

ХИМИЯ 1,3-БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ. XVII *

Каталитические превращения цис- и транс-изомеров некоторых производных 1,3-диоксидакалина на катализаторе Pt/T с применением микрореакторной техники

Й. АПЬОК и М. БАРТОК

Кафедра органической химии Университета им. Йожефа Аттилы
г. Сегед

(Поступило в редакцию 30-ого ноября 1969 г.)

Было исследовано контактно-каталитическое превращение некоторых 1,3-диоксидакалинов на катализаторе Pt/T в присутствии водорода при температуре 200—350°. При проведении опытов микрореактор был вмонтирован в газо-жидкостный хроматограф. Были определены изменение степени и главные направления превращений в зависимости от температуры.

В случае формалей и ацеталей происходят изомеризация в сложные эфиры и алкокси-оксосоединения, гидрогенизация и полное расщепление диоксанового кольца. При превращении кеталей изомеризации в сложные эфиры не имеет место. Реакционная способность цис-изомеров превышает транс-изомеров.

На катализаторе Pt/T в присутствии водорода происходит цис-транс изомеризация.

В предыдущих сообщениях были описаны результаты превращений некоторых 1,3-диоксанов на Pt/T в присутствии водорода [1—11]. В случае 1,3-диоксидакалинов ожидается, что различие конформации цис-транс изомеров приводит к значительной разнице в области реакционной способности между изомерами, так как адсорбционные возможности молекул определяются их структурой и геометрией.

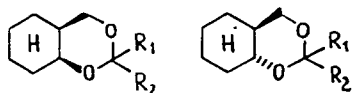
Перед исследованием каталитических превращений 1,3-диоксидакалинов были изучены некоторые превращения декалина на катализаторе Pt/T в присутствии водорода и гелия. Используемый нами декалин состоял из цис- и транс-изомеров с отношением 50—50%. На Pt/T в присутствии гелия вплоть до температуры 350° мы не наблюдали изменения пропускаемых проб. Однако, в присутствии водорода на катализаторе 1 мл Pt/T смесь изомерных декалинов претерпевала заметное превращение в тетралин и нафталин. При температуре 320° степень превращения составляла 40%, причем 30% цис- и 10% транс-декалин дегидрировалось в тетралин (2—3%) и нафталин (37—38%).

При этой же температуре в случае использования 0,25 мл Pt/T, степень общего превращения декалинов составляла лишь 4,5%. При этом количество цис-декалина уменьшалось до 43,5%, в то время как количество транс-декалина в катализате возросло до 52%. Таким образом, наряду с дегидрогенизацией декалина нами была обнаружена цис-транс изомеризация на Pt/T в при-

* Сообщение XVI: Acta Chim. Hung. (в печати).

сутствии водорода. Очевидно, можно подобрать условия (температура, объемная скорость, количество катализатора), при которых изомеризация *цис*-декалина в *транс*-декалин будет протекать с большей скоростью, чем реакция дегидрогенизации *транс*-изомера в тетралин и нафталин. Получив эти данные, мы приступили к систематическому изучению превращений 1,3-диоксадекалинов.

В настоящей работе были изучены 1,3-диоксадекалины², типа



где $R_1 = R_2 = H$ *цис*-I; *транс*-I,
 $R_1 = H, R_2 = CH_3$ *цис*-II; *транс*-II,
 $R_1 = R_2 = CH_3$ *цис*-III; *транс*-III.

Обсуждение результатов

Цис-1,3-диоксадекалин (*цис*-I) и *транс*-1,3-диоксадекалин (*транс*-I)

При превращении *цис*- и *транс*-I на Pt/T в присутствии водорода, помимо других процессов происходит образование сложного эфира-гексагидробензилформиата, причем в случае *цис*-I степень превращения выше, чем для *транс*-I при той же температуре (см. рис. 1.)

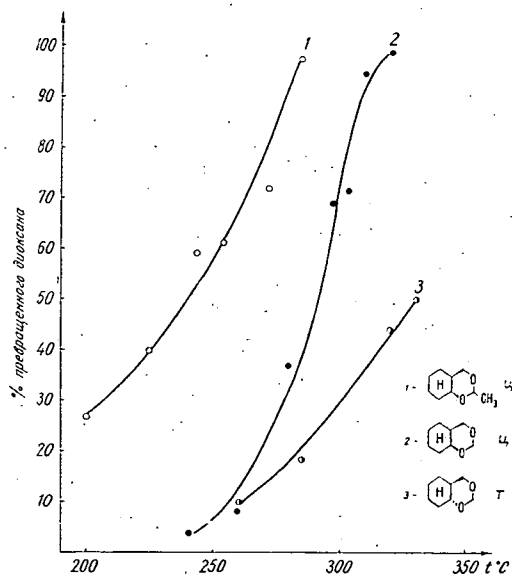


Рис. 1. Сравнение изменения степени превращения 1,3-диоксадекалинов (*цис*-I, *транс*-I, *цис*-II) на Pt/T в присутствии водорода в зависимости от температуры

В то же время выход образующегося сложного эфира более высокое при превращении *цис*-I и диоксановое кольцо в меньшей степени претерпевает расщепление, чем в случае *транс*-I.

При изомеризации в сложный эфир образование другого возможного формиата — 2-метилциклогексилформиата — в заметном количестве не наблюдается, что говорит о селективности изомеризации.

При превращении *цис*-I на Pt/T в катализате обнаружен *транс*-I. Этот факт свидетельствует о возможности *цис*-*транс* изомеризации в случае диоксанов с конденсированным циклогексановым кольцом. Типичные хроматограммы превращений *цис*- и *транс*-I приведены на рис. 2,3.

² Синтез 1,3-диоксадекалинов был осуществлен из исходных 1,3-диолов [12] по методике [13]. Физические константы [14]: *цис*-I: Т. к. 187°, n_D^{25} 1,4652; *транс*-I: Т. к. 100° (40 рт. мм.), n_D^{25} 1,4680; *цис*-II: Т. к. 95° (19 рт. мм.), n_D^{25} 1,4580; *транс*-II: Т. к. 98° (20 рт. мм.), n_D^{25} 1,4582; *цис*-III: Т. к. 105° (15 рт. мм.), n_D^{20} 1,4643; *транс*-III: Т. к. 106—107° (15 рт. мм.), n_D^{20} 1,4672.

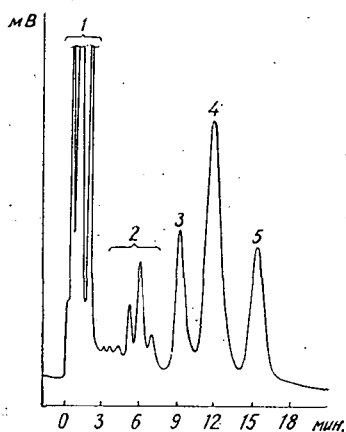


Рис. 2. Типичная хроматограмма превращения цис-I на катализаторе 1 мл Pt/T в токе водорода при 300°³. 1 — легкокипящие продукты, 2 — неидентифицированные продукты, 3 — гексагидробензилформит, 4 — цис-I, 5 — транс-I

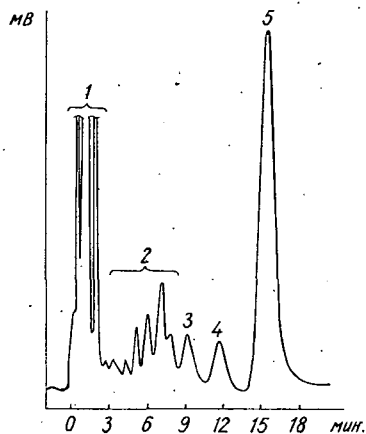


Рис. 3. Типичная хроматограмма превращения транс-I на катализаторе 1 мл Pt/T в токе водорода при 330°³. 1 — легкокипящие продукты, 2 — неидент. прод, 3 — гексагидробензилформит, 4 — гексагидробензиловый спирт, 5 — транс-I

*Цис-2-метил-1,3-диоксадекалин (цис-II),
транс-2-метил-1,3-диоксадекалин (транс-II)*

Степень превращения цис-II на катализаторе Pt/T выше, чем в случае цис- и транс-I, этот факт соответствует правилу изменения реакционной способности при переходе от формалей к ацеталам (см. рис. 1) в ряду 1,3-диоксанов [1,2,3,8,11], т. к. ацеталы являются более реакционноспособными, чем формалы. Главные направления превращения цис-II приведены на рис. 4.

Как видно по рисунку 4, основным направлением превращения является изомеризация (1) с образованием сложного эфира — гексагидробензилацетата. Другие направления превращения, как, например, 2,5,6, аналогичны направлениям, которые ранее наблюдались при превращении других 2-замещенных-1,3-диоксанов [1,2,3,5,8,11]. Изомеризация (3) в транс-2-метил-1,3-диоксадекалин (транс-II) является характерной для соединений с конденсированными кольцами. Типичная хроматограмма превращения цис-II приведена на рис. 5.

Транс-II также претерпевает превращение на катализаторе Pt/T в присутствии водорода, однако образующийся гексагидробензилацетат не разделяется с исходным диоксаном и тем самым препятствует определению

³ Условия хроматографического анализа: неподвижная фаза колонки длиной в 2 м — полипропиленгликолядиат, температура термостата — 150°, скорость газа носителя водорода — 60 мл/мин., ток моста детектора — 160 мА, предельное отклонение компенсатора — 8 мВ, количество проб — 0,005 мл.

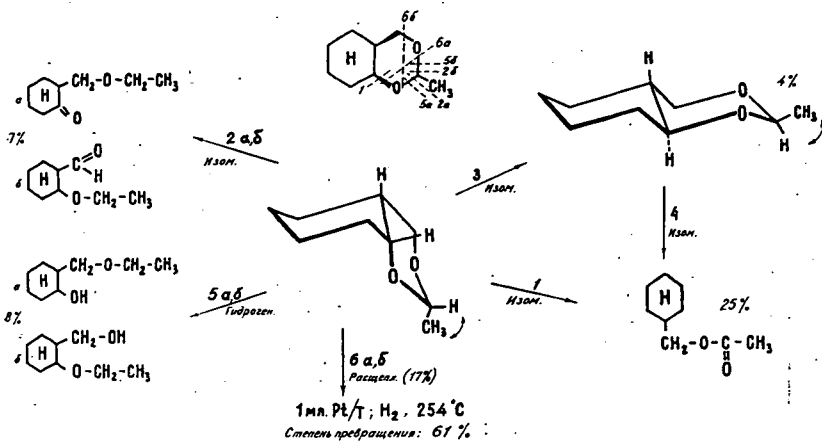
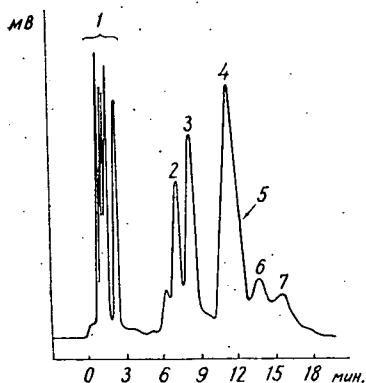
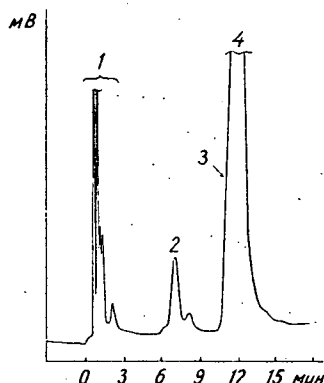


Рис. 4. Схема превращения цис-II

Рис. 5. Типичная хроматограмма превращения цис-II⁴. 1 — легкокипящие продукты, 2 — алкоксальдегид, 3 — цис-II, 4 — гексаидробензиллацетат, 5 — транс-II, 6,7 — продукты гидрогенолизаРис. 6. Типичная хроматограмма превращения транс-II⁴. 1 — легкокипящие продукты, 2 — алкоксальдегид, 3 — гексаидробензиллацетат, 4 — транс-II

степени превращения в зависимости от температуры. Однако, по данным анализа можно предположить, что транс-II менее реакционноспособен, чем цис-изомер. Так, в случае превращения транс-II в катализате лишь в незначительном количестве присутствуют продукты расщепления и гидролиза. Типичная хроматограмма превращения транс-I приведена на рис. 6.

⁴ Экспериментальные условия: катализатор — 1 мл Pt/T. неподвижная фаза колонки длиной в 2 м — полипропиленгликольадипат, температура термостата — 153°, скорость газа носителя водорода — 60 мл/мин., ток моста детектора — 200 мА, предельное отклонение компенсатора — 4 мВ, количество проб — 0,005 мл.

*Цис-2,2-диметил-1,3-диоксадекалин (цис-III),
транс-2,2-диметил-1,3-диоксадекалин (транс-III)*

Цис- и транс-III по аналогии с 2-гем. замещенными 1,3-диоксанами [1,2,8,9] при превращении на Pt/T в присутствии водорода оказались весьма реакционноспособными соединениями. Однако следует отметить, что при температуре выше чем 210°, которая необходима для быстрого испарения пропускаемых проб, степень превращения превышает 90% и нельзя провести сравнения между относительными скоростями превращений цис- и транс-III, как это было показано в случаях цис- и транс-I, цис-II. Главные направления превращений цис- и транс-III аналогичны 2-гем. замещенным 1,3-диоксанам [1,2,8,9], так как изомеризации в сложный эфир не наблюдается. В то же время происходит размыкание диоксанового кольца путем изомеризации и гидрогенолиза аналогично по направлениям 2 аб и 5 аб на рис. 4.

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, К. Ковач: Acta Phys. et Chem. Szeged, 14, 99 (1968).
- [3] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Усп. хим. 38, 72 (1968).
- [4] Bartók M., J. Apjok, R. A. Karakhanov and K. Kovács: Acta Chim. Hung. 61, 315 (1969).
- [5] Караханов, Р. А., Б. Б. Блинов, Й. Аньо́к, М. Барто́к, Н. И. Шуйкин: Всесоюзный симпозиум, Рига, 1969.
- [6] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов: Исследование каталитических превращений 4-алкил и арил производных 1,3-диоксана. Доклад. Конференция ВХО, Сегед, 1969.
- [7] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов, К. Ковач: Acta Phys. et Chem. Szeged (в печати).
- [8] Apjok, J., M. Bartók, K. Kovács: Acta Chim. Hung. (в печати).
- [9] Аньо́к, Й., М. Барто́к: Acta Phys. et Chem. Szeged (в печати).
- [10] Аньо́к, Й., М. Барто́к: Acta Chim. Hung. (в печати).
- [11] Аньо́к, Й., М. Барто́к: Контактно-каталитические превращения некоторых 1,3-диоксанов. Доклад. Заседание Комитета по органической химии АН Венгрии, Будапешт, 1969.
- [12] Kovács, Ö. K. J., Gy. Schneider, K. L. Láng, J. Apjok: Tetrahedron 23, 4186 (1967).
- [13] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, Сер. хим. 1968, 2354.
- [14] Аньо́к, Й.: Канд. дисс. Москва, 1969.

CHEMISTRY OF 1,3-BIFUNCTIONAL SYSTEMS. XVII

Catalytic transformation of several cis- and trans-1,3-dioxadecalin derivatives on Pt/T catalyst by microreactor technique

J. Apjok, M. Bartók

Contact catalytic transformations of some 1,3-dioxadecalins were studied on Pt/T catalyst in the presence of hydrogen at 200—350 °C. In our experiments the microreactor was assembled with gas chromatograph. Changes in the transformation degree and the main trends of the transformation were determined as a function of temperature. In the case of cyclic formals and acetals formation of some esters and alkoxy-oxo compounds as well as hydrogenolysis and fragmentation of the dioxane ring take place. When ketals transform no isomerization into ester can be observed.

Reactivity of the *cis* isomers surpasses that of the *trans* isomers. On Pt/T catalyst in the presence of hydrogen a *cis-trans* isomerization takes place.