

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 пипридина 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-диметилтетрагидропиранон-4 (1), 2,2-диметилтетрагидропиранон-4 (2) и 1,2,5-триметилпиперидон-4 (3). Конденсация диацетилена с указанными гетероциклическими кетонами протекает с высоким выходом диацетиленовых гликолей при температуре от  $-30^{\circ}$  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-диметил-4-окситетрагидропиранил-4)-бутадиин-1,3 (4) представляет собой белое кристаллическое вещество с  $T_{\text{пл}}=177-178^{\circ}$  (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 ( $3350\text{ см}^{-1}$ ). 1,4-Ди-(2,2-диметил-4-окситетрагидропиранил-4)-бутадиин-1,3 (5) белое кристаллическое вещество с  $T_{\text{пл}}=147-148^{\circ}$  (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.

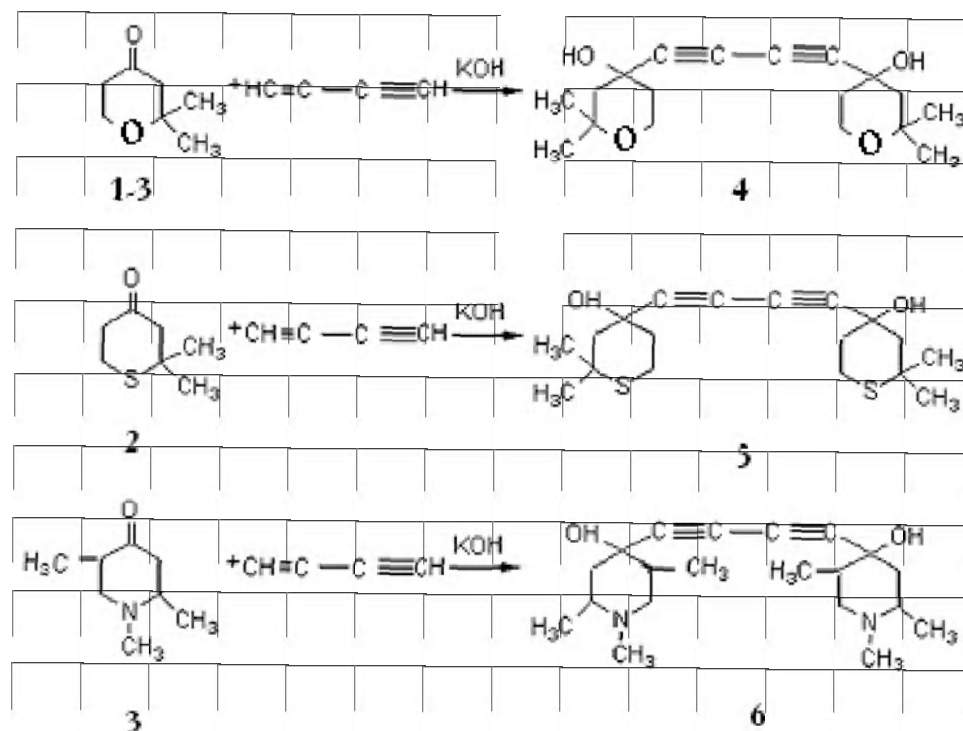


Таблица 1. Дивацетиленовые гликоли гетероциклического ряда



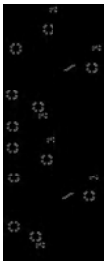


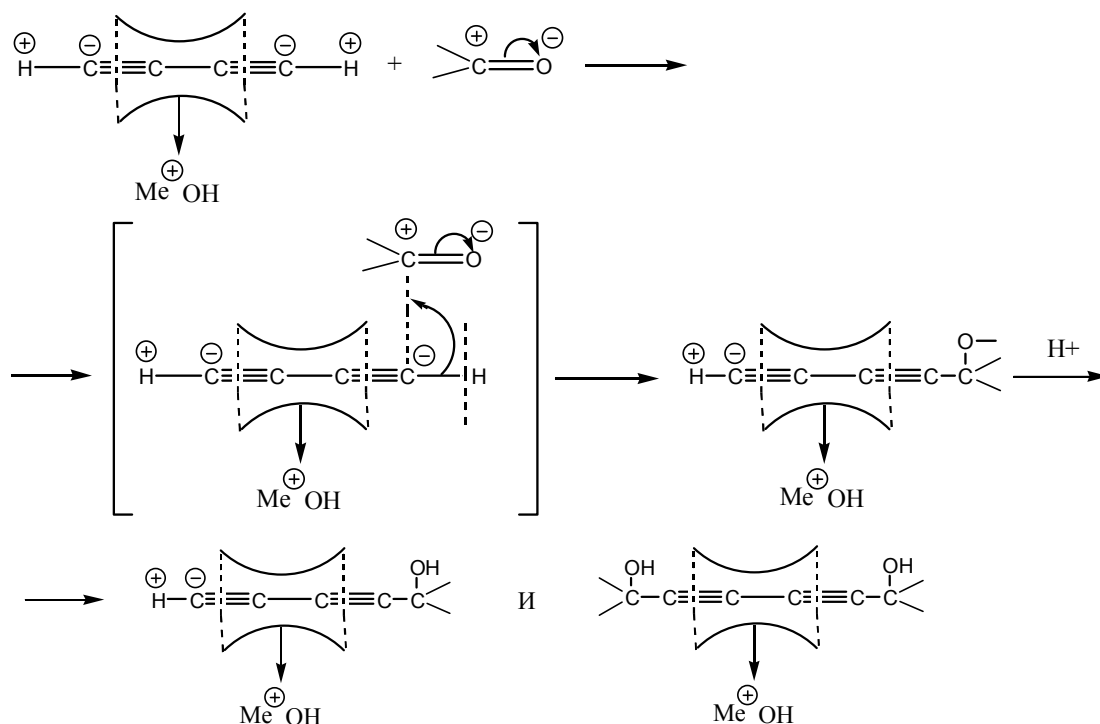
№ соединений	Формула	Изомеры	Выход (в %)	Т.пл., °С	ИК-спектры см <sup>-1</sup>	R <sub>f</sub>	Найдено, %			Брутто Формула	Вычислено, %		
							С	Н	N		С	Н	N
4			86	177-178	3350(OH)	0,38	70,75	9,14	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	70,55	8,56		
5			82	147-148	3400(OH)	0,45	63,98	8,31	18,18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

Таблица 2. Предельные гликоли гетероциклического ряда

Формула соединений	Изомеры	Выход (в %)	Т.пл., °С	R <sub>f</sub>	Найдено, %			Брутто Формула	Вычислено, %		
					С	Н	N		С	Н	N
		94	119-120	0,46	68,33	10,91		C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub>	68,73	10,9	
		82	95-96	0,53	63,36	10,12	(S) 17,94	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	62,99	9,89	18,46
	β	90	290-291		70,28	11,94	8,20	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70,53	11,83	8,22
		γ	85	184-185		70,50	11,58	8,27	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	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:  $2170\text{ см}^{-1}$  (-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  $\pi$ -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  $\pi$ -комплекс остается. Только при разложении этого комплекса водой можно получить целевой продукт, щелочь при этом отделяется и переходит в водный раствор.

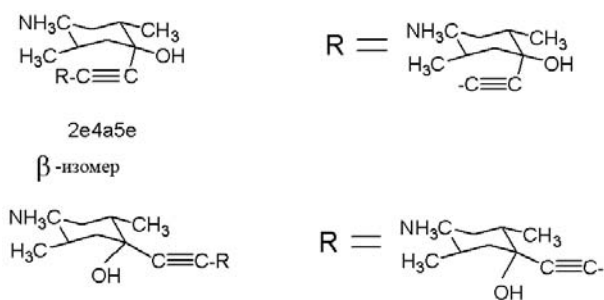
При конденсации диацетилена с карбонильными соединениями весьма трудно остановить

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  $\beta$ -,  $\gamma$ -изомеров 1,2,5-триметил-4-этинилпиперидола-4, проходящих в мягких условиях /1/. При этом из  $\beta$ -изомера (2.7) с  $T_{пл} = 113-114^{\circ}$  был получен  $\beta$ -изомер диацетиленового гликоля (6), с т.пл.  $207-208^{\circ}$ , из  $\gamma$ -изомера с  $T_{пл} = 177-178^{\circ}$  -  $\gamma$ -изомер диацетиленового гликоля (6) с  $T_{пл} = 231-232^{\circ}$  с высоким выходом (90-95%).

Исходя из этих данных  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомерам диацетиленовых гликолей (6)  $\beta$ ,  $\gamma$  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  $-30^{\circ}$ , внесено 7,5г диацетилена в 50мл абс.эфира. Затем в течение 1 часа медленно прибавлено 32г (0,25м) 2,2-диметилтетрагидропираниона-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 ОН ( $3350\text{см}^{-1}$ ).

Найдено, % : С 70,75; Н 9,14;  $C_{18}H_{26}O_4$   
Вычислено. % : С 70,55; Н 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  $-30^{\circ}$ , внесено 7,5г диацетилена в

50мл абс.эфира. Затем в течение 30 минут прибавлено 36г (0,25м) 2,2-диметил-тетрагидропираниона-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 ОН ( $3400\text{см}^{-1}$ )/

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

Вычислено. % : С 65,68; Н 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  $-33^{\circ}\text{C}$ , внесено 7,5г диацетилена в 10мл абс.эфира. Затем в течение 1 часа перемешивании 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  $207-208^{\circ}\text{C}$  6,1г (89%) γ-изомера (6 γ) с Т.пл.  $231-282^{\circ}$ .

Найдено, % : С 72,35; Н 9,54;  $C_{20}H_{32}O_4N_2O_2$   
Вычислено. % : С 72,24; Н 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.