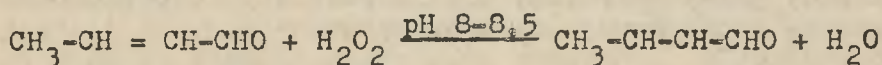


ZBIGNIEW JEDLIŃSKI, JERZY MAJNUSZ  
Katedra Technologii Powłok Organicznych

REAKCJE ZWIĄZKÓW GLICYDOWYCH IV  
PRODUKTY EPOKSYDACJI ALDEHYDU KROTONOWEGO

Reakcje epoksydacji aldehydu krotonowego opracowali Schaer [1] działaniem podchlorynu sodu w roztworze wodorotlenku sodu oraz Payne [2] przy pomocy 30% nadtlenku wodoru przy stałym pH środowiska. Opracowany sposób syntezy 2,3 epoksy butanalu jest modyfikacją sposobu Payne'a



Metoda polegająca na wkraplaniu mieszaniny równomolewej aldehydu krotonowego i 30% wodnego roztworu nadtlenku wodoru do zawiesiny wodnej kwaśnego węglanu potasu, dwugodzinnym mieszaniu i wydzielaniu produktu w sposób opisany niżej, pozwoliła na uproszczenie i skrócenie czasu syntezy przy zachowaniu tych samych wydajności. Dzięki zastosowaniu kw. węglanu potasu jako czynnika regulującego pH środowiska, można było zrezygnować z kontrolowania stężenia jonów wodorowych pH-metrem lampowym oraz z wkraplania ługu sodowego, który regulował to stężenie. W trakcie wydzielania produktu syntezy, zamiast odparowania roztworu poreakcyjnego pod zmniejszonym ciśnieniem na odparowaczu obiegowym, wysyceniu destylatu znacznymi ilościami siarczanu amonu i wielokrotnym ekstrahowaniu eterem etylowym, zastosowaliśmy ekstrakcję ciągłą produktu syntezy eterem etylowym i rozdestylowanie ekstraktu eterowego po jego uprzednim krótkim suszeniu bezwodn. siarczanem magnezu.

Otrzymany aldehyd 2,3 epoksy masłowy posiadał następujące własności:

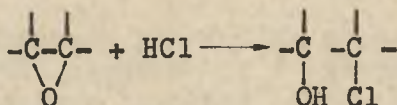
tw = 124°C/750 mmHg, = 1.4165 (dane lit.: tw=60-61°C/80mmHg = 1.4179)

Oznaczona zawartość tlenu epoksydowego wynosiła 80,2% grup epoksyd. (wyliczona 81,5%) wskazuje to na wysoką czystość związku (wyniki oznaczenia w wodnych roztworach chlorowodoru są zawsze zaniżone).

Stwierdziliśmy, że aldehyd epoksy masłowy hydrolizuje w wodzie do aldehydu 4-metyloglicerynowego i że szybkość tej hydrolizy można istotnie zwiększyć przez niewielki dodatek kwasu mrówkowego.

W dostępnej literaturze nie znaleziono wzmianek na temat produktów otrzymanych po otwarciu pierścienia w aldehydzie 2,3 epoksy masłowym.

W naszej pracy oparliśmy się na reakcji otwierania pierścienia epoksydowego chlorowodorem.



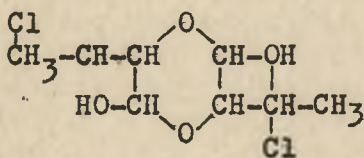
Ogólnie wiadomo, że działając na  $\alpha, \beta$  epoksy aldehydy związkami zawierającymi aktywny wodór, otrzymuje się  $\beta$  podstawione pochodne odpowiedniego  $\alpha$  hydroksy aldehydu. Reakcję prowadzono wysycając w temperaturze 0°C eterowy roztwór aldehydu epoksy masłowego suchym chlorowodorem do wyraźnego kwaśnego odczynu. Nadmiar chlorowodoru wydychuje się następnie azotem i zubożenią kwaśnym węglanem sodu, po czym odparowuje się eter. Pozostałość stanowi mieszaninę gęstego syropu (I) i związku krystalicznego (II). Mieszaninę rozdzielaliśmy na zasadzie różnicy rozpuszczalności jej składników w benzenie. Rozpuszczalną w benzenie część oleistą oddziela się przez sączenie od fazy krystalicznej i po odparowaniu benzenu destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję wrzącą w 105°C przy 1 mm Hg  $\eta_{25}^0 = 1.4720$ .

Celem ustalenia budowy utleniliśmy otrzymany produkt oleisty roztworem tlenku srebrowego w środowisku ługu sodowego do odpowiedniego kwasu. Oznaczona temp. top. produktu utlenienia wynosiła  $84^{\circ}\text{C}$ , co odpowiada temp. top. kwasu 3-chloro 2-hydroksy masłowego. Udowodniono w ten sposób, że otrzymaną frakcją oleistą jest aldehyd 3-chloro 2-hydroksy masłowy. Otrzymaliśmy również odpowiedni 2,4-dwinitrofenylohydrason (temp. top.  $190^{\circ}\text{C}$ ) nowego aldehydu działając na wrzącą zakwaszoną kwasem octowym zawiesinę 2,4-dwinitrofenylohydrasyny w etanolu otrzymanym aldehydem.

Otrzymany w wyniku syntezy produkt krystaliczny (II) okazał się dimerem aldehydu 3-chloro 2-hydroksy masłowego, na co wskazują pomiary ciężaru cząsteczkowego oraz analiza elementarna. Otrzymano: C- 39,4%; H- 5,8%; Cl- 29,0%; wyliczono C- 39,2%; H- 5,8%; Cl- 29,0%.

Stwierdzono, że z biegiem czasu w oleistym produkcie reakcji (I) następuje dimeryzacja i wytrącają się kryształy dimeru. Podobną właściwość wykazują hydroksyaldehydy jak mlekowy i glicerynowy. Między postacią monomeryczną a dimerem istnieje przy tym możliwość wzajemnych przemian. W rozpuszczalnikach niepolarnych zachodzi dimeryzacja aldehydu, natomiast w rozpuszczalnikach polarnych następuje rozpad dimeru do monomeru.

Zaproponowano wzór budowy dimerycznego aldehydu 3-chloro 2-hydroksy masłowego na podstawie widma absorpcyjnego w podczerwieni.



#### LITERATURA

- [1] O. Schaer Helv.Chim.Acta 41, 414-418 (1958).
- [2] Payne G.B.: J.Org.Chem. 26, 250-252 (1961).