

ХИМИЯ 1,3-БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ. VIII

Каталитические превращения 4-замещенных 1,3-диоксанов Циклические формали

Й. АПЬОК, М. БАРТОК, Р. А. КАРАХАНОВ² и К. КОВАЧ

Кафедра органической химии Университета им. Аттилы Йожефа, г. Сегед

(Поступило в редакцию 2-го мая, 1969 г.)

Изучены каталитические превращения некоторых 1,3-диоксанов (циклические формали) с помощью микрореакторной техники в импульсном режиме. Установлено, что при превращении 4-замещенных 1,3-диоксанов на Pt/T в токе водорода происходит расщепление кольца и изомеризация в сложные эфиры. Изученные диоксаны по своей реакционной способности на катализаторе Pt/T могут быть расположены в следующий ряд:

1,3-диоксан < 4-метил- < 4-бутил- < 4-пропил-5-этил- < 4,4-диметил- < 4-фенил- < 4,4,6-триметил-диоксан-1,3. Увеличение молекулярного веса и чисел заместителей приводит к увеличению степени превращения диоксанов в сложные эфиры и в карбонильные соединения.

Превращение некоторых 1,3-диоксанов было изучено нами на металлических катализаторах с помощью микрореакторной техники в импульсном режиме [1—4]. На основании экспериментальных результатов было определено влияние характера и чисел алкильных заместителей на степень и направления превращения 1,3-диоксанов в зависимости от температуры.

В случае циклических формалей и ацеталей превращение диоксанового кольца приводит к образованию сложных эфиров на катализаторе Pt/T³ в присутствии водорода, причем выход сложных эфиров и процентное соотношение между образующимися сложными эфирами и другими продуктами превращения зависит от алкильных заместителей во втором положении [1,3, 6].

Обсуждение результатов

Сравнение реакционной способности 4-метил-, 4-бутил-, 4-пропил-5-этил-, 4-фенил-1,3-диоксанов⁴

Изучение превращений 4-алкил-1,3-диоксанов на катализаторе Pt/T показано, что среди продуктов катализатора присутствуют формиаты первичных и вторичных спиртов, образующиеся путём размыкания диоксанового кольца

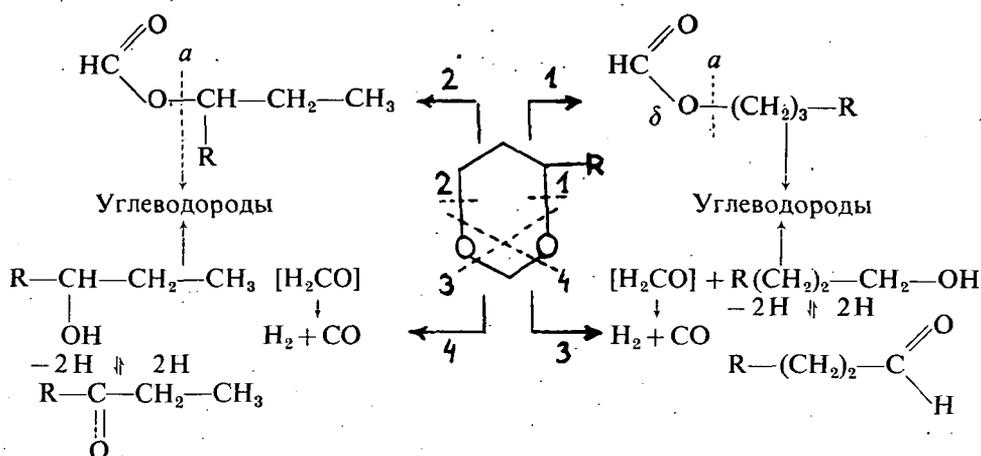
¹ Сообщение VII: Acta Chim. Hung. (в печати).

² Институт органической химии АН СССР им. Н. Д. Зелинского, Москва.

³ Катализатор, содержащий 10% платины, нанесённый на термолит. Термолит — огнеупорный кирпич, содержащий в основном силикаты кальция и магния. Приготовление катализатора описано по лит. [4, 6].

⁴ Методы синтеза и физические константы 1,3-диоксанов приведены по лит. [7]. Физические константы остальных 1,3-диоксанов: 4-бутил-1,3-диоксан т.к. 78—80° (35—40 рт. ст.), n_D^{21} 1,4440; 4-пропил-5-этил-1,3-диоксан т.к. 196°, d_4^{20} 0,9305, n_D^{20} 1,4370 (Кемише Верке Хюльс, Марл, ФРГ).

(по двум направлениям):



где R = метил, пропи́л, бути́л, фе́нил.

Соотношение между главными направлениями превращения изменяется в зависимости от качества и величины заместителя R и от температуры, однако изомеризация (направления 1 и 2) не превышает 10—35% и главным направлением превращения является полное расщепление диоксанового кольца, которое характерное для циклических формалей [3, 4, 6]. Процентное соотношение между образующимися при изомеризации сложными эфирами первичных и вторичных спиртов передвинуто в сторону образования первичных формиатов (направление 1). В случае 4-метил-1,3-диоксана выход вторичного бутилформиата 10 раз меньше первичного, при температуре 300 °С. При увеличении молекулярного веса заместителя R, направление 1 станет преобладающим среди процессов изомеризации. Размыкание диоксанового кольца облегчено по связи С, О-3,4, которое связано электронным (+I) и стерическим влиянием заместителя во 4-ом положении. Следует отметить, что хотя скорость разложения вторичных формиатов по специальным опытам при аналогичных условиях выше, чем первичных, однако наблюдаемая разница по выходам формиатов при превращении диоксанов основана на большую скорость по направлению 1.

Изменение степени превращений 4-замещённых-1,3-диоксанов на Рт/Т в токе водорода изображено в зависимости от температуры на рис. 1. Как видно из рис. 1, скорость (степень превращения) любого представителя 4-замещённых-1,3-диоксанов выше, чем в случае 4-метил-1,3-диоксана. Увеличение молекулярного веса заместителей в 4-ом положении, приводит к ускорению превращения. 4-фенил-1,3-диоксан является реакционно-способным среди изученных моделей диоксанов. Наряду с увеличением реакционной способности в ряду 1,3-диоксанов, выход продуктов изомеризации растёт. В то же время выход вторичных сложных эфиров остаётся намного меньшим по сравнению первичных.

На основании определения степени превращения (рис. 1), 1,3-диоксаны

по их реакционной способности на катализаторе Pt/T, могут быть расположены в следующий ряд: 4-метил- < 4-бутил- < 4-пропил-5-этил- < 4-фенил-1,3-диоксан.

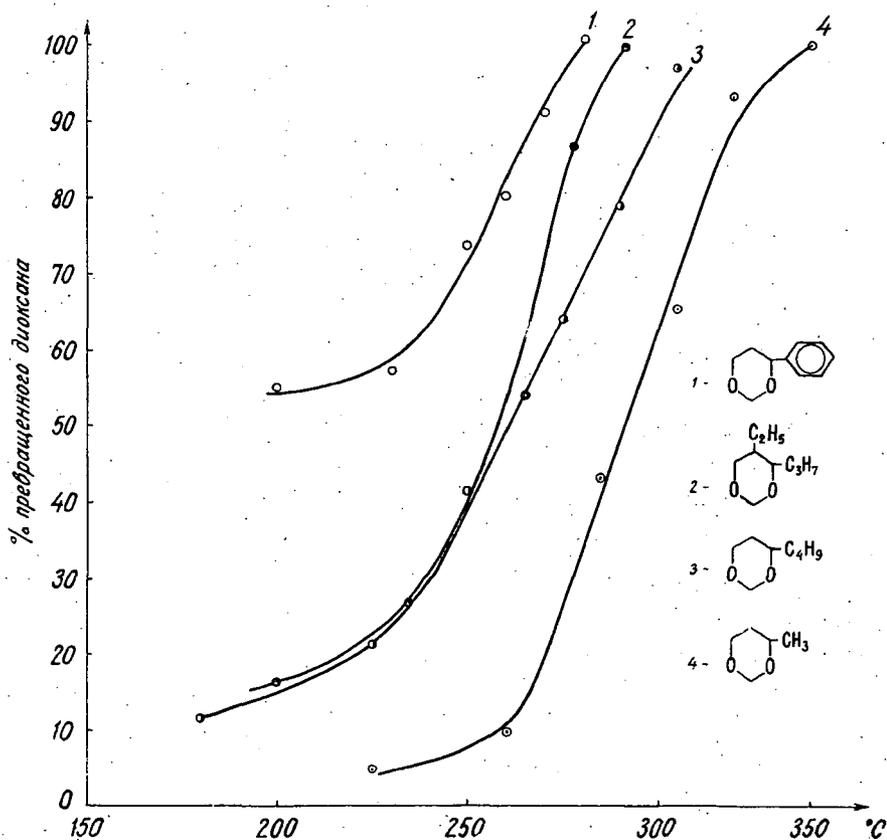


Рис. 1. Степень превращения 4-замещенных-1,3-диоксанов на Pt/T в присутствии водорода. Катализатор 1 мл Pt/T, скорость водорода 60 мл/мин

Реакционная способность 4-гем. замещенных 1,3-диоксанов

Превращение гем. замещенных циклических формалей на Pt/T в присутствии водорода происходит аналогично другим 1,3-диоксанам. Так в случае 4,4-диметил-1,3-диоксана главным направлением превращения является расщепление диоксанового кольца, причём в катализате кроме углеводородов найдены в небольшом количестве изоамилформиат и изоамиловый спирт. Присутствие ацетона в катализате свидетельствует о возможности расщепления по направлению $3+3'$:

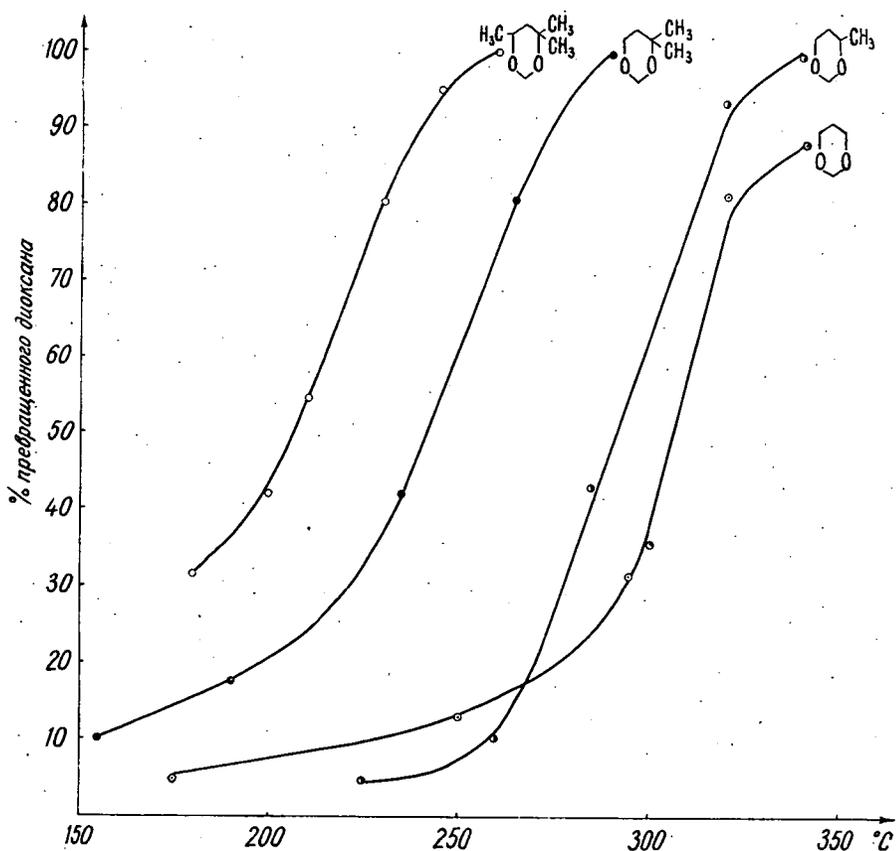
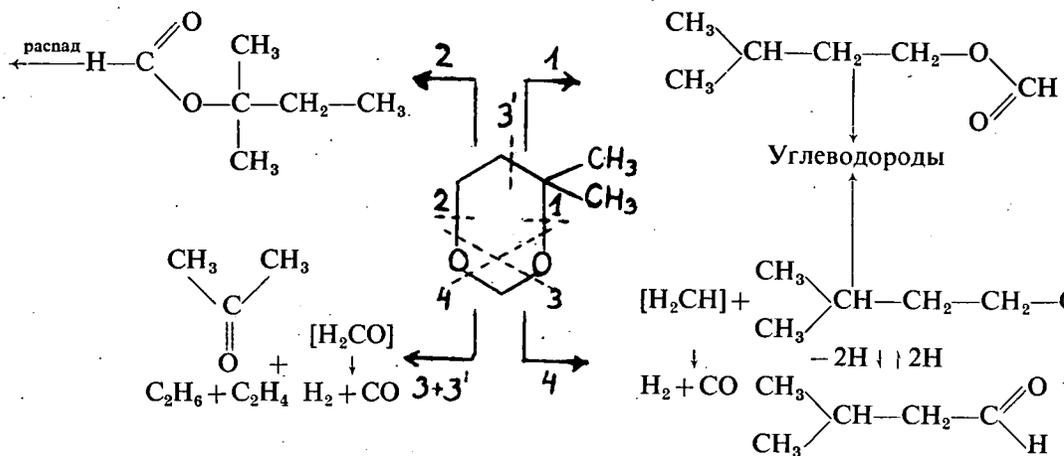


Рис. 2. Степень превращения диоксианов на Pt/T в присутствии водорода. Катализатор 1 мл Pt/T, скорость водорода 60 мл/мин

Главные направления превращения 4,4,6-триметил-1,3-диоксана аналогичны превращению 4,4-диметил-производного, однако большей выход жидких продуктов (при 245°C 64% метилизобутилкетон, метилизобутилкарбинол и формиаты) свидетельствуют о различии по структуре рассмотренных соединений.

С целью сравнения реакционной способности 4-гем. замещённых 1,3-диоксанов, на рис. 2. приведены данные о степени превращения некоторых диоксанов на Pt/T в присутствии водорода в зависимости от температуры.

Таким образом эти диоксаны по своей реакционной способности на катализаторе Pt/T могут быть расположены в следующий ряд:
1,3-диоксан < 4-метил- << 4,4-диметил- << 4,4,6-триметил-1,3-диоксан.

Литература

- [1] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, сер. хим. 1968, 2357.
- [2] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Успехи Химии 38, 72 (1969).
- [3] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов, К. Ковач: Acta Phys. et Chem. Szeged, 14, 99 (1968).
- [4] M. Bartók, J. Arjok, R. A. Karakhanov and K. Kovács: Acta Chim. Hung. (в печати).
- [5] Барто́к, М., С. Фени: Acta Phys. et Chem. Szeged, 12, 157 (1966).
- [6] Аньо́к, Й.: Кандидатская диссертация, Москва, 1969.
- [7] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, сер. хим. 1968, 2354.

CHEMISTRY OF 1,3-BIFUNCTIONAL SYSTEMS. VIII

Catalytic transformations of 4-substituted 1,3-dioxanes. Cyclic formals

J. Arjok, M. Bartók, R. A. Karakhanov and K. Kovács

Catalytic transformations of some 1,3-dioxanes (cyclic formals) has been studied by micro-reactor technique with impulse regime. It is stated that with transformations in hydrogen stream of the 4-substituted 1,3-dioxanes on Pt/T catalyst the total fragmentation and isomerization into ester of the dioxane ring takes place. On the basis of their reactivities on Pt/T catalyst the investigated 1,3-dioxanes can be ranged into the following line: 1,3-dioxane < 4-methyl- < 4-butyl- < 4-propyl-5-ethyl- < 4,4-dimethyl- < 4-phenyl- < 4,4,6-trimethyldioxane-1,3. The transformation rates of dioxanes increase with the molecular weight and the number of substituents, beside formation of esters, oxo-, hydroxy- and other hydrocarbon derivatives.