

УДК 547.824.07:542.934

Т.А. ЯГУДЕЕВ

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ГЛИКОЛЕЙ

Синтезированы гетероциклические диацетиленовые гликоли непосредственной конденсацией диацетилена с кислород-, серо- и азотсодержащих циклическими кетонами, обсуждается механизм реакции.

В работе /1/ описываются синтезы кислород-, серосодержащих гетероциклических гликолей диацетиленового ряда путем окислительной димеризации ацетиленовых спиртов в среде сухого пиридина и в присутствии каталитических количеств однохлористой меди.

Нами синтезированы диацетиленовые гликоли гетероциклического ряда непосредственной конденсацией диацетилена с гетероциклическими кетонами. В качестве объектов исследования были взяты кислород-, серо- и азотсодержащие гетероциклические кетоны – 2,2-димилтетрагидропиранон-4 (1), 2,2-димилтетрагидропиранон-4 (2) и 1,2,5-тримилпиперидон-4 (3). Конденсация диацетилена с указанными гетероциклическими кетонами протекает с высоким выходом диацетиленовых гликолей при температуре от -30° до $+15^{\circ}$ в среде эфира в присутствии порошкообразного едкого калия, согласно схеме:

Физико-химические константы синтезированных диацетиленовых гликолей представлены в таблице 1. Как видно из таблицы 1, 4-ди-(2,2-димил-4-окситетрагидропиранил-4)-бутадиин-1,3 (4) представляет собой белое кристаллическое вещество с $T_{пл} = 177-178^{\circ}$ (из бензола). При тонкослойном хроматографировании этого продукта обнаружено одно пятно ($R_f 0.38$, Al_2O_3 для хроматографии II степени активности, бензол-метанол 7:1).

В ИК-спектрах имеются характерные полосы поглощения для –ОН групп (3350 см^{-1}). 1,4-Ди-(2,2-димил-4-окситетрагидропиранил-4)-бутадиин-1,3 (5) белое кристаллическое вещество с $T_{пл} = 147-148^{\circ}$ (из бензола). При тонкослойном хроматографировании для хроматографии II степени активности в системе растворителей бензол-метанол 7:1 обнаружено одно пятно ($R_f 0,45$), что свидетельствует об индивидуальности гликоля.

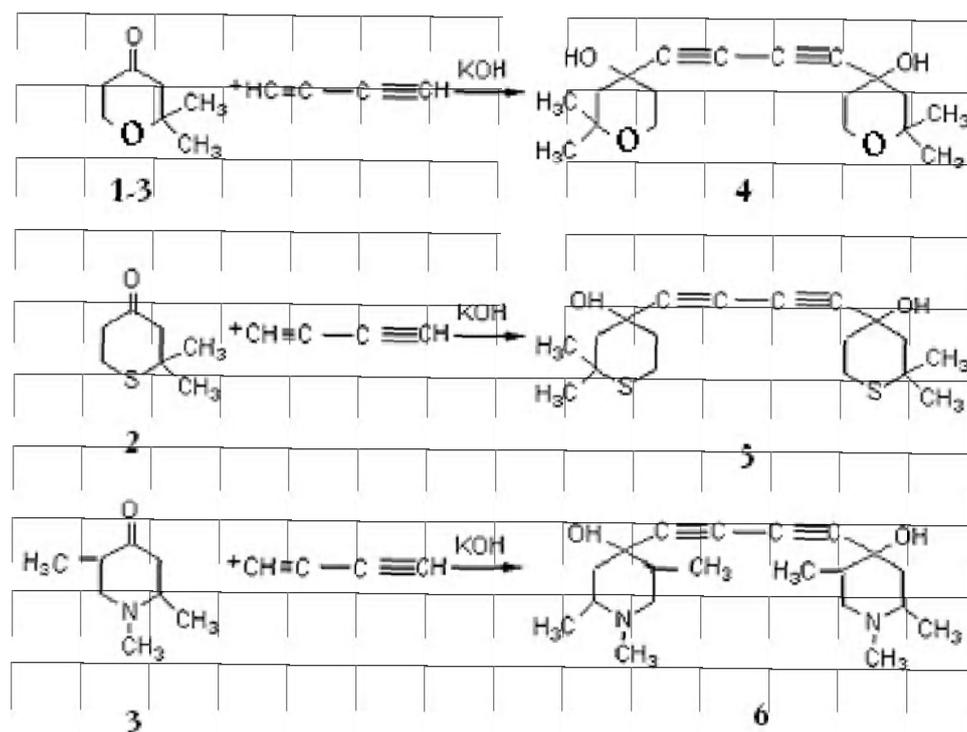


Таблица 1. Дивацетиленовые гликоли гетероциклического ряда

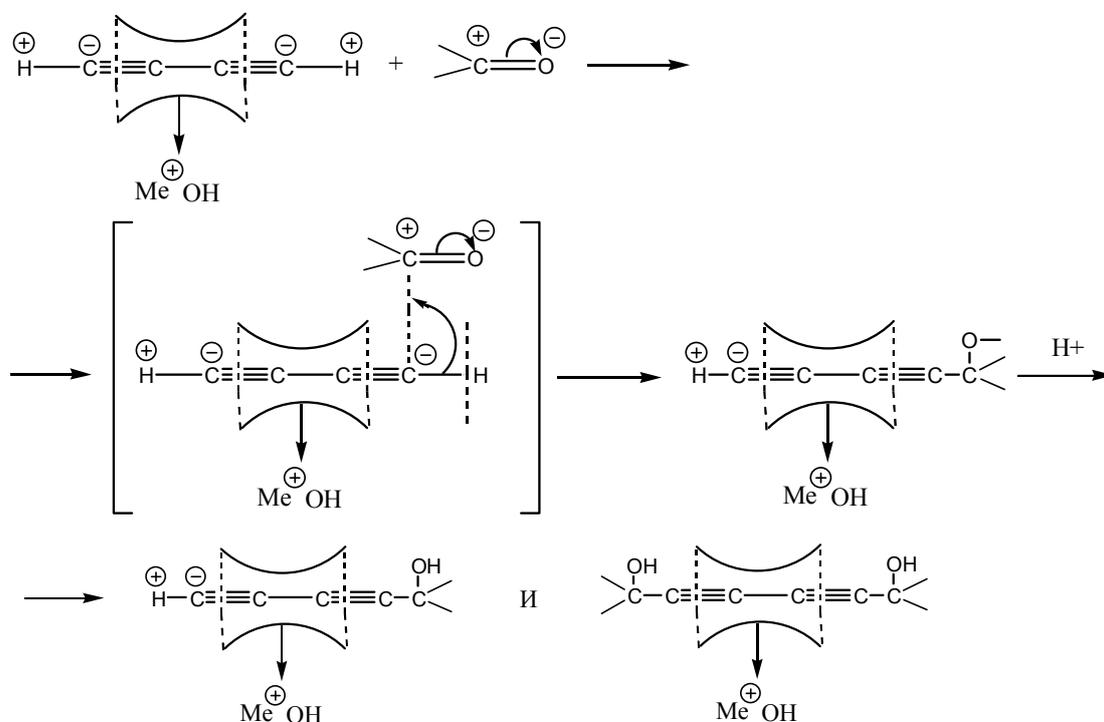
№ соединений	Формула	Изомеры	Выход (в %)	Т.пл., °С	ИК-спектры см ⁻¹	R _f	Найдено, %			Брутто Формула	Вычислено, %		
							С	Н	N		С	Н	N
4			86	177-178	3350(OH)	0,38	70,75	9,14	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	70,55	8,56		
5			82	147-148	3400(OH)	0,45	63,98	8,31	18,18	C ₁₈ H ₂₆ O ₂ S ₂	63,88	7,80	18,95
6		в	89	207-208	2170(OH)	0,94	72,35	9,54	8,38	C ₂₀ H ₃₂ N ₂ O ₂	72,24	9,70	8,43
		г	89	231-232	2170(OH)	0,92	71,98	9,94	8,36	C ₂₀ H ₃₂ N ₂ O ₂	72,24	9,70	8,43

Таблица 2. Предельные гликоли гетероциклического ряда

Формула соединений	Изомеры	Выход (в %)	Т.пл., °С	R _f	Найдено, %			Брутто Формула	Вычислено, %		
					С	Н	N		С	Н	N
		94	119-120	0,46	68,33	10,91		C ₁₈ H ₃₅ O ₄	68,73	10,9	
		82	95-96	0,53	63,36	10,12	(S) 17,94	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ S ₂	62,99	9,89	18,46
	β	90	290-291		70,28	11,94	8,20	C ₂₀ H ₄₀ N ₂ O ₂	70,53	11,83	8,22
		γ	85	184-185		70,50	11,58	8,27	C ₂₀ H ₄₀ N ₂ O ₂	70,53	11,83

При разделении смеси стереоизомеров соединения (6) выделены два кристаллических изомера с $T_{пл} = 207-208^{\circ}$ и $T_{пл} = 231-232^{\circ}$. тонкослойная хроматография показала индивидуальность указанных изомеров (R_f 0,92 и 0,94 Al_2O_3 для хроматографии II степени активности, ацетон-метанол 1:1). В ИК-спектрах обоих изомеров обнаруживаются полосы характерных групп: 2170 см^{-1} (-OH). Значения R_f и спектра в данном случае не дает четкую картину различного расположения функциональных групп при C_4 .

Механизм конденсации диацетилена с различной группой карбонилсодержащих соединений протекает по следующей схеме:



Как видно из этой схемы, образуются π -комплексы – диацетилена со щелочью и связи $\overset{\ominus}{C} \leftarrow \overset{\oplus}{H}$ становятся сильно полярными. Благодаря такой сильной поляризации проходит легкое нуклеофильное присоединение диацетилена по карбонильной группе с отщеплением и переходом протона к атому кислорода. И в полученном гликоле π -комплекс остается. Только при разложении этого комплекса водой можно получить целевой продукт, щелочь при этом отделяется и переходит в водный раствор.

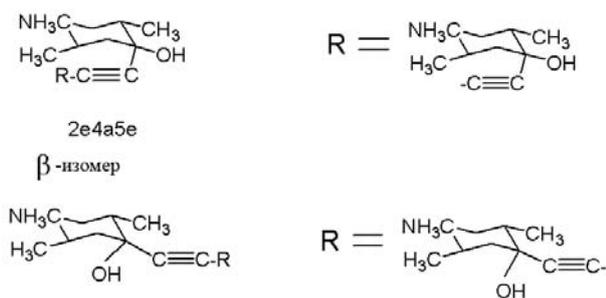
При конденсации диацетилена с карбонильными соединениями весьма трудно остановить

реакцию на стадии образования моноатомных спиртов. Приведенный механизм реакции хорошо объясняет этот факт – трудность получения диацетиленовых моноатомных спиртов, и одновременно легкость образования и получение гликолей.

Проведено каталитическое гидрирование диацетиленовых гликолей (4-6) на скелетном никелевом катализаторе с добавками 5% циркония при температуре $30^{\circ}C$ в среде метанола. Показано, что гидрирование идет с присоединением 4 молекул водорода с образованием предельных гликолей, физико-химические константы которых представлены в таблице 2.

В целях установления пространственного строения полученных стереоизомеров диацетиленового гликоля (6), нами была проведена реакция окислительной димеризации β -, γ -изомеров 1,2,5-триметил-4-этинилпиперидола-4, проходящих в мягких условиях /1/. При этом из β -изомера (2.7) с $T_{пл} = 113-114^{\circ}$ был получен β -изомер диацетиленового гликоля (6), с т.пл. $207-208^{\circ}$, из γ -изомера с $T_{пл} = 177-178^{\circ}$ - γ -изомер диацетиленового гликоля (6) с $T_{пл} = 231-232^{\circ}$ с высоким выходом (90-95%).

Исходя из этих данных β - и γ -изомерам диацетиленовых гликолей (6) β , γ можно переместить следующие конформации:



Таким образом нами синтезированы гетероциклические диацетиленовые гликоли непосредственно конденсацией диацетилена с кетонами и рассматривается возможный механизм протекания реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,4-Ди-(2,2-диметил-4-окситетрагидропиранил-4)-бутадиин-1,3 (4). К суспензии 14г порошкообразного едкого калия в 200мл абс.эфира, охлажденной до -30° , внесено 7,5г диацетилена в 50мл абс.эфира. Затем в течение 1 часа медленно прибавлено 32г (0,25м) 2,2-диметилтетрагидропирано-4 в 50мл абс.эфира. Смесь перемешивали и температуру доводили до $+15^{\circ}$. Реакционную смесь разложили водный, эфирный слой отделяли, водой слой экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные экстракты сушили поташом. После отгонки эфира, остатки перекристаллизовали из бензола. Получено 24,6г (86%) 1,4-ди-(2,2-диметил-4-окситетра-гидропиранил-4)-бутадиина-1,3 Т.пл $177-178^{\circ}$. При тонкослойном хроматографировании обнаружено одно пятно:

R_f 0,38 Al_2O_3 , П активность, бензол-метанол 7:1. В ИК-спектре имеется полоса связи OH ($3350cm^{-1}$).

Найдено, % : C 70,75; H 9,14; $C_{18}H_{26}O_4$
Вычислено. % : C 70,55; H 8,56;

1,4-Ди-(2,2-диметил-4-окситетрагидропиранил-4)-бутадиин-1,3 (5). К суспензии 11,2г порошкообразного едкого калия в 200мл абс.эфира, при -30° , внесено 7,5г диацетилена в

50мл абс.эфира. Затем в течение 30 минут прибавлено 36г (0,25м) 2,2-диметил-тетрагидропирано-4 в 50мл абс.эфира. Смесь перемешивалась и температуру поднимали до $+10^{\circ}$. Получено 32,5г (82%) 1,4-ди-(2,2-диметил-4-окситетрагидропиранил-4)-бутадиина-1,3 Т.пл $147-148^{\circ}$.

R_f 0,45. В ИК-спектре имеется полоса связи OH ($3400cm^{-1}$)/

Найдено, % : C 65,98; H 8,31; S 18,18.
 $C_{13}H_{26}O_2S_2$

Вычислено. % : C 65,68; H 7,80; S 18,95.

1,4-Ди-(1,2,5-триметил-4-оксиперидил-4)-бутадиин-1,3 (6 β, γ). К суспензии 11,2г порошкообразного едкого калия в 100мл абс.эфира, при $-33^{\circ}C$, внесено 7,5г диацетилена в 10мл абс.эфира. Затем в течение 1 часа перемешивания прибавили 28,2г (0,2м) β, γ-изомера 1,2,5-триметилпиперидона-4 в 100мл абс.эфира. Смесь перемешивали до комнатной температуры и разложили водой. Осадок отфильтровали и тщательно промыли водой. Получено 29,5г смеси стереоизомерных 1,4-ди-(1,2,5-триметил-4-оксиперидил-4)-бутадиина-1,3. Путем дробной перекристаллизации из этанола выделены два кристаллических изомера: 20,6г (89%) β-изомера (6 β) Т.пл $207-208^{\circ}C$ 6,1г (89%) γ-изомера (6 γ) с Т.пл. $231-282$.

Найдено, % : C 72,35; H 9,54; $C_{20}H_{32}O_4N_2O_2$
Вычислено. % : C 72,24; H 9,70; N 8,43.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азербайев И.Н., Сарбаев Т.Г., Ержанов К.Б. Диацетиленовые гликоли гетероциклического ряда. // Вестник АН Каз. ССР, 1967. - № 3. - С. 42-47.

Резюме

Оттегі, азот және күкірт құрамды сақина тәрізді кетондарға диацетиленмен әсер ету арқылы гетеросақиналы диацетиленді гликольдер алынды және реакциясының механизмі қарастырылды.

Поступила 25.06.2008 г.