

УДК 547.841+547.492

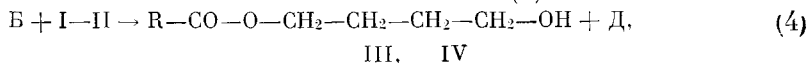
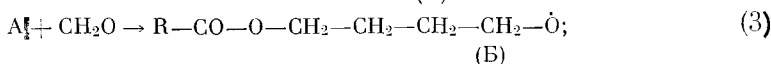
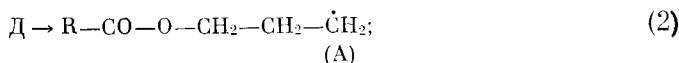
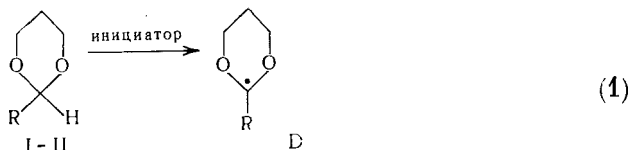
ХИМИЯ

Академик АН АрмССР В. И. ИСАГУЛЯНЦ, Д. Л. РАХМАНКУЛОВ,
С. С. ЗЛОТСКИЙ

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,4-БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Ранее нами было показано, что радикальное бромирование некоторых 2-замещенных диоксанов-1,3 приводит к 1,3-бифункциональным соединениям (¹).

Целью настоящей работы являлось изучение возможности получения 1,4-бифункциональных систем свободнорадикальным присоединением муравьиного альдегида к диоксанам-1,3. Установлено, что 2-метилдиоксан-1,3 (I) и 2-этилдиоксан-1,3 (II) при нагревании с формальдегидом в присутствии дитрет.-бутилперекиси (молярное соотношение реагентов 1:1:0,1) в течение 24 час. и температуре 135° образуют с выходом 30—50% соответственно моноацетат и монопропионат бутандиола-1,4. Механизм наблюдаемых превращений, по-видимому, можно представить следующим образом:



где R=CH₃ (I, III); C₂H₅ (II, IV).

Актом зарождения цепи является атака молекулы исходного циклического ацетала радикалами, образующимися при термическом распаде дитрет.-бутилперекиси. В результате возникает активная частица — циклический свободный радикал Д (реакция (1)). Последний претерпевает β-элиминирование (реакция (2)), переходя со значительным выигрышем в энтропии в линейный радикал А. В следующей стадии (реакция (3)) он (А) присоединяет молекулу формальдегида с переходом в более устойчивый радикал Б. Подобные превращения органических свободных радикалов наблюдались рядом исследователей в реакциях изомеризации ацеталей (^{2, 3}). Реакция (4), протекающая с образованием моноэфир бутандиола-1,4 и регенерацией радикала Д, завершает рост цепи.

В продуктах присоединения обнаружены также высококипящие материалы с молекулярной массой, соответствующей удвоенной массе исходного диоксана-1,3. В их и.-к. спектре присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1730 см⁻¹, характерная для сложноэфирной группы. Эти данные указывают, что димерный остаток образуется в результате сопутствующих росту цепи реакций диспропорционирования и рекомби-

нации свободных радикалов Д, А, Б. Можно предположить, что описанная реакция для 1,3-диоксановых структур имеет общий характер.

Из реакционной массы непрореагировавший формальдегид удалялся обработкой 2,4-ДНФГ. Моноэфиры выделялись перегонкой под вакуумом на колонке четкой ректификации (ч.ч.т. 22).

Моноацетат бутандиола-1,4 (IV). Т. кип. 103—104° (20 мм); n_D^{20} 1,4456; d_4^{20} 1,123. Элементный анализ соответствует формуле $C_6H_{12}O_3$.

Монопропионат бутандиола-1,4 (IV). Т. кип. 110—112° (20 мм); n_D^{20} 1,4487; d_4^{20} 1,165. Элементный анализ соответствует формуле $C_7H_{14}O_3$.

В и.-к. спектрах выделенных соединений присутствуют интенсивные полосы поглощения с максимумом при 3360 cm^{-1} (ОН-группа) и 1730 cm^{-1}

(—C $\begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$ -группа). Обработка III и IV горячим водно-спиртовым

раствором щелочи приводила к бутандиолу-1,4.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Уфимский нефтяной институт

Поступило
10 XI 1971.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Исагулянц, Д. Л. Рахманкулов, С. С. Злотский, ДАН, 200, № 6, 100 (1971). ² E. S. Huyser, Z. Garcia, J. Org. Chem., 27, 7 (1962). ³ E. S. Huyser, J. Org. Chem., 25, 1820 (1960).