

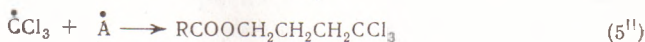
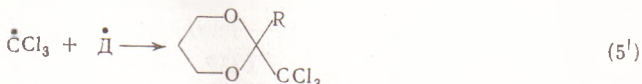
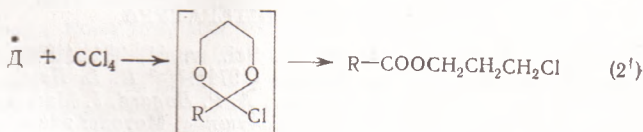
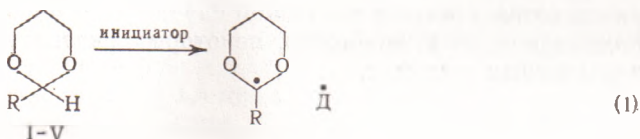
Д. Л. РАХМАНКУЛОВ, С. С. ЗЛОТСКИЙ, В. Н. УЗИКОВА,
академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН

**ГОМОЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ
В СРЕДЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА**

Ранее было показано, что в присутствии доноров свободных радикалов 1,3-диоксацикланы переходят в изомерные сложные эфиры и их производные (¹⁻³).

Нами установлено, что 2-замещенные 1,3-диоксаны (I—V) при нагревании в растворе CCl₄ в присутствии азоизобутиронитрила (0,5 : 2 : 0,04 (мол.)) в инертной атмосфере при температуре 82° С в течение 36 час. образуют соответствующие сложные эфиры 3-хлорпропанола-1 (VI—X). В реакционной массе также присутствуют хлороформ, гексахлорэтан и изомерные сложные эфиры. Механизм наблюдаемых превращений, по-видимому, можно представить следующим образом (схема 1):

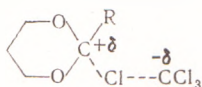
Схема 1



R = CH₃ (I, VI); C₂H₅ (II, VII); *n*-C₃H₇ (III, VIII);
изо-C₃H₇ (IV, IX); C₆H₅ (V, X)

Актом зарождения цепи является образование циклического радикала D (реакция (1)). Последний со значительным выигрышем в энтропии, мономолекулярно перегруппировывается в линейный сложноэфирный радикал A (реакция (2)). На наш взгляд, атака молекулы CCl₄ радикалом D

(реакция (2')), которая должна протекать через образование промежуточного комплекса



где атом углерода цикла положительно поляризован, маловероятна. В то же время, поскольку α-галоидацетали быстро изомеризуются в сложные эфиры (⁴, ⁵), экспериментально оценить вклад (2') не представляется возможным. Первичный алкильный радикал А отрывает атом хлора от молекулы тетрахлорметана, в результате образуются основные продукты (VI—X) и трихлорметильный радикал. Реакция (3'), являющаяся конкурентной процессу передачи цепи на растворитель (3), объясняет присутствие в продуктах превращения изомерного сложного эфира. Трихлорметильный радикал гибнет в процессах квадратичного обрыва с образованием гексахлорэтана и других димерных структур (реакции (5), (5'), (5'')) или продолжает цепь (реакция (4)), регенерируя в системе радикал Д.

Таблица 1

Результаты гомолитических превращений циклических ацеталей в среде тетрахлорметана и свойства полученных хлорэфиров

Соединение	R	Т. кип., °С (мм)	n _D ²⁰	Мол. вес		С, %		Н, %		Выход, %
				найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	
VI	CH ₃	76—78 (45)	1,4326	131	136,5	44,20	43,85	6,22	6,60	46
VII	C ₂ H ₅	81—85 (35)	1,4416	152	150,5	48,17	48,55	7,56	7,40	42
VIII	n-C ₃ H ₇	62—64 (18)	1,4485	167	164,5	50,87	51,06	7,34	7,96	39
IX	изо-C ₃ H ₇	57—58 (20)	1,4435	168	164,5	50,34	51,06	7,51	7,96	31
X	C ₆ H ₅	147—149 (12)	1,5135	218	212,5	60,68	60,48	5,42	5,55	52

Судя по выходам соединений VI—X (табл. 1) реакционная способность 1,3-диоксациклана определяется природой заместителя у второго атома углерода кольца. При этом группы, способные стабилизировать неспаренный электрон (фенил, метил), активируют молекулу. Это можно объяснить тем, что стадией, определяющей скорость процесса, является образование циклического радикала Д.

Использовали хроматографически чистые 1,3-диоксаны (I—V), полученные по методике (⁶). Продукты реакции анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Температура анализа 70—160°, неподвижная фаза апезон N (7%) на хезосорбе. Длина колонки 1 м, d 2 мм, газ-носитель гелий, расход 6—12 л/час.

Хлорэфиры VI—X выделяли перегонкой под вакуумом на колонке четкой ректификации (ч.т.т. 22); их свойства приведены в табл. 1. В и.к. спектрах соединений VI—X присутствуют интенсивные полосы поглощения с максимумом при 1735 см⁻¹ (—C(=O)—) и 780 см⁻¹ (C—Cl). Обработка их водно-спиртовым раствором щелочи приводила к пропандиолу-1,3.

Уфимский нефтяной институт

Поступило
13 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Исагуляни, Д. Л. Рахманкулов, С. С. Злотский, ДАН, т. 200, № 6, 100 (1971).
² В. И. Исагуляни, Д. Л. Рахманкулов, С. С. Злотский, ДАН, т. 203, № 3, 585 (1972).
³ Д. Л. Рахманкулов, В. И. Исагуляни и др., Acta phys. Chem. Szeged, v. 18, 3—4, 213 (1972). ⁴ L. A. Cort, R. G. Pearson, J. Chem. Soc., 1960, 1682. ⁵ J. Scheeren, Tetrahedron Letters, v. 54, 5613 (1968). ⁶ И. Апыок, М. Барток и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2352.