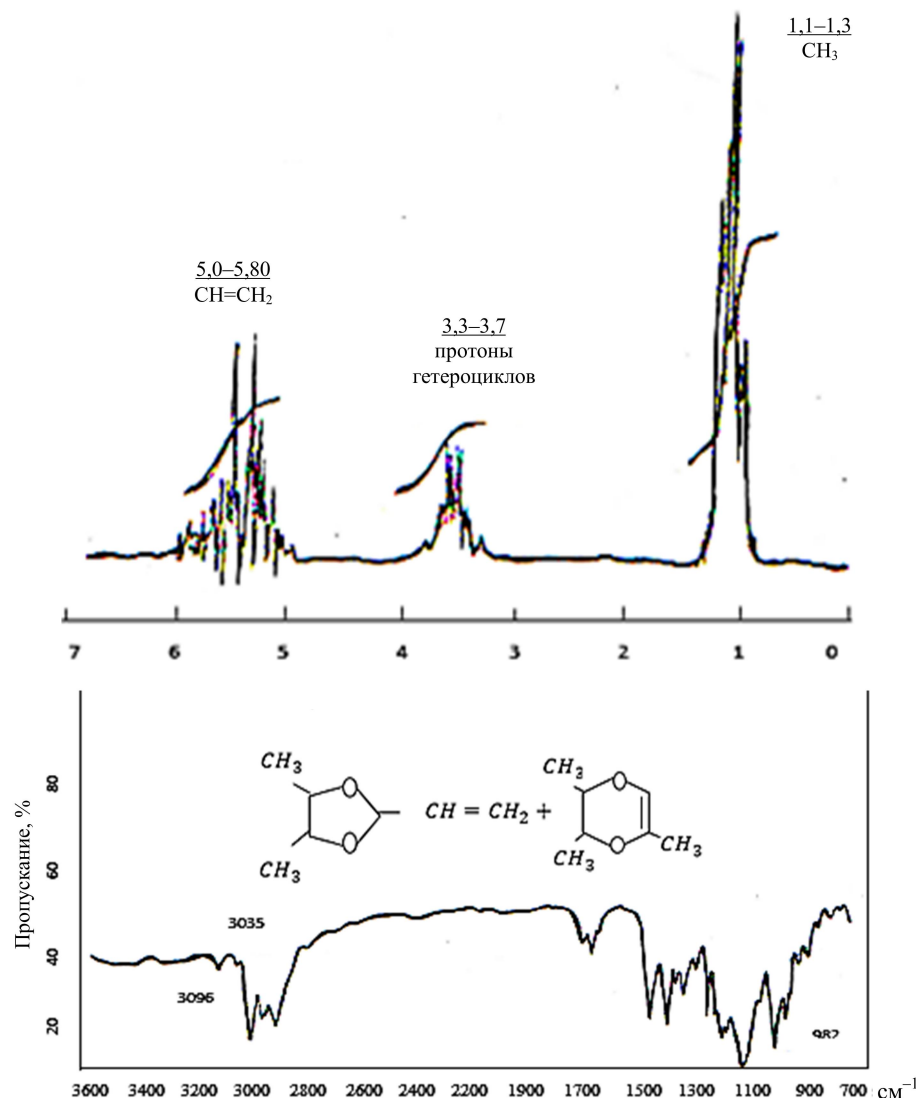


Рис. 4. Спектры ПМР и ИК-поглощения гетероциклов 4,5-диметил-2-винил-1,3-диоксолана (IV) и 3,5,6-триметил-1,4-диоксена (V)

Fig. 4. PMR and IR absorption spectra of 4,5-dimethyl-2-vinyl-1,3-dioxolane (IV) and 3,5,6-trimethyl-1,4-dioxene (V) heterocycles

Направление основной каталитической внутримолекулярной гетероциклизации монопропаргилового эфира 1,3-бутандиола (II) определяется силой основания и природой растворителя.

В присутствии *t*-BuOK циклизация в *t*-BuOH протекает в сторону образования индивидуального 4-метил-2-винил-1,3-диоксана (VI), в то время как при катализе NaOH в реакции дегидрохлорирова-

ния наряду с последним образуется 3,5-диметил-1,4-тетрагидродиоксепин (VII) в количестве 12 % (по данным ГЖХ) [5–8].

Винилзамещенный 1,3-диоксан (VI) был получен в индивидуальном виде встречным синтезом путем конденсации 1,3-бутандиола с акролеином (рис. 5).

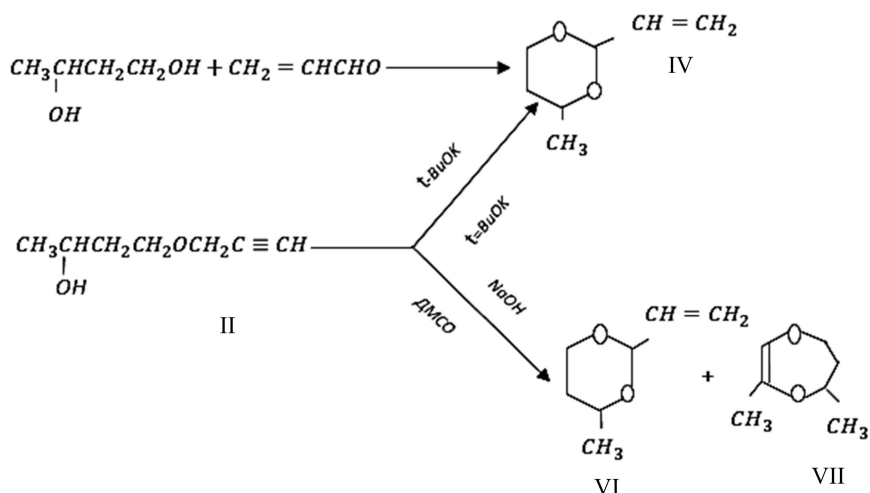


Рис. 5. Встречный синтез путем конденсации 1,3-бутандиола с акролеином

Fig. 5. Counter synthesis by condensation of 1,3-butanediol with acrolein

Строение полученных гетероциклических соединений подтверждено спектрами ПМР и ИК-поглощения (рис. 6, 7).

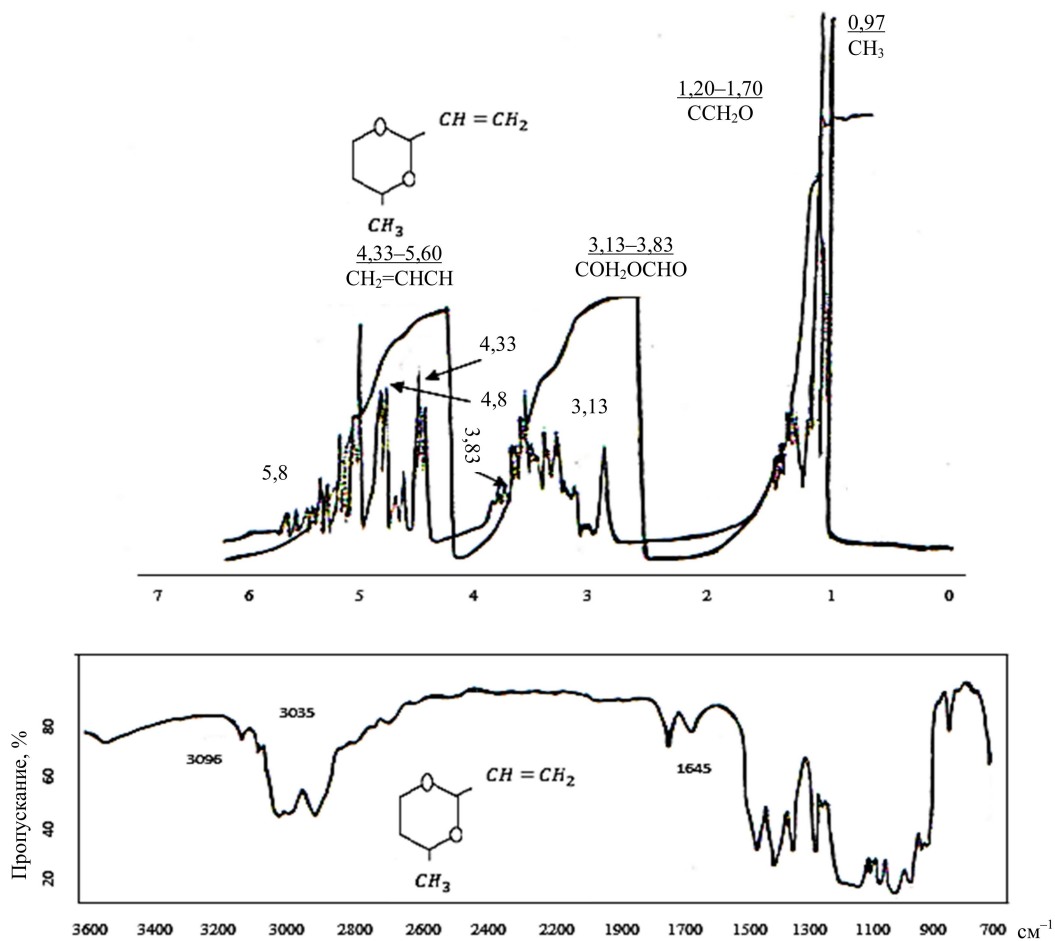


Рис. 6. Спектры ПМР и ИК-поглощения 4-метил-2-винил-1,3-диоксана (VI)

Fig. 6. PMR and IR absorption spectra of 4-methyl-2-vinyl-1,3-dioxane (VI)

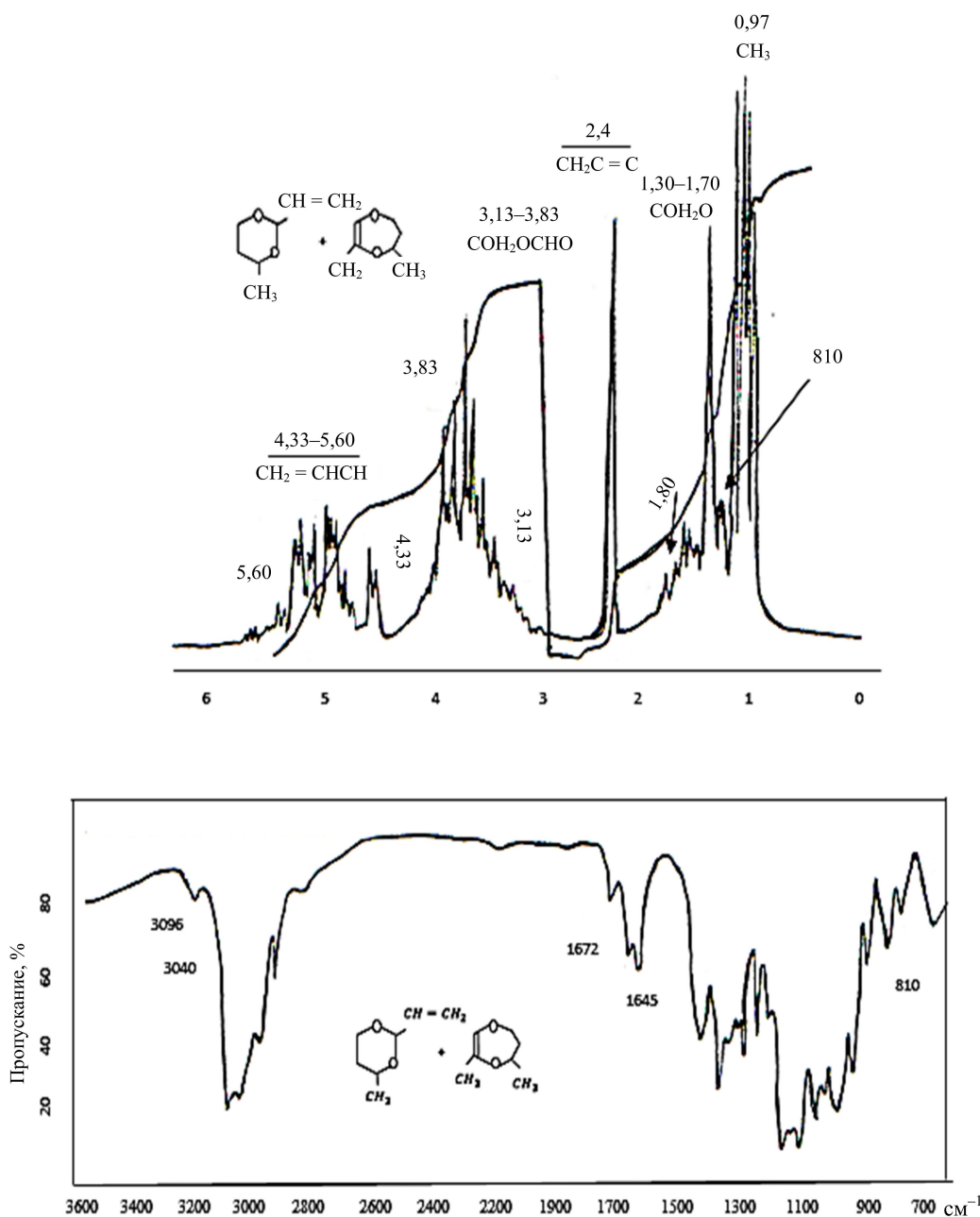


Рис. 7. Спектры ПМР и ИК-поглощения смеси гетероциклов 4-метил-2-винил-1,3-диоксана (VI) и 3,5-диметил-1,4-тетрагидродиоксепина (VII)

Fig. 7. PMR and IR absorption spectra of a mixture of 4-methyl-2-vinyl-1,3-dioxane (VI) and 3,5-dimethyl-1,4-tetrahydrodioxepine (VII) heterocycles

Выводы

Встречные синтезы диоксолана (IV) и диоксана (V) осуществляли конденсацией 2,3- и 1,3-бутандиолов с акролеином по методу [4]. Были получены:

- 1) 4,5-диметил-2-винил-1,3-диоксан (IV);
- 2) 4-метил-2-винил-1,3-диоксан (V).

Результаты исследования свидетельствуют о том,

что изученные эфиры с тройной связью интересны в теоретическом и практическом отношении.

Ацетиленовые эфиры зарекомендовали себя весьма ценными веществами, используемыми в различных областях органического синтеза и проявляющими интересные свойства прикладного характера.

Список источников

1. Schmidt E. Yu., Bidusenko I. A., Zorina N. V. et al. Consecutive reactions of dialkyl thynyl carbonyls with acetylene in super base KOH/DMSO suspension // *Mendeleev Commun.* 2012. Vol. 22. P. 132–133. DOI 10.1016/j.mencom.2012.05.005.
2. Bidusenko I. A., Zorina N. V. Ivanovo E. V. New chemistry of acetylene alcohols. abstract report of the All-Russian Youth Scientific Conference // *Actual problems of organic chemistry.* Novosibirsk, 2012. P. 11.
3. Trofimov B. A., Schmidt E. Yu. Skitaltseva E. V., Bidusenko I. A., Zorina N. V. Base catalyzed inflation of tertiary propargylic alcohols with acetylene; a first examples // *Mendeleev Commun.* 2012. Vol. 22. P. 62–63.
4. Schmidt E. Yu., Bidusenko I. A., Protsuk N. I., Ushakov I. A., Trofimov B. A. Superbase-Promoted Selective Cascade Cyclization Reaction of 1,5-Diketones with Acetylenes to Methylene-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octanes // *Euro-*

- pean Journal of Organic Chemistry. 2013. Vol. 2013. Iss. 12. P. 2453. DOI 10.1002/ejoc.201201700.
5. Караев С. Ф., Мовсумзаде М. М., Агамирзоев Н. А. О продуктах конденсации пропаргилового спирта с метилглицидиловым эфиром в присутствии BF₃ // Учен. зап. к. АЗИНЕФТЕХИМ. 1972. № 3. С. 69–72.
6. Bottini A. T., Corson F. R., Bother E. F. Base-Induced Cyclization Reaction of Propargiloxyethanol and the 2-Haloallyoxyethanols // *The Journal of Organic Chemistry.* 1965. Vol. 30. P. 2988–2993.
7. Bottini A. T., Bötner E. F. Base-Induced Cyclization Reaction of Propargiloxyethanols // *The Journal of Organic Chemistry.* 1966. Vol. 31, N. 1. P. 389–391.
8. Fischer R. F. Smith C. W. Cyclic Acrolith Acetyls // *The Journal of Organic Chemistry.* 1959, Vol. 25, N. 1. P. 319–324.

References

1. Schmidt E. Yu., Bidusenko I. A., Zorina N. V. et al. Consecutive reactions of dialkyl thynyl carbonyls with acetylene in super base KOH/DMSO suspension. *Mendeleev Commun.* 2012, vol. 22, pp. 132-133. DOI 10.1016/j.mencom.2012.05.005.
2. Bidusenko I. A., Zorina N. V. Ivanovo E. V. New chemistry of acetylene alcohols. abstract report of the All-Russian Youth Scientific Conference. *Actual problems of organic chemistry.* Novosibirsk, 2012. P. 11.
3. Trofimov B. A., Schmidt E. Yu. Skitaltseva E. V., Bidusenko I. A., Zorina N. V. Base catalyzed inflation of tertiary propargylic alcohols with acetylene; a first examples. *Mendeleev Commun.* 2012, vol. 22, pp. 62-63.
4. Schmidt E. Yu., Bidusenko I. A., Protsuk N. I., Ushakov I. A., Trofimov B. A. Superbase-Promoted Selective Cascade Cyclization Reaction of 1,5-Diketones with Acetylenes to Methylene-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octanes. *European Journal of Organic Chemistry*, 2013, vol. 2013, iss. 12,

- p. 2453. DOI 10.1002/ejoc.201201700.
5. Karaev S. F., Movsumzade M. M., Agamirzoev N. A. O produktah kondensacii propargilovogo spirta s metilglicidilovym ehfirom v prisutstvii BF₃ [About products of condensation of tsropargyl alcohol with methylglycidyl ether in the presence of BF₃]. *Uchenye zapiski AzINEFTEHIM*, 1972, no. 3, pp. 69-72.
6. Bottini A. T., Corson F. R., Bother E. F. Base-Induced Cyclization Reaction of Propargiloxyethanol and the 2-Haloallyoxyethanols. *The Journal of Organic Chemistry*, 1965, vol. 30, pp. 2988-2993.
7. Bottini A. T., Bötner E. F. Base-Induced Cyclization Reaction of Propargiloxyethanols. *The Journal of Organic Chemistry*, 1966, vol. 31, no. 1, pp. 389-391.
8. Fischer R. F. Smith C. W. Cyclic Acrolith Acetyls. *The Journal of Organic Chemistry*, 1959, vol. 25, no. 1, pp. 319-324.

Статья поступила в редакцию 05.09.2025; одобрена после рецензирования 12.01.2026; принята к публикации 24.03.2026
The article was submitted 05.09.2025; approved after reviewing 12.01.2026; accepted for publication 24.03.2026

Информация об авторах / Information about the authors

Эльбрус Алигусейн оглы Маммадов – кандидат технических наук; доцент кафедры нефтехимической технологии и промышленной экологии; Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности; elbrus.mammadov.46@mail.ru

Elbrus A. Mammadov – Candidate of Technical Sciences; Assistant Professor of the Department of Petrochemical Technologies and Industrial Ecology; Azerbaijan State Oil and Industry University; elbrus.mammadov.46@mail.ru

Севинч Низами кызы Гулиева – кандидат технических наук; доцент кафедры нефтехимической технологии и промышленной экологии; Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности; sevinc.guliyeva@asoiu.edu.az

Sevinch N. Guliyeva – Candidate of Technical Sciences; Assistant Professor of the Department of Petrochemical Technologies and Industrial Ecology; Azerbaijan State Oil and Industry University; sevinc.guliyeva@asoiu.edu.az

