

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

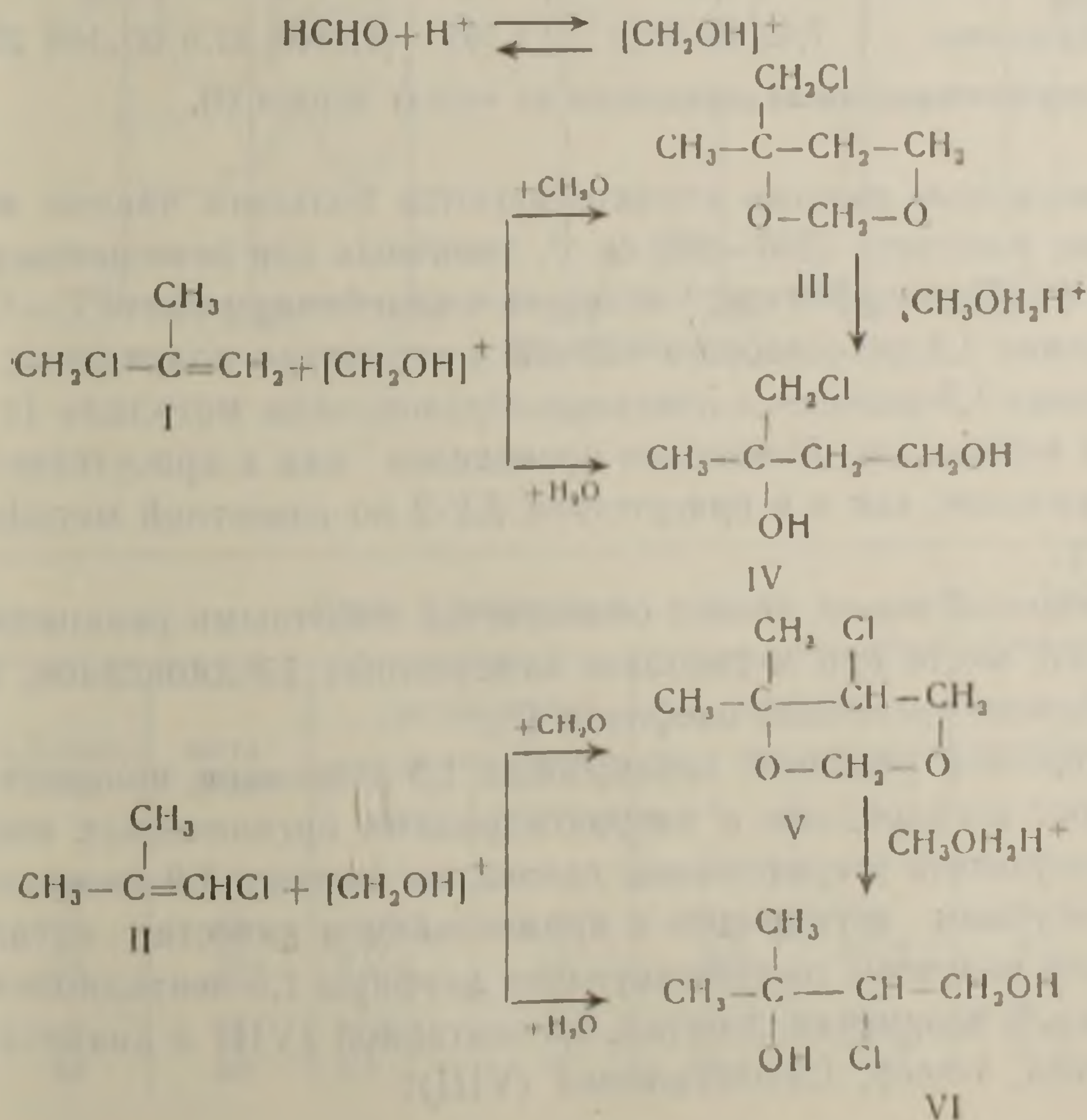
В. И. Исагулянц, академик АН Армянской ССР, и В. Р. Меликян

Конденсация хлорзамещенных олефинов с параформальдегидом в присутствии КУ-2

(Представлено 10/XI 1966)

Большой интерес к конденсации олефинов с альдегидами (реакция Принса) вызван тем, что данная реакция является удобным методом синтеза 1,3-диоксанов, на основе которых могут быть получены диеновые углеводороды, эфиры, гликоли и т. д. (1, 2).

Настоящая работа посвящена изучению реакции хлорзамещенных изобутиленов*: хлористого метиллила (I) и хлористого изокротила (II) с параформальдегидом с применением в качестве катализатора катионообменной смолы марки КУ-2.



* Чистота исходных хлорзамещенных изобутиленов контролировалась хроматографическим и спектрофотометрическим анализами.

Конденсация хлорзамещенных изобутиленов с параформом в присутствии КУ-2 проводилась при температуре кипения олефина в течение 8 часов, стехиометрическом молярном соотношении исходных реагентов, количестве катализатора (сухого) 30% на сумму реагентов, в среде дихлорэтана.

Полученные соединения были идентифицированы, определены их физико-химические свойства (табл. 1) и сняты ИК-спектры (III) и (V) (фиг. 1 и 2).

Таблица 1

Соединение	Название	Выход % теор.	Т. кип. мм, °C	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Гидрокс. числа, %	
						найд.	выч.	найд.	выч.
III	4-хлорметил, 4-метил,- 1,3-диоксан	59,0	53—54/5 ⁽²⁾	1,170 ⁽²⁾	1,4720	35,83	35,912	—	—
IV	3-хлорметил, 1,3-бутандиол	11,5	105—106/3 ⁽²⁾	1,200 ⁽²⁾	1,4850	33,20	33,121	22,7	24,5
V	4,4-диметил, 5-хлор, 1,3-диоксан	44,7	58,5—59,3/3	1,159	1,4740	35,75	35,912	—	—
VI	3-метил, 2-хлор, 1,3-бутандиол	7,65	95—97/2	1,195	1,4840	33,0	33,143	23,1	24,5

* Гидроксильные числа определены по методу Верлея ⁽³⁾.

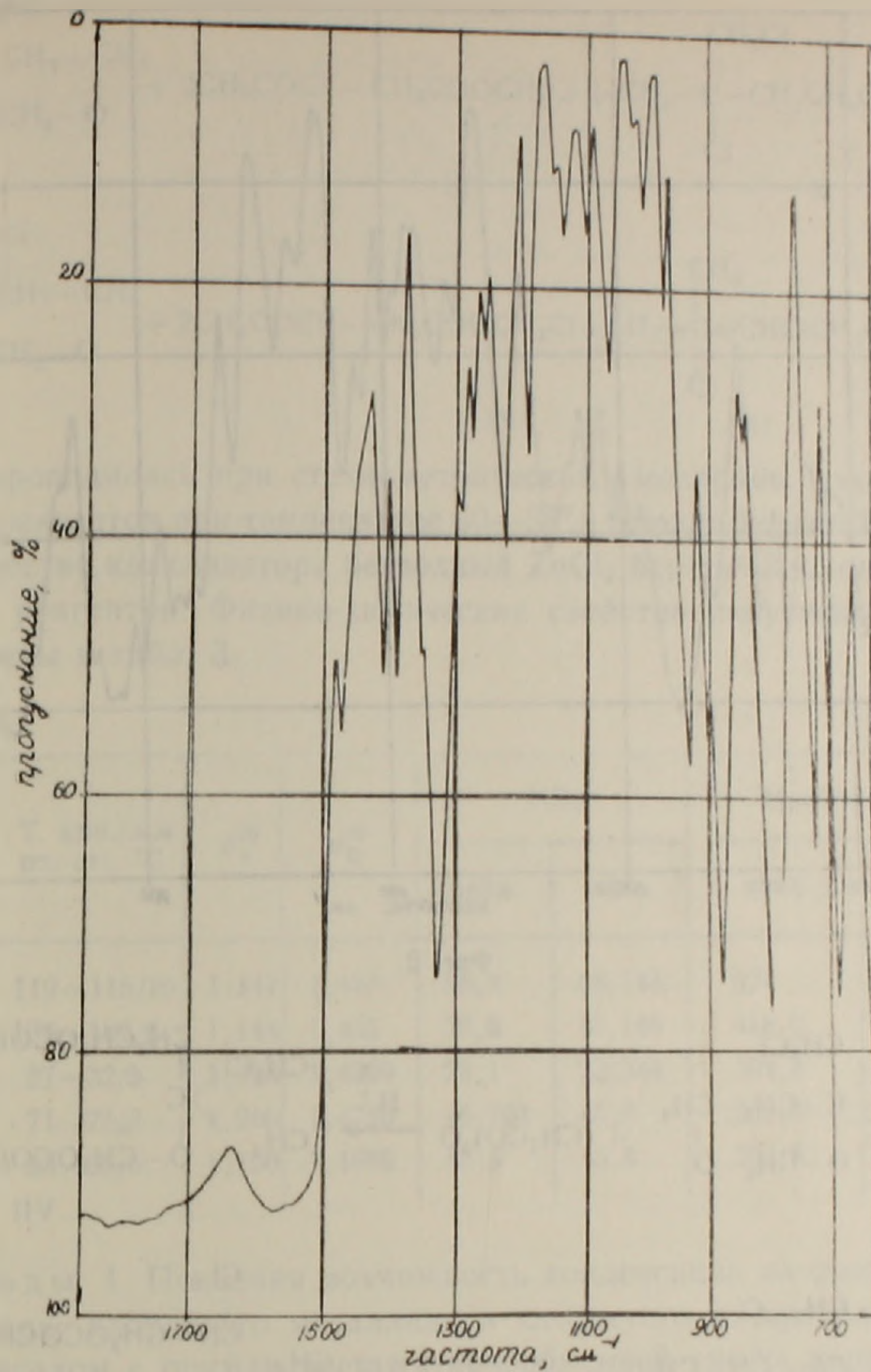
Приведенные спектры характеризуются большим числом интенсивных полос в области $1200—900\text{ см}^{-1}$, типичных для замещенных 1,3-диоксанов ⁽⁴⁾. Полоса 770 см^{-1} отнесена к колебаниям связи C—Cl ⁽⁵⁾.

Наличие 1,3-диоксанового кольца в структуре полученных галоидзамещенных 1,3-диоксанов доказано образованием метилаля (т. к. 41—44°) при метанолизе. Метанолиз проводился как в присутствии минеральных кислот, так и в присутствии КУ-2 по известной методике ^(6,7) (табл. 2).

Небольшой выход диолов объясняется побочными реакциями, которые имеют место при метанолизе замещенных 1,3-диоксанов, полученных на основе третичных олефинов ⁽⁶⁾.

Интересной реакцией замещенных 1,3-диоксанов является их этерификация ангидридами и хлорангидридами органических кислот ⁽⁸⁾.

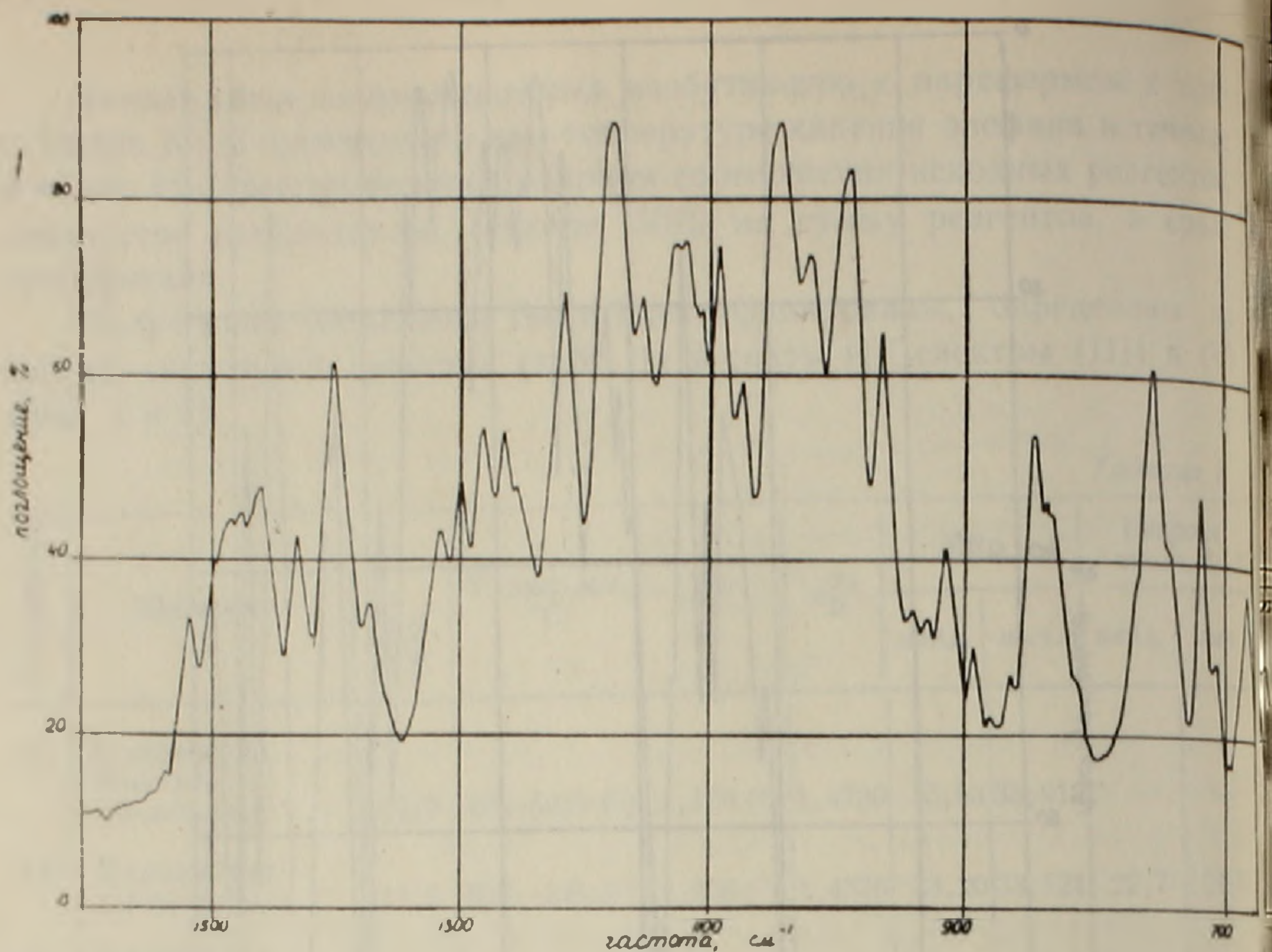
В результате этерификации галоидзамещенных 1,3-диоксанов (III) и (V) уксусным ангидридом с применением в качестве катализатора КУ-2 были получены соответствующие диэфиры 1,5-пентадиолов: диацетат 2-окса, 3-хлорметил, 3-метил, 1,5-пентадиол (VII) и диацетат 2-окса, 3,3-диметил, 4-хлор, 1,5-пентадиола (VIII).



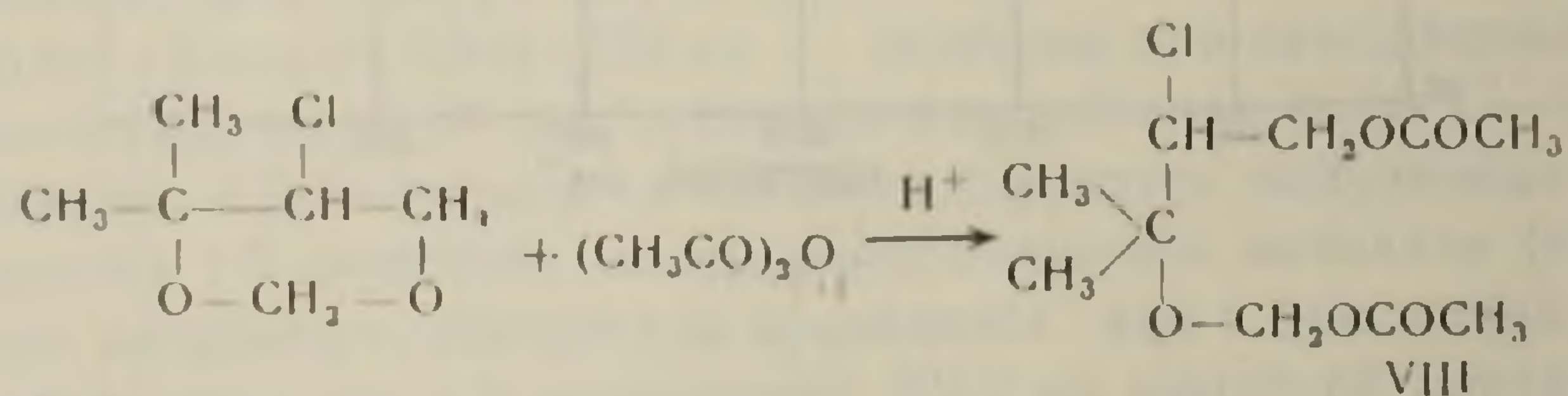
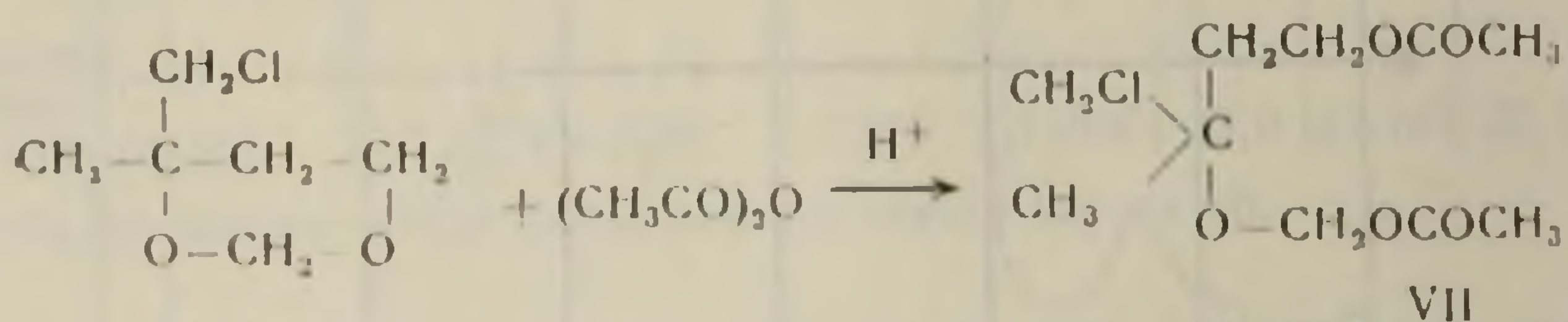
Фиг. 1.

Таблица 2

Соединение	Взято в реакцию, г						Получено	
	1,3-диоксана	метанола	катализатора		метилала		диола	
			тип.	колич. г	г	%	г	%
III	75	90	H ₂ SO ₄	7	20,8	54	14	20,5
	30	50	KY-2	15	9,6	63,2	9	32,6
V	18	25	H ₂ SO ₄	1	5,9	65	4	30
	30	50	KY-2	15	11,1	72,8	11,2	40,5

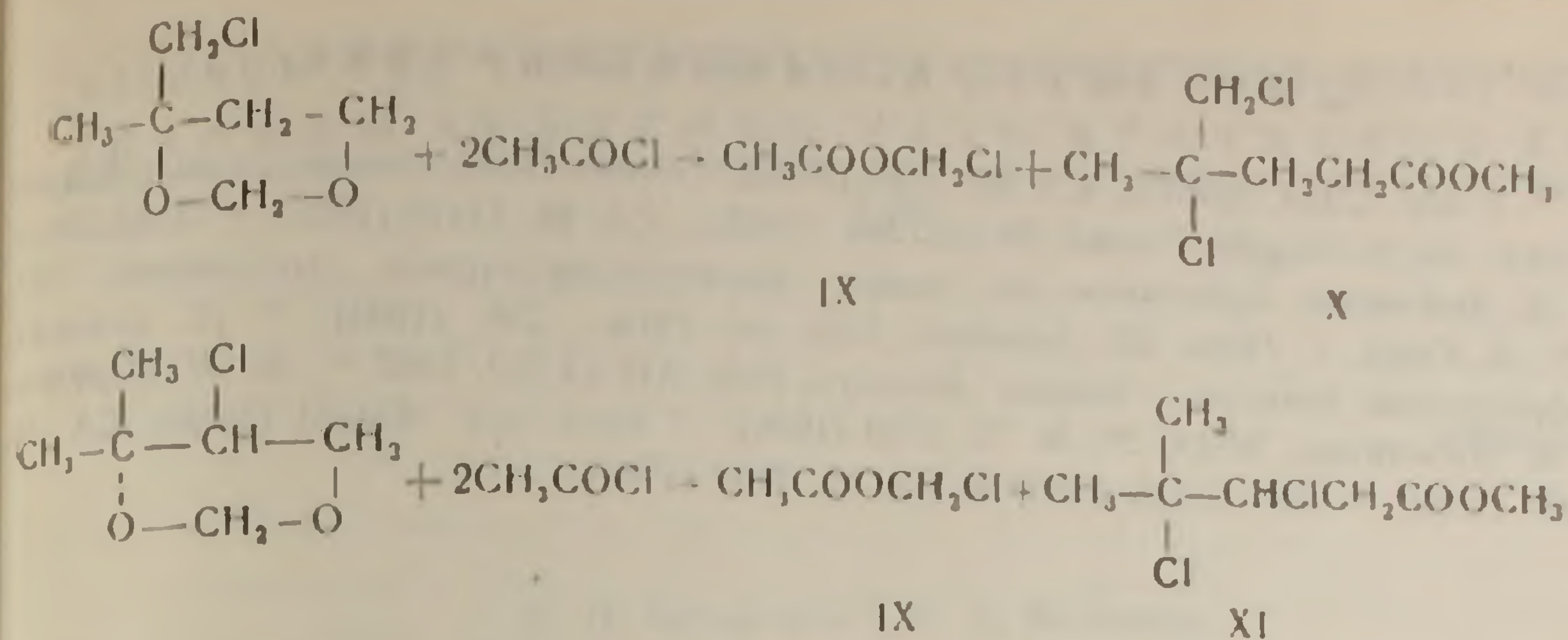


Фиг. 2.



Реакция проводилась при температуре кипения реакционной смеси, стехиометрическом молярном соотношении исходных реагентов, количестве катализатора 30% на сумму загруженного сырья в течение 9 часов.

При взаимодействии 1,3-диоксанов с галоидангидридами органических кислот в присутствии катализаторов типа ZnCl_2 , AlCl_3 , SnCl_2 и т.д. образуются галоидэфиры (8). Так, при взаимодействии (III) и (IV) с ацетилхлоридом в присутствии безводного ZnCl_2 получены хлорметилацетат (IX) и соответственно 1-ацетокси, 3-хлорметил, 3-хлорбутан (X) и 1-ацетокси, 3-метил, 2,3-дихлорбутан (XI).



Реакция проводилась при стехиометрическом молярном соотношении исходных реагентов при температуре 50—55° в течение 5 часов. Применяемый в качестве катализатора безводный ZnCl_2 берется в количестве 5% на сумму реагентов. Физико-химические свойства полученных эфиров представлены в табл. 3.

Таблица 3

Соединения	Выход, % теор.	Т. кип./мм рт. ст., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Эфирные числа	
					найд.	выч.	найд.	выч.
VII	67	112—115/10	1,147	1,458	58,8	58,143	424	444
VIII	59	105—107/6	1,144	1,455	59,0	58,146	418,8	444
IX	70—75	27—32/5	1,195	1,4260	23,1	22,344	502,3	518
X	75	71—75/3	1,200	1,4720	45,704	45,8	269,5	282
XI	69,5	95—98/5	1,190	1,4680	45,5	45,8	263,6	282

Выводы: 1. Показана возможность конденсации хлорзамещенных изобутиленов: хлористого метиллила и хлористого изокротила с парамальдегидом с применением катионообменной смолы марки КУ-2 в качестве катализатора.

2. Изучены метанолиз, этерификация полученных галогензамещенных 1,3-диоксанов в присутствии КУ-2.

Վ. Ի. ԻՍԱԿՈՒԼՅԱՆՑ, Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս, և Վ. Բ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

Քլորոլեֆինների կոնդենսացումը պարաֆորմալդեհիդի հետ КУ-2-ի ներկայությամբ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ պարաֆորմալդեհիդը կարելի է կոնդենսացնել մեթալի և իզոկրոտիլ թլորիդների հետ իոնափոխանակիչ խեժի КУ-2-ի ներկայությամբ, ստացվում է երկա տեսակի 1,3-դիօքսաններ՝ հալուիդի ատոմով կողմնակի շղթայում և օղակում: Ուսումնասիրված է սինթեզված հալուիդ 1,3-դիօքսանների մեթանոլիդը և էսթերացումը КУ-2-ի ներկայությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Ч Р Ц Ы Ц Ы П О Р Ё З О Р Ы

¹ Пат. США 2296375, СА 37, 1129 (1943). ² *Гидро Нода, Тошио, Такино, Кениши*, *Функци*, Kogyo Kagaki Zasshi, 66 (3), 348 (1963), СА 59, 11476 (1965). ³ *И. П. Лосев, О. Я. Федотова*, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, 1962. ⁴ *Р. М. Гофф, Г. Парк, М. Давидсон*, Bull. soc. chim., 236 (1964). ⁵ *Л. Белломи*, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. АН СССР, 1963. ⁶ *М. И. Фарбер, Н. К. Шемякина*, ЖОХ, 26, № 10, 2749 (1956). ⁷ Англ. пат. 824551 (1958); СА 54, 7563 (1960). ⁸ Пат. США 2416024; СА 41, 3480 (1917).