

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦЕТИЛОКСИРАНОВ С АЛЬДЕГИДАМИ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

Ранее нами показано [1—4], что взаимодействие ацилоксиранов с кетонами в присутствии каталитических количеств эфира трехфтористого бора приводит к образованию 4-ацил-1,3-диоксоланов.

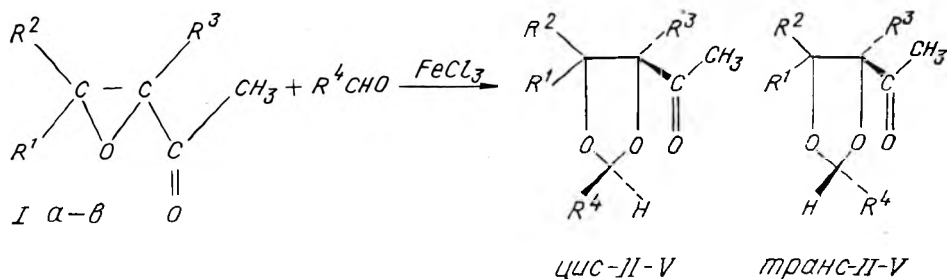
Представляло интерес изучить взаимодействие 3,3-диметил-2-ацетилоксирана (Ia), 2-метил-2-ацетилоксирана (Iб) и 2,3-диметил-2-ацетилоксирана (Iв) с альдегидами алифатического ряда.

При выдерживании растворов 3,3-диметил-2-ацетилоксирана и альдегидов в хлористом метиле в присутствии каталитических количеств безводного хлорного железа получена смесь цис-транс-изомерных 1,3-диоксоланов (II—V) (табл. 1), а также небольшие количества триоксоланов.

Таблица 1
Спектры ПМР (100 МГц) 1,3-диоксоланов V—VIII, XII

Номер соединения	CH ₃ CH ₃	COCH ₃	2—H	5—H	R
II	1,07 с 1,33 (1,41) с	2,15 с (2,17) с	5,10 к J=4 Гц (5,35 к J=4 Гц)	3,81 с	1,41 (CH ₃) J=4 Гц
III	1,07 с 1,33 (1,40) с	2,15 с (2,17) с	4,90 т J=4 Гц (5,15 т J=4 Гц)	3,81 с (3,77 с)	0,99 (CH ₃) _T J=7 Гц (1,65) 1,64 (CH ₃) J=4 Гц J=7 Гц
IV	1,05 с 1,33 (1,39) с	2,15 с (2,17) с	4,95 т J=4 Гц (5,21 т J=4 Гц)	3,80 с (3,76 с)	0,97 (CH ₃) _T J=7 Гц 1,41—1,70 (CH ₂) ₂
V	1,05 с 1,34 (1,39) с	2,15 с (2,17) с	4,67 J=4 Гц (4,95 J=4 Гц)	3,82 с (3,75 с)	3,35 (CH) 0,98 (CH ₃) ₂ J=7 Г

В скобках приведены химические сдвиги транс-изомеров.



Ia $R^1 = R^2 = CH_3$; Iб $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = CH_3$; Iв $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = CH_3$
 II $R^1 = R^2 = R^4 = CH_3$, $R^3 = H$; III $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = H$, $R^4 = C_2H_5$
 IV $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = H$, $R^4 = n-C_3H_7$; V $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = H$
 R⁴ = изо — C_3H_7 .

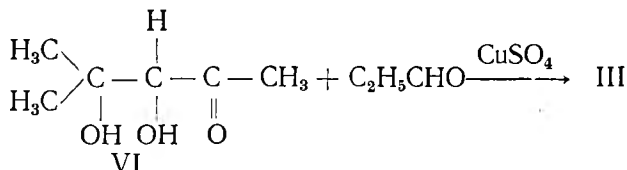
Соотношение стереоизомерных 5,5-диметил-2-алкил-4-ацетил-1,3-диоксоланов (II—V) в реакционной смеси установлено по интегральным интенсивностям подобных сигналов спектров ПМР (табл. 2).

Известно, что цис-1,3-диоксоланы термодинамически более устойчивы [5], а соотношение стереоизомеров не связано с механизмом образования 1,3-диоксоланов, так как 2-алкил-1,3-диоксоланы легко эписми-

зуются в условиях кислотного катализа, приводя к преобладанию в смеси более стабильного изомера [6]. Следовательно, можно предположить, что преобладающие изомеры II—V имеют цис-конфигурацию.

Химическое строение 1,3-диоксоланов II—V подтверждено кислотным гидролизом 1,3-диоксолана III, выделенный пропионовый альдегид идентифицирован в виде 2,4-дифенилгидразона.

1,3-Диоксолан III получен также встречным синтезом из кетодиола VI и пропионового альдегида



Спектры ПМР 1,3-диоксолана III, полученного различными методами, идентичны.

При взаимодействии оксиранов 1б, 1в с пропионовым, масляным и изомасляным альдегидами, по данным спектров ПМР и ГЖХ, соответствующие 1,3-диоксоланы образуются лишь в небольших количествах (5—10 %). Основным продуктом реакции являются триоксаны, образующиеся в результате тримеризации альдегидов под действием хлорного железа. Физико-химические константы триоксанов соответствуют литературным данным, а их строение согласуется с данными спектров ПМР.

Таким образом, при взаимодействии оксиранов с альдегидами в присутствии хлорного железа протекают два конкурентных процесса — тримеризация альдегида и образование 1,3-диоксолана.

Преобладание процесса тримеризации альдегидов в случае оксиранов 1б и 1в по сравнению с 1а можно объяснить значительно меньшей реакционной способностью 1б—в по отношению к карбонильным соединениям [7].

Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены на спектрометре Varian HA-100. Используются 10 %-ные растворы образцов в CCl_4 , внутренний эталон — ГМДС. Ацилоксираны 1а—в получены окислением соответствующих непредельных кетонов щелочной перекисью водорода.

2,5,5-Триметил-4-ацетил-1,3-диоксолан (II). К раствору 1 моля ацетальдегида и 2 г безводного хлорного железа в 55 мл хлористого метилена прилили порциями 0,2 моля оксирана 1а. Через 15 мин добавили еще 1 моль ацетальдегида и выдержали 1 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь промыли насыщенным раствором бикарбоната натрия, водой, профильтровали, растворитель и непрореагировавший альдегид удалили при пониженном давлении, остаток фракционировали в вакууме. Выход II 35 %, т. кип. 53—55 °C (11 мм), n_D^{20} 1,4230. Найдено: С 60,6; Н 8,7 %, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено: С 60,7; Н 8,9 %.

5,5-Диметил-2-этил-4-ацетил-1,3-диоксолан (III). К раствору 1 моля пропионового альдегида и 2 г безводного хлорного железа в 72 мл хлористого метилена добавили порциями 0,2 моля оксирана 1а и выдержали 4 ч при комнатной температуре. Смесь обработали, как указано выше. Выход III 45 %, т. кип. 66—67 °C (11 мм), n_D^{20} 1,4268. Найдено: С 61,9; Н 9,3 %. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено: С 60,7; Н 8,9 %.

5,5-Диметил-2-пропил-4-ацетил-1,3-диоксолан (IV). К раствору 1,5 мо-

Таблица 2

Соотношение стереоизомеров II—V

Номер соединения	R	Соотношение изомеров	
		цис	транс
II	CH_3	65	35
III	C_2H_5	66	34
IV	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	65	35
V	$\text{изо-C}_3\text{H}_7$	70	30

ля масляного альдегида и 3 г безводного хлорного железа в 170 мл хлористого метилена добавили порциями 0,3 моля оксирана Ia. После стандартной обработки получили IV, выход 51 %, т. кип. 88—89 °С (15 мм), n_D^{20} 1,4280. Найдено: С 64,4; Н 9,8 %. $C_{10}H_{18}O_3$. Вычислено: С 64,5; Н 9,7 %.

5,5-Диметил-2-изопропил-5-ацетил-1,3-диоксолан (V). К раствору 1 моля изомаляного альдегида и 2 г безводного хлорного железа в 90 мл хлористого метилена добавили порциями 0,2 моля оксирана Ia и выдержали 24 ч при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из изопропилового спирта, получили VIII, выход 20 %, т. пл. 59—60 °С.

Фильтрат обработали по стандартной методике и получили V, выход 34 %, т. кип. 75—76 °С (11 мм), n_D^{20} 1,4255. Найдено: С 64,3; Н 9,9 %. $C_{10}H_{18}O_3$. Вычислено: С 64,5; Н 9,7 %.

Гидролиз 1,3-диоксолана III. К смеси 0,01 моля 1,3-диоксолана III и 1 мл воды добавили уксусную кислоту до образования гомогенного раствора и кипятили с обратным холодильником 5 ч. Уксусную кислоту и пропионовый альдегид отогнали в раствор 2,4-динитрофенилгидразина. Выпавший гидразон отфильтровали и перекристаллизовали из этанола, т. пл. 155 °С. Проба смешения с заведомым образцом не дала депрессии температуры плавления.

5,5-диметил-2-этил-5-ацетил-1,3-диоксолан (III). К раствору 0,15 моля 4-метил-3,4-диокси-2-пентанона и 0,03 моля пропионового альдегида в 40 мл хлористого метилена добавили по частям 40 г свежепрокаленного сульфата меди и оставили на 48 ч. Катализатор отфильтровали, растворитель отогнали, а остаток перегнали при пониженном давлении. Выход 51 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Стасевич Г. З.—ХГС, 1974, с. 885.
2. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Стасевич Г. З., Абрамов А. Ф.—ХГС, 1975, с. 907.
3. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Стасевич Г. З.—Докл. АН БССР, 1978, т. 22, с. 744.
4. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Стасевич Г. З., Романко И. Л., Абрамов А. Ф., Скаковский Е. Д.—ХГС, 1979, с. 888.
5. Willy W. E., Binsch G., Eliel E. L.—J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 5394.
6. Josan J. S., Eastwood F. W.—Austr. J. Chem., 1968, v. 21, p. 2013.
7. Бубель О. Н., Тищенко И. Г., Стасевич Г. З.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1977, № 1, с. 18.

Поступила в редакцию
14.12.81.

НИИ ФХП, кафедра органической химии

УДК 541.128

Г. А. БРАНИЦКИЙ

НОВЫЕ МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА НОСИТЕЛЯХ

В технологии приготовления твердых катализаторов на носителях наибольшее распространение получил метод пропитки, когда носитель подвергают обработке в растворе соли металла, сушат и прокаливают до образования металлической или оксидной фазы на его поверхности. Этому методу присущи известные недостатки: при испарении растворителя соль осаждается на носителе обычно в форме кристаллитов, при разложении которых твердые продукты неравномерно распределяются по поверхности, что приводит в ряде случаев к нерациональному расходу драгоценных металлов и трудностям в получении разных партий катализатора с идентичными характеристиками.

В последнее время предложено много других методов осаждения активных компонентов на носитель, основанных на разложении на его поверхности паров металлоорганических соединений, формировании моно-