

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ДИОКСАНОВ-1,3 В ПРИСУТСТВИИ ДИ-ТРЕТ-БУТИЛПЕРЕКИСИ

Д. Л. РАХМАНКУЛОВ¹, В. И. ИСАГУЛЯНЦ², Р. А. КАРАХАНОВ³,
С. С. ЗЛОТСКИЙ² и М. БАРТОК⁴

¹ Кафедра общей химии Уфимского нефтяного института, Уфа; ² Московский институт нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина, Москва; ³ Институт органической химии АН СССР им. Н. Д. Зелинского, Москва; ⁴ Кафедра органической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед.

(Поступило в редакцию 22 июля 1972 г.)

При температурах 90—150 °С в присутствии ди-трет-бутилперекиси 2- и 4-замещенные диоксаны-1,3 с селективностью 60—95% переходят в изомерные сложные эфиры. Присутствие углеводородного заместителя в положении 2 уменьшает прочность диоксановой структуры. На примере 4-винил- и 4-фенилдиоксана-1,3 показано, что некоторые 4-монозамещенные циклические ацетали обладают двойственной реакционной способностью.

В литературе широко обсуждаются результаты парофазной термической и гетерогенно-каталитической изомеризации некоторых диоксанов -1,3 [1—3]. На возможность гомогенно-каталитических превращений циклических и алифатических ацеталей указали Хьюзер [4, 5] и Икеда с сотр. [6, 7]. Для объяснения образования в результате реакций изомерных эфиров, альдегидов и других кислородсодержащих соединений предлагается свободнорадикальный механизм. Между тем до настоящего времени, кроме цитируемых выше работ, отсутствуют систематические данные о влиянии положения, природы, длины заместителей и условий процесса на устойчивость 1,3-диоксановой структуры в жидкофазных реакциях. Ниже приводятся результаты исследований по изучению инициируемых ди-трет-бутилперекисью (БП) превращений диоксана-1,3 и его 2- и 4-замещенных производных. Опыты проводились в термостатированных металлических ампулах. Продукты реакции анализировались хроматографически. Предварительными экспериментами было установлено, что в изученном интервале температур 90—170 °С в отсутствие инициатора распад диоксанов-1,3 не происходит.

Под воздействием БП все испытанные циклические ацетали (ЦА) с селективностью 60—98% переходят в соответствующие сложные эфиры.

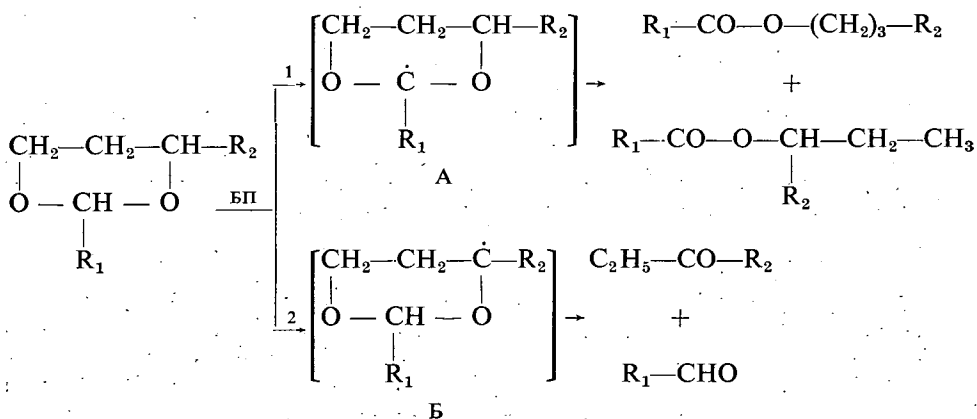
Как видно из таблицы, наличие заместителя в положении 2 кольца значительно снижает устойчивость ЦА. Наибольший эффект наблюдается при изомеризации 2-винил-, 2-фурил- и 2-фенилдиоксана-1,3. Из двух изомерных ЦА 2-н. пропил- и 2-изопропилдиоксанов-1,3 наиболее устойчивым оказался вто-

рой. Этот интересный факт можно объяснить тем, что объемная изопропильная группа экранирует альдегидный водород, затрудняя перегруппировку. Подобный эффект весьма характерен для свободнорадикальных реакций [8, 9].

Иная картина наблюдается при гомогенно-каталитических превращениях 4-замещенных диоксанов-1,3. В этом случае заместители, исключая фенильный и винильный, повышают прочность цикла. Наиболее устойчивыми являются 4,4-замещенные диоксаны-1,3. В продуктах изомеризации 4-фенил- и 4-винилдиоксана-1,3 найдены этилфенилкетон и этилвинилкетон соответственно (выход до 35%).

Это обстоятельство указывает на возможную двойственную реакционную способность некоторых 4-монозамещенных ЦА, за счет чего увеличивается конверсия.

Указанные различия в поведении 2- и 4-замещенных диоксанов объясняются следующей схемой возможных превращений:



Заместители в положении 2 кольца повышают устойчивость промежуточного радикала А, тем самым облегчая изомеризацию в направлении 1. Присутствие фенильного заместителя в положении 4 кольца стабилизирует возможный радикал Б (направление 2), что приводит к распаду цикла по связям 2,3 и 1,6 одновременно.

По-видимому, повышенная прочность 4,4-дизамещенных диоксанов-1,3 вызвана стерическим и электронными факторами. Аналогичная связь между стереохимией и реакционной способностью в ряду 1,3-диоксановых структур выявлена в исследованиях А. В. Богатского с сопр. [10].

Согласно представленной схеме, циклические кетали, не содержащие в положении 4 кольца стабилизирующих заместителей являются нереакционноспособными. Действительно, как показали эксперименты, 2,2-пентаметилендиоксан-1,3 (кеталь циклогексанона) в рассмотренную реакцию не вступает. Кто же время 4-метил-2,2-пентаметилендиоксан-1,3 реагирует только по направлению 2 с выделением циклогексанона и метилэтилкетона.

Таблица I

Влияние температуры на конверсию диоксанов-1,3
Условия: продолжительность реакции 18 часов, молярное отношение
БП к ЦА 1:25

Соединение	конверсия, %			
	температура, °С			
	90	110	130	150
Диоксан-1,3	2.7	4.5	9.8	15.0
2-метилдиоксан-1,3	9.3	11.8	16.0	23.7
2-этилдиоксан-1,3	8.8	11.5	15.1	22.6
2-н. пропилдиоксан-1,3	8.0	10.7	14.5	19.6
2-изопропилдиоксан-1,3	5.5	7.7	10.5	15.0
2-фенилдиоксан-1,3	12.3	14.6	19.0	28.2
2-фурилдиоксан-1,3	14.1	15.8	21.4	31.7
2-винилдиоксан-1,3	13.8	16.5	23.2	34.8
4-метилдиоксан-1,3	2.0	4.0	7.8	14.1
4,4-диметилдиоксан-1,3	1.6	2.8	6.3	12.4
4-фенилдиоксан-1,3	2.0	5.5	11.0	17.8
4-винилдиоксан-1,3	2.2	6.1	12.8	20.5
4-метил-4-фенилдиоксан-1,3	1.2	2.2	5.0	9.7

Экспериментальная часть

Исходные диоксаны-1,3 были синтезированы по методикам [11, 12]. По данным хроматографического анализа содержание основного компонента не менее 99.5%.

Использовалась свежеперегнанная ди-трет-бутилперекись. Опыты проводились в термостатированных ампулах из стали 1X18H10T. Индивидуальные компоненты выделялись на препаративном хроматографе ПАХВ-0.4. Их структура устанавливалась общепринятыми способами. Количественный состав продуктов реакции определялся на хроматографе УХ-2 с детектором по теплопроводности. В качестве наполнителя для колонок применялись диметилнитрилсилоксановый каучук (10%) или полиэтиленгликольадипинат (15%) на инз-600. Режим работы: температура анализа 90—150 °С; газ-носитель водород (расход 4—9 л/час); длина колонки 2 м, диаметр 4 мм.

Литература

- [1] Аньок, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Успехи химии 38, 71 (1969).
- [2] Weiss, F., A. Isard, R. Bensa: Bull. soc. chim. France 1965, 2332.
- [3] Yvernault, T., M. Mazet, J. Justin: Compt. rend. 271, 644 (1970).
- [4] Huyser, E. S., Z. Garcia: J. Org. Chem. 27, 2716 (1962).
- [5] Huyser, E. S., D. T. Wang: J. Org. Chem. 29, 2720 (1964).
- [6] Ikeda, C. K., R. A. Braun, B. E. Sorenson: J. Org. Chem. 29, 286 (1964).
- [7] Ikeda, C. K.: US Pat. 3373166.
- [8] Walling, C.: Free Radicals in Solution, New York, 1957.
- [9] Барток, М., Б. Козма, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, сер. хим. 1968, 132.

[10] Богатский, А. В., П. Л. Гарковик: Успехи химии 37, 581 (1968).

[11] Апыок, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, сер. хим. 1968, 2354.

[12] Исагуляни, В. И. и др.: Успехи химии 37, 61 (1968).

ISOMERIZATION OF 1,3-DIOXANES IN THE PRESENCE OF DI-*t*-BUTYL PEROXIDE

D. L. Rakhmankulov, V. I. Isagulyants, R. A. Karakhanov, S. S. Zlotskii and M. Bartók

The isomerization of 2- and 4-substituted 1,3-dioxanes into esters takes place between 90—150 °C in the presence of di-*t*-butyl peroxide with 60—95% selectivity. The stability of the dioxanes decreased by alkyl and aryl substituents on C-2. It is shown that in case of some 4-monosubstituted 1,3-dioxanes (e.g. 4-vinyl- and 4-phenyl-dioxane-1,3) isomerization and fragmentation take place.