

УДК 547.5468.1-39

О.І. Гевусь, Р.І. Флейчук, С.А. Воронов, А.М. Когут, В.Б. Вострес, Л.В. Долинська
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ВИВЧЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНУ З ПЕРОКСИДОМ ВОДНЮ

© Гевусь О.І., Флейчук Р.І., Воронов С.А., Когут А.М.,
Вострес В.Б., Долинська Л.В., 2002

Вивчено реакцію пероксидолізу 4,4-диметил-1,3-діоксану. Показано, що пріоритетний напрям розмикання діоксанового циклу під дією пероксиду водню в умовах кислотного каталізу проходить по зв'язку С – О між 1 та 6 атомами діоксанового кільця з утворенням 1-гідроперокси-3-гідроксиметокси-3-метил-бутану.

The reaction of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane peroxidolysis was investigated. The predominant direction of the acid-catalyzed reaction of dioxane ring opening under the action of hydrogen peroxide was shown to proceed on the C-O bond between 1 and 6 atoms of dioxane ring to produce 1-hydroperoxy-3-hydroxymethoxy-3-methylbutane.

Гідроксилвмісні пероксидні сполуки використовують як ініціатори для отримання олігомерів з кінцевими гідроксильними групами [1]. Крім того, вони є цінними реагентами для отримання функціональних пероксидів інших класів [2].

Зручними методами отримання аралкільних гідроксипероксидів є окиснення кумінацетату молекулярним киснем з наступним гідролізом естерної групи, а також алкілування первинно-третинних ароматичних діолів [3]. Однак останні сполуки є порівняно малодоступними. З гідроксилвмісних аліфатичних пероксидів, в основному, розроблено методи отримання первинно-третинних та вторинно-третинних α - та β -гідроксипероксидів, враховуючи відповідно алкілгідроперокси та карбонільні сполуки або оксирани [4]. Сьогодні практично немає доступних методів отримання аліфатичних третинних гідропероксидів та дитретинних пероксидів з первинною групою ОН, хоча такі сполуки є цікавими як високотемпературні ініціатори радикальних процесів та напівпродукти для отримання пероксидних мономерів та макроініціаторів. Спроби отримати гідроксилвмісні пероксиди при взаємодії пероксиду водню або алкілгідропероксидів з 1,1-діалкіл(арил)-1,4-бутандіолами закінчились невдачею у зв'язку з циклізацією останніх в умовах синтезу [5]. Інші первинно-третинні діоли є малодоступними.

4,4-Диметил-1,3-діоксан – синтетичний еквівалент 3-метил-1,3-бутандіолу, є багатонажним напівпродуктом виробництва ізопрену. Тому з метою отримання γ -гідроксипероксидів, на нашу думку, було доцільно вивчити реакцію розмикання цього гетероциклу пероксидом водню. Слід відмітити, що дані про напрямки розмикання 1,3-діоксанового циклу під дією різних реагентів у кислому середовищі є далеко не однозначними і часто суперечливими.

Встановлено, що залежно від співвідношення реагентів як основні продукти реакції всупереч очікуванням утворюються первинний гідроксигідропероксид (2), гідропероксиметоксигідропероксид (3) та дигідропероксид (4). Остання сполука утворюється лише при великому надлишку пероксиду водню та співвідношенні сульфатна кислота : пероксид водню : діоксан не менш як 3 : 1 : 1. Це можна пояснити послідовним перебігом реакції – спочатку проходить розмикання діоксанового циклу з утворенням гідроксигідропероксиду (2), який надалі здатний алкілувати за рахунок метилольної групи іншу молекулу пероксиду водню з утворенням гідропероксиметоксигідропероксиду (3). У присутності великої кількості кислоти та великого надлишку пероксиду водню метилольна група гідроксигідропероксиду (2) зазнає пероксидолізу з утворенням дигідропероксиду (4). Крім цього, внаслідок відщеплення метилольної групи від сполуки (2) утворюються ненасичені гідроперокси (5а, б).

Для встановлення природи гідропероксидної групи проведено лужний розклад отриманого дигідропероксиду (3). Так, відомо, що первинні гідроперокси при обробленні концентрованими розчинами лугів розкладаються з виділенням кисню і утворенням альдегідів.

Під час оброблення 30 %-им водним розчином гідроксиду натрію речовини 4 проходить бурхливий розклад з виділенням газів і практично повною втратою активного кисню.

Враховуючи ІЧ- та ПМР- спектри, а також елементного аналізу, речовин, що утворилася внаслідок розкладу, можна приписати формулу 6.

В ІЧ-спектрах одержаних сполук 2 і 3 присутні інтенсивні смуги поглинання при $830 - 840 \text{ cm}^{-1}$, характерні для деформаційних коливань гідропероксидної групи та при 1120 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням зв'язку $\text{C} - \text{O} - \text{C}$. У сполуці 2 гідроксильна група проявляється у вигляді смуги поглинання при $3190-3250 \text{ cm}^{-1}$, що характеризує валентні коливання асоційованої групи OH . У сполуці 6 присутні смуги поглинання при 1730 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням карбонільної групи та при 1200 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням групи $\text{C} - \text{O}$ у форміатах. Крім цього, у сполуках 2, 3, 6 присутні смуги поглинань при 1360 та 1380 cm^{-1} ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

На основі наведеного вище ми можемо зробити висновок, що основним напрямком реакції при взаємодії 4,4-диметил-1,3-діоксану з пероксидом водню є *Ia* (схема), який не може привести до утворення третинного гідропероксиду з первинною гідроксильною групою.

Експериментальна частина

ІЧ-спектри знімали в тонкій плівці речовини на спектрофотометрі “Specord M-80”. Чистоту речовин контролювали методом тонкошарової хроматографії на пластинах “Silufol UV 254”, елюент суміш гексан-етилацетат, у співвідношенні 10 : 4. Спектри ПМР знімали на приладі “Brucker 150” з робочою частотою 400 МГц в тетрахлорметані або дейтерохлороформі, внутрішній стандарт – гексаметилдисилоксан. Квантово-хімічний розрахунок зарядів на атомах кисню діоксанового циклу проходили методом CNDO за допомогою програми “HyperChem”.

Вихідний 4,4-диметил-1,3-діоксан отримували конденсацією 2-метилпропену з формаліном у присутності еквімольної кількості сульфатної кислоти протягом 7 год за температури $70 - 90^\circ\text{C}$.

1-Гідроперокси-3-гідроксиметокси-3-метилбутан (2). До суміші 3,4 г (0,10 моль) пероксиду водню у вигляді 50 %-го водного розчину і 11,6 г (0,10 моль) 4,4-диметил-1,3-діоксану по краплях за температури 20 – 30°C додавали 9,8 г (0,10 моль) сульфатної кислоти і витримували протягом 2,5 год. Реакційну масу нейтралізували оксидом магнію, екстрагували водний шар діетиловим етером та сушили сульфатом магнію. Після перегонки у вакуумі одержали 10,1 г (вихід 67,7 %) цільового продукту d_4^{20} 1,1090, n_D^{20} 1,4481, M_{RD} 36,31 (обчислено 36,37). Мол. маса 157 (кріоскопічно в бензолі), обчислено 150,173. Знайдено, %: С 47,81; Н 9,28. $O_{акт.}$ 10,3. $C_6H_{14}O_4$. Обчислено, %: С 47,99; Н 9,40. $O_{акт.}$ 10,65

1-Гідроперокси-3-гідропероксиметокси-3-метилбутан (3). До суміші 10,2 г (0,30 моль) пероксиду водню у вигляді 50 %-го водного розчину та 9,8 г (0,10 моль) сульфатної кислоти за температури 20 – 30°C по краплях додавали 11,6 г (0,10 моль) 4,4-диметил-1,3-діоксану. Витримували при перемішуванні протягом 3 год при температурі 20 – 30°C. Реакційну масу нейтралізували оксидом магнію, екстрагували водний шар діетиловим етером та сушили сульфатом магнію. Після перегонки у вакуумі одержали 13,02 г (вихід 78,1 %) цільового продукту з d_4^{20} 1,1723, n_D^{20} 1,4503, M_{RD} 38,20 (обчислено 38,11). Мол. маса 169 (кріоскопічно в бензолі), обчислено 166,172. Знайдено, %: С 43,15; Н 8,51. $C_6H_{14}O_5$. $O_{акт.}$ 19,1. Обчислено, %: С 43,37; Н 8,49, $O_{акт.}$ 19,25.

3-Формілокси-3-метилбутаналь (6). До розчину 4,1 г (0,025 моль) 1-гідроперокси-3-гідропероксиметокси-3-метилбутану в етанолі додавали по краплях 2,0 г (0,05 моль) гідроксиду натрію у вигляді 30 %-го водного розчину і витримували за температури 45 – 50°C протягом 5 год. Гідроксид натрію нейтралізували пропусканням діоксиду вуглецю, осад карбонату натрію відфільтровували, промивали етанолом і відганяли від фільтрату розчинник. Цільовий продукт очищали перегонкою у вакуумі. Отримали 2,3 г (вихід 72,5 %). M_{RD} 31,67 (обчислено 31,93). Мол. маса 134 (кріоскопічно в бензолі), обчислено 130,142. Знайдено, %: С 55,32; Н 7,65. $C_6H_{10}O_3$. Обчислено, %: С 55,37; Н 7,74.

Колектив авторів висловлює подяку науковому співробітнику Дрезденського університету Піху А.З. за допомогу в знятті ПМР-спектрів одержаних сполук.

1. Минько С.С., Пучин В.А., Кучер Р.В., Токарев В.С., Дикий М.А., Панченко Ю.В. О кинетических особенностях синтеза полимеров с концевыми функциональными группами в присутствии окислительно-восстановительных систем // *Высокомолекулярное соединение*. – 1983. – Т.25А. – №5. – С.961 – 969. 2. Рахимов А.И. Химия и технология органических пероксидных соединений. – М.: Химия, 1979. – 392 с. 3. Гевусь О.И., Дикий М.А., Пучин В.А., Синтез алкильных пероксидов с первичной гидроксильной группой. // *Журнал органической химии*. – 1986. – Т.22. – Вып.10. – С.2111 – 2114. 4. *Organische Peroxo-Verbindungen*. herausgegeben von H.Kropf, G.Tieme Verlag, Stuttgart-New-York. – 1988. – b. 13. – S. 143. 5. Кінаш Н.І., Гевусь О.І., Дикий М.А. Синтез функціональних пероксидів на основі 1,1-дифеніл-1,4-бутандіолу // *Вісн. Держ. університету "Львівська політехніка"*. – 1997 – № 316. – С. 70 – 72.