

УДК 547.512

Богомазова Анна Александровна

Кандидат химических наук, доцент

Стерлитамакский филиал

Башкирского государственного университета,

кафедра химии и химической технологии

Bogomazova A. A.

Candidate of Chemical Sciences, Docent

Sterlitamak Branch of Bashkir State University

Михайлова Наталья Николаевна

Кандидат химических наук, доцент

Уфимский государственный нефтяной

технический университет,

кафедра общей и аналитической химии

Mikhailova N. N.

Candidate of Chemical Sciences, Docent

Ufa State Petroleum Technological University

Кутиков Александр Витальевич

Магистрант,

Стерлитамакский филиал

Башкирского государственного университета

Kutikov A. V.

undergraduate

Sterlitamak Branch of Bashkir State University

ОСНОВНОЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСАНОВ

THE BASIC METHOD OF OBTAINING SUBSTITUTED 1,3-DIOXANES

Аннотация: Изучено кислотно-катализируемое взаимодействие олефинов с альдегидами как один из основных методов получения замещенных 1,3-диоксанов. Рассмотрены основные методы получения, как при термическом нагревании, так и при воздействии микроволнового излучения. Установлено, что при проведении реакции Принса в условиях микроволнового нагрева существенно сокращается продолжительность реакции, но состав продуктов при этом не изменяется.

Ключевые слова: 1,3-диоксаны, олефины, альдегиды, кислотный катализ, микроволновое излучение.

Summary: The acid-catalyzed interaction of olefins with aldehydes has been studied as one of the main methods for the preparation of substituted 1,3-dioxanes. The main methods of obtaining both thermal heating and microwave irradiation are considered. It is found that during the Prince reaction under microwave heating conditions, the reaction time is significantly shortened, but the composition of the products does not change.

Key words: 1,3-dioxanes, olefins, aldehydes, acid catalysis, microwave radiation.

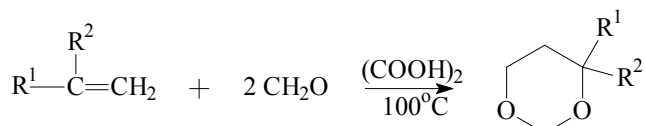
Циклоацетальный фрагмент присутствует в различных природных растительных веществах и биологически активных соединениях. Образование и разрушение циклоацетальной функции часто являются ключевыми стадиями защиты и регенерации карбонильных групп в многостадийных органических

синтезах. Алкил- и арил-1,3-диоксаны являются промежуточными продуктами промышленного синтеза диенов, в частности производства изопрена, включая промежуточное образование по реакции Принса из трет-бутанола и формальдегида 4,4-диметил-1,3-диоксана.

В последние годы интерес к химии и технологии циклических ацеталей значительно возрос, поскольку были разработаны и реализованы успешные методы регио- и стереоселективной трансформации и функционализации циклоацетальной группы, протекающие как с сохранением, так и с разрушением гетероцикла. Кроме того, полизамещенные 1,3-диоксаны традиционно представляют интерес для органической стереохимии, поскольку являются чрезвычайно удобными объектами для изучения аномального и других эффектов [1].

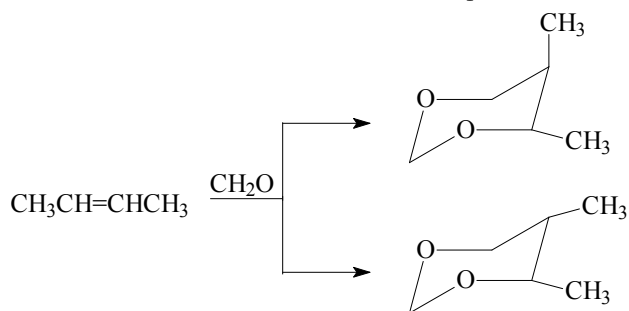
Кислотнo-катализируемое взаимодействие олефинов с альдегидами (реакция Принса) является одним из основных методов получения замещенных 1,3-диоксанов [2-4].

В работе [5] синтезирован ряд замещенных 1,3-диоксанов с выходом 90% по реакции Принса с использованием щавелевой кислоты в качестве катализатора:

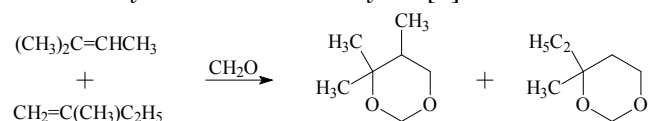


Для бутиленов возможно образование двух рядов продуктов, определяемых положением двойной связи в олефине [6]. Кроме того, в условиях кислотного катализа не вызывает сомнения протекание изомеризации 1-бутен ↔ 2-бутен.

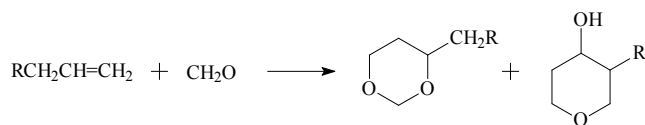
Отмечается, что из 2-бутена образуются два конформера 4,5-диметил-1,3-диоксана, отличающихся положением метильного заместителя при C⁵ атоме:



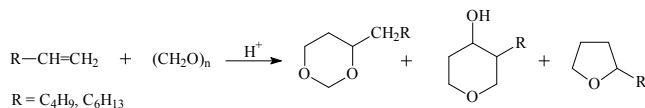
При взаимодействии изоамиленов с формальдегидом параллельно образуются два основных продукта: 4,4,5-триметил- и 4-метил-4-этил-1,3-диоксан. При повышении температуры выход 4,4,5-триметил-1,3-диоксана возрастает вследствие изомеризации 2-метил-1-бутена в 2-метил-2-бутен [7].



Для реакции α-олефинов C₅ и выше с формальдегидом характерно образование двух гетероциклов: 1,3-диоксана и тетрагидропирана [6, 7].

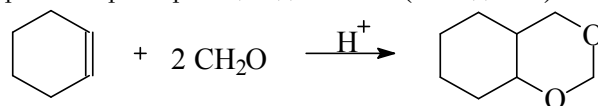


Изучено кислотнo-катализируемое оксиметилирование малоактивных терминальных олефинов (гептен-1, нонен-1) под действием микроволнового излучения (МВИ) [8]:

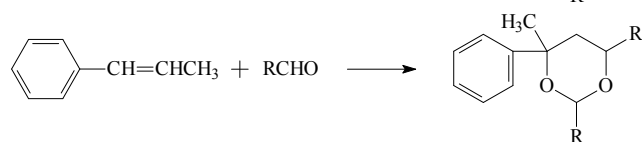
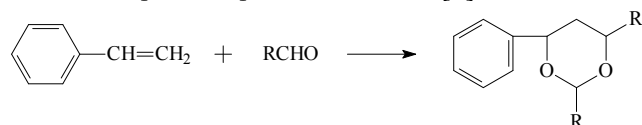


При исследовании кинетики накопления продуктов оксиметилирования (соответствующие 1,3-диоксаны, тетрагидропиранолы и тетрагидрофураны) было установлено, что под действием МВИ скорость их образования выше, чем при традиционном нагреве.

Аналогичные результаты были получены и при оксиметилировании циклогексена. Выход 4,5-тетраметил-1,3-диоксана при традиционном нагреве составил 60% за 4 ч, тогда как воздействие МВИ сократило время реакции до 35 мин (выход 55%).



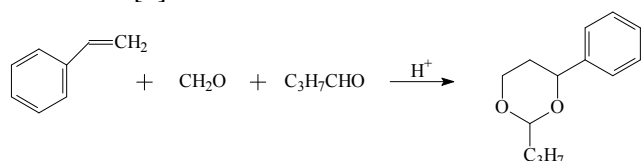
Трифенилзамещенные 1,3-диоксаны синтезируются из стирола и пропенилбензола [7].



R = C₆H₅, 4-NO₂C₆H₄, 3-NO₂C₆H₄, 4-ClC₆H₄,

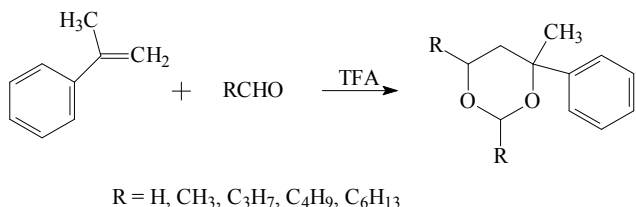
Было проведено [5] изучение реакции стирола и α-метилстирола с формальдегидом в присутствии кислотного катализатора – катионита КУ-2 в условиях МВИ. Установлено, что при проведении реакции Принса в условиях микроволнового нагрева существенно сокращается продолжительность реакции, но состав продуктов при этом не изменяется.

При использовании смеси формальдегида с масляным альдегидом образуется 2-пропил-4-фенил-1,3-диоксолан [9].

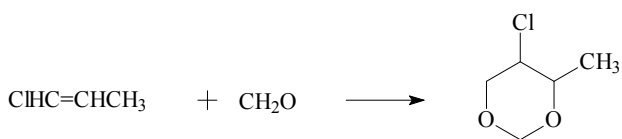
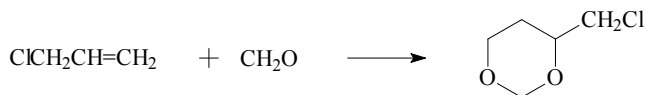


Замена формальдегида другими алифатическими альдегидами позволяет вводить заместители во второе положение цикла [3, 4, 9].

В работе [10] описано получение замещенного 1,3-диоксана в трифторуксусной кислоте (TFA) в качестве растворителя.

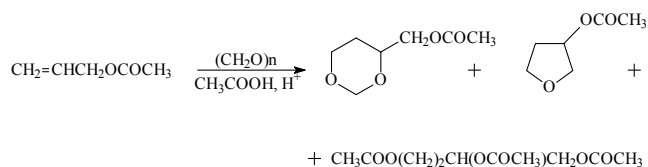


Конденсация галоидолефинов с альдегидами протекает в более жестких условиях и выход соответствующих 1,3-диоксанов значительно ниже по сравнению с алкил- и арилзамещенными этеленами [7]. Так, из 2-хлорпропена и 1-хлорпропена получены 4-хлорметил- и 4-метил-5-хлор-1,3-диоксаны с выходом 30–50%.

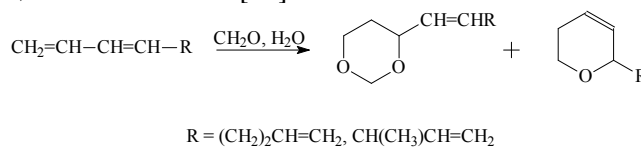


Установлено, что лучшие результаты достигаются при проведении реакции в 50%-ном водном растворе H₂SO₄.

Реакция аллилацетата с формальдегидом в уксусной кислоте приводит к образованию 4-ацетоксиметил-1,3-диоксана и 1,2,4-триацетокси-бутана. Наряду с основными продуктами образуется 3-ацетокситетра-гидрофуран [11].



Сопряженные полиены в водной среде реагируют с формальдегидом с образованием соответствующих 1,3-диоксанов и дигидропиранов в соотношении 1:1,2 соответственно [12].



Литература

1. Богомазова А., Михайлова Н., Злотский С. Современная химия циклических ацеталей / Germany, Saarbrücken: LAPLAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. – 87 с.
2. Эрандейл Э., Микешка Л.А. / Успехи химии. – 1954. – Т.23– №2. – С.223-263.
3. Вольнский Н.П. Циклоолефины в реакции Принса. – М.: Наука, 1975. – 122 с.
4. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Кантор Е.А., Сафаров М.Г. и др. Механизмы реакций ацеталей. – М.: Химия, 1987. – 292 с.
5. Зорин В.В., Масленников С.И., Шавшукова С.Ю., Шахова Ф.А., Рахманкулов Д.Л. / ЖОрХ. – 1998. – Т.34. – №5. – С.768-769.
6. Рахманкулов Д.Л., Мусавиров Р.С., Злотский С.С., Кантор Е.А. Алкил-1,3-диоксациклоалканы и их производные в качестве химических реактивов. – М.: НТИ НИИТЭХИМ, 1985. – 41 с.
7. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Сыркин А.М. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов. РЖХ. Технология органических веществ. Т.5. – М.: ВИНТИ, 1979. – 287 с.
8. СүйБо, Вершинин С.С., Зорин В.В., Мусавиров Р.С., Рахманкулов Д.Л. / БХЖ. – 2002. – Т.9. – №3 – С.44-46.
9. Талипов Р.Ф., Мустафин А.М., Талипова Г.Р., Сафаров М.Г. / ЖОХ. – 1996. – Т.66. – №8. – С.1382-1383.
10. Шепелевич И.С., Шарафиева Г.Р., Талипов Р.Ф. / Вестник Башкирского университета. – 2000. – №2-3. – С.18-19.
11. Талипов Р.Ф., Сафаров М.Г. / БХЖ. – 1996. – Т.3. – Вып.1-2. – С.119-124.
12. Талипов Р.Ф. Новые подходы к синтезу β-замещенных гидрированных фуранов и роль олигомеров формальдегида в схеме образования продуктов в реакции Принса: автореф. докт. дис. Уфа, 1998. – 22 с.