

УДК 547.94

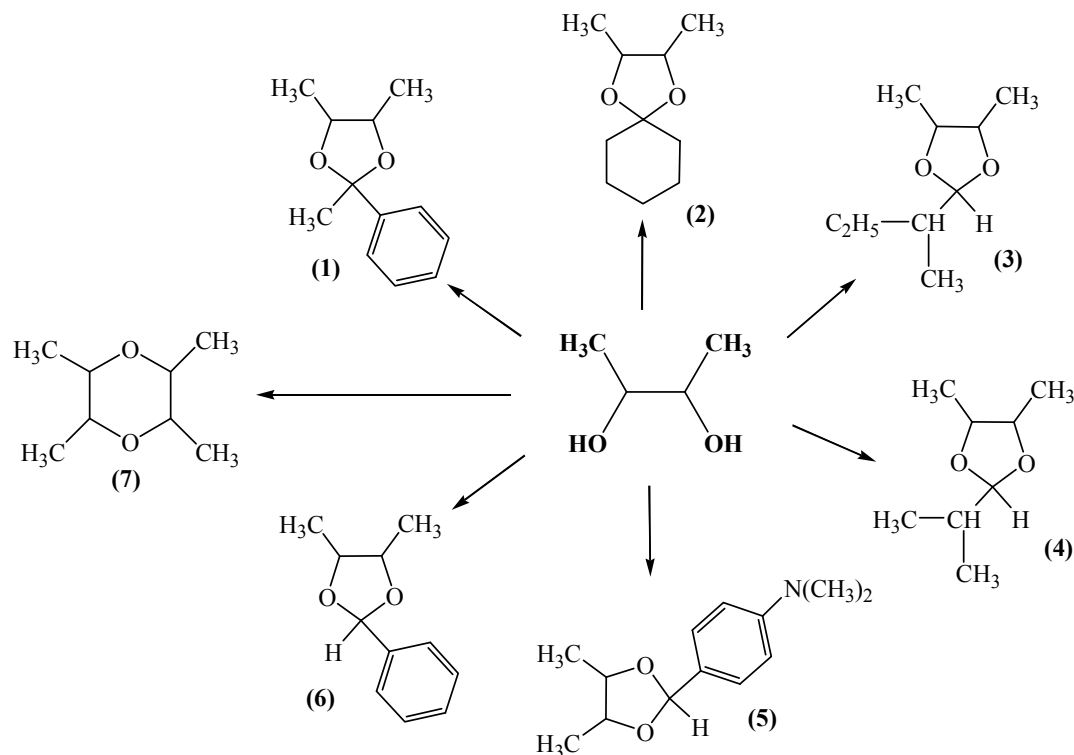
Д.П. ХРУСТАЛЁВ

СИНТЕЗ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ-1,3-ДИОКСОЛАНОВ НА ОСНОВЕ БУТАНДИОЛА-2,3 В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ В ОТСУТСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

Предложен новый экологически чистый метод получения 2-замещенных-1,3-диоксоланов в условиях микроволнового облучения без растворителя на основе бутандиола-2,3. Обнаружено образование принципиально различных продуктов при проведении реакции в условиях микроволнового облучения и в классических условиях.

2-Замещенные-1,3-диоксоланы являются ценными продуктами промышленного органического синтеза и находят широкое применение в различных областях промышленности [1-3]. Стандартные условия синтеза этих соединений заключаются в длительном кипячении исходных веществ, в среде органического растворителя в присутствии кислотного катализатора [4].

Нами была изучена реакция получения 2-замещенных-1,3-диоксоланов в условиях микроволнового облучения на примере взаимодействия бутандиола-2,3 с различными альдегидами и кетонами в отсутствие растворителя по приведенной ниже схеме:



Реакции проводились в микроволновой установке. В качестве кислотного катализатора применялась пара-толуолсульфокислота. Время облучения микроволнами составляло 5-15 минут для альдегидов и 40-60 минут для кетонов. Выходы и физико-химические характеристики полученных продуктов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики диоксоланов, полученных на основе бутандиола-2,3

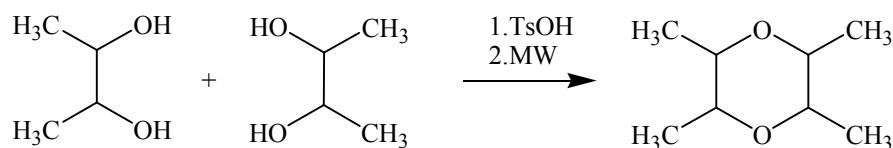
№	Выход, (%)	Т.кип./ мм.рт.ст	n _D ²⁰	Вычислено, (%)		Брутто- формула	Найдено, (%)	
				С	Н		С	Н
1	54	120/5	1.5023	74,97	8,39	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	75,01	8,37
2	62	82/10	1.4489	70,55	10,66	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	70,53	10,61
3	73	161	1.4175	68,31	11,47	C ₉ H ₁₈ O ₂	68,37	11,52
4	65	140	1.4121	66,63	11,18	C ₈ H ₁₆ O ₂	66,67	11,21
5	25	120/5	1.4804	70,56	8,65	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂	70,51	8,66
6	85	130/30	1.5055	74,13	7,92	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	74,17	7,97
7	15	130	1,4079	66,63	11,18	C ₈ H ₁₆ O ₂	66,61	11,15

ИК-спектры соединения (1), полученного обоими методами идентичны и имеют полосу поглощения в области 3444 см⁻¹, соответствующую гидроксильной группе; 2965, 2933, 2877 см⁻¹, отвечающим областям поглощения валентных С-Н групп. Наличие диоксоланового кольца подтверждается наличием 7 характерных полос поглощения в области 1239-1010 см⁻¹ [4].

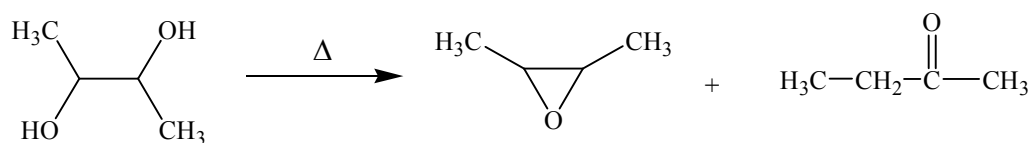
Низкий выход (25%) диоксолана, полученного на основе диметиламинобензальдегида (5), объясняется склонностью этого производного к спонтанному разложению и обугливанию при сильном нагреве во время выделения его из реакционной смеси методом фракционной перегонки в вакууме. Вероятно, использование других методов выделения, например, колоночной хроматографии, позволит повысить выход желаемого продукта. Синтез и выделение остальных продуктов (1-4, 6) не представляет большой экспериментальной сложности. Они легко синтезируются и выделяются из реакционной смеси методом простой перегонки или перегонки в вакууме.

Нами также была проведена реакция с фурфуролом. Известно, что в классических условиях он хорошо вступает в реакции циклизации с гликолями, аминспиртами, образуя соответствующие диоксоланы, оксазолидины [5]. Но при облучении микроволнами реакционной смеси происходят процессы глубокого осмоления, что делает применение МВ-активации невозможным в данном синтезе. При МВ-облучении чистого фурфурола установлено, что он является стабильным в этих условиях.

В ходе проведения вышеуказанных реакций было зафиксировано образование побочного продукта с температурой кипения 130°C, идентифицированного нами как тетраметилдиоксан (7) [6], т. е. продукт кислотно-катализируемого процесса циклизации исходного бутандиола-2,3. В контрольном опыте МВ-облучению подвергалась смесь бутандиола-2,3 и пара-толуолсульфо кислоты, в результате чего был получен и выделен тетраметилдиоксан, что также является химическим подтверждением строения последнего:

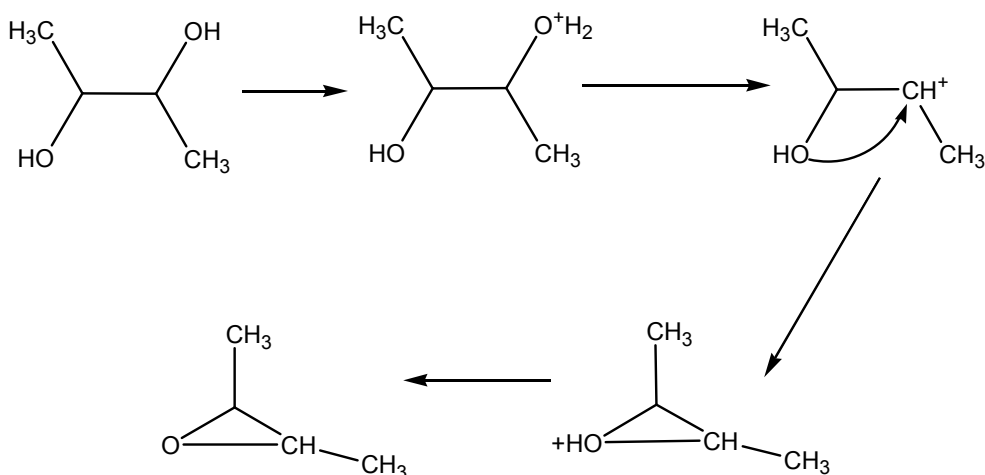


При проведении этой же реакции в условиях обычного конвекционного нагрева на сплаве Вуда получена смесь продуктов – цис- и транс-изомеры окиси бутилена-2,3 и незначительные количества метилэтилкетона, который был выделен и идентифицирован в виде 2,4-динитрофенилгидразона:

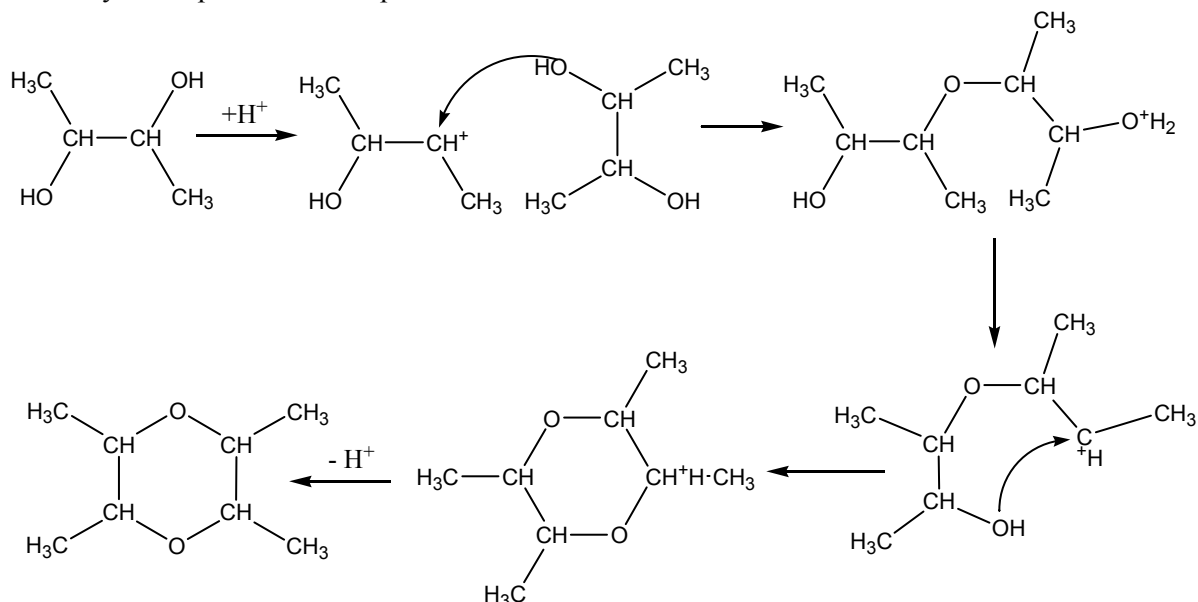


Подобное течение реакции можно объяснить, если предположить, что раствор бутандиола-2,3 при комнатной температуре имеет трехмерную структуру за счет образования межмолекулярных водородных связей. В случае конвекционного нагрева, тепловая энергия передается от стенок сосу-

да близ расположенным молекулам, которые, в свою очередь передают энергию в объем сосуда. При этом происходит неравномерное распределение энергии, приводящее, в первую очередь к разрушению водородных связей и, как следствие, к разрушению трехмерной структуры раствора. Согласно закону распределения Больцмана, при этом в растворе возбужденная молекула, имеющая энергию достаточную для химического превращения, окружена молекулами находящимися в основном, не возбужденном состоянии. Это приводит к тому, что по мономолекулярному механизму бутандиол-2,3 превращается в окись бутилена-2,3 как это показано ниже.



Учитывая проникающую природу микроволнового излучения и ее специфическое активирующее воздействие на гидроксильные группы, можно предположить, что молекулы, поглощая микроволновую энергию, переходят в возбужденное состояние одновременно. Разрушение водородных связей не приводит заметному изменению местоположения молекул в пространстве, т.е. трехмерная структура сохраняется. Сочетание этих двух факторов делают возможным бимолекулярную реакцию, приводящую к образованию тетраметилдиоксана.



Таким образом, предлагаемый нами метод имеет ряд принципиальных преимуществ:

- значительное сокращение времени синтеза (в 5-6 раз) по сравнению с традиционным методом;
- возможность проведения реакции без растворителя;
- обнаружено специфическое влияние МВ-облучения, позволяющее с удовлетворительным выходом синтезировать тетраметилдиоксан, необразующийся в условиях конвекционного нагрева.

На основе всего перечисленного можно сделать вывод, что метод синтеза диоксоланов в условиях СВ-облучения является более экологически дружелюбным окружающей среде, а по показателю экономичности намного превосходит классические методы. Кроме того, он полностью соответствует концепции «Зелёная химия» [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общая методика синтеза 2-замещенных-1,3-диоксоланов в классических условиях [4]. К раствору 0,2 м соответствующего альдегида или кетона и 0,4 м бутандиола-2,3 в 200 мл бензола добавляли 0,0062 м п-толуолсульфокислоты. Смесь кипятили с насадкой Дина-Старка в течение 7 часов. Реакционную массу промывали водой, раствором гидрокарбоната натрия, снова водой и сушили безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя получали продукт с выходом от 65 до 98%.

Общая методика синтеза 2-замещенных-1,3-диоксоланов в условиях микроволнового облучения. В плоскодонную термостойкую колбу емкостью 250 мл помещали 0,06 моль соответствующего альдегида или кетона, добавляли 0,06 моль бутандиола-2,3 и 0,03 г п-толуолсульфокислоты, тщательно перемешивали и подвергали СВ облучению в течение 5-15 минут для альдегидов и 40-60 минут для кетонов при мощности облучения 70 Вт. Полноту протекания реакции контролировали методом ТСХ. Выделение продуктов осуществляли методом простой перегонки или перегонки в вакууме.

Синтез окиси бутилена-2,3. В колбу Фаворского с высотой дефлегматора 30 см помещали бутандиол-2,3 в количестве 0,06 моль и 0,03 г п-толуолсульфокислоты. Колбу помещали в сплав Вуда, разогретый до температуры 210 °С. Наблюдается отгонка фракции с $T_{кип}=62-65$ °С, что соответствует смеси цис- и транс-изомеров окиси бутилена. Выход 45%.

Синтез 2,3,5,6-тетраметилдиоксана. В коническую термостойкую колбу емкостью 250 мл поместили 0,06 моль бутандиола-2,3 и 0,03 г п-толуолсульфокислоты. Реакционную смесь облучали микроволнами в течении 10 минут при мощности 70 Вт. Полученную смесь подвергали перегонке при нормальном давлении. С выходом 30% было получена жидкость физико-химические данные которой совпали с литературными [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников Н.Н. Основные тенденции развития производства и применения химических средств защиты растений и регуляторов роста растений. Журнал всероссийского химического общества, 1988, Т.33, №6. С. 602-609.
2. Мельников Н.Н. Пестициды. 1987. М., Химия, 712 с.
3. Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р., Пылова Т.Н. Справочник по пестицидам. 1985. М., Химия, С. 352.
4. Погребной С.И. Ацетофеноны в синтезе гетероциклических соединений. Дисс. докт. хим. наук. Кишинев, 2006. 91 с.
5. Хрусталёв Д.П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Караганда, 2003.
6. Liebmann A.J. Butenediol – a new polyhydric alcohol. Journal of the American Oils Chemist's Society. 1945. Vol. 22. N.2. P. 31-34.
7. Кустов Л.М., Белецкая И.П. «Green Chemistry» - Новое мышление. Российский химический журнал. 2004. XLVIII. №6. С. 3-12.

Резюме

Бутандиол-2,3 негізінде қысқатолқынды сәулелендіру жағдайындағы 2-орынбасқан 1,3-диоксоландардың синтезінің жаңа экологиялық таза әдісі ұсынылған. Реакцияны классикалық жағдайда және қысқатолқынды сәулелендіру жағдайында жүргізгенде әртүрлі өнім-дердің алынғандығы дәлелденді.

Symmary

This article has discriptios of new and ecologically friendly method of synthesis of 2-substituted-1,3-dioxalanes from butandiol-2,3 under microwave irradiation and solvent free. It have been found, that a reaction under microwave and convectional heating different products are given.

Институт органического синтеза
и углехимии РК,
г. Караганда

Поступила 28.02.2008 г.