

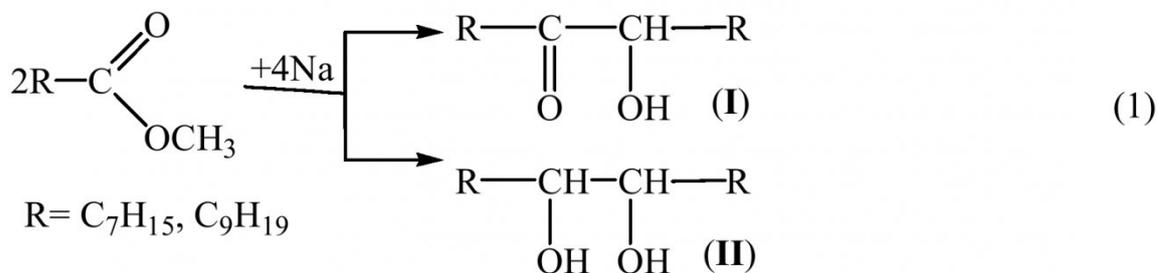
УДК 661.54: 547.427

Ю.В.Непомнящих, И.М.Носачёва, А.Л.Перкель

НЕПРЕДВИДЕННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ СИММЕТРИЧНЫХ α -ДИОЛОВ В УСЛОВИЯХ АЦИЛОИНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ Н-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Реакция ацилоиновой конденсации алкиловых эфиров моно- и дикарбоновых кислот находит широкое применение в органическом синтезе с целью получения алифатических и циклических α -кетоспиртов (ацилоинов), которые в дальнейшем могут быть превращены в соответствующие α -дикетоны, α -диолы, алифатические и циклические углеводороды. Различные модификации ацилоиновой конденсации, наиболее полно отражённые в обзорах [1-3], как правило приводят к α -кетоспиртам, а также к ряду побочных продуктов, среди которых α -диолы обнаружены не были.

В настоящей работе впервые установлено, что в условиях ацилоиновой конденсации метиловых эфиров каприловой и каприновой кислот наряду с ожидаемыми α -кетоспиртами (I): 9-гидрокси-8-гексадеканоном и 11-гидрокси-10-эйкозаном образуются существенные количества α -диолов (II): 8,9-гексадекандиола и 10,11-эйкозандиола.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиловые эфиры каприловой и каприновой кислот получали экстрактивной (CCl_4) этерификацией соответствующих кислот метанолом в присутствии серной кислоты согласно [4]. После отмывки избытка метанола водой и осушки безводным хлоридом кальция отгоняли CCl_4 , а остаток подвергали ректификации в вакууме. Синтезированные эфиры содержали по данным газожидкостной хроматографии (ГЖХ) не менее 99,5 % основного вещества. n-ксилол квалификации «чда» перед употреблением обезвоживали кипячением над металлическим натрием и перегоняли. Натрий металлический квалификации «чда» очищали от окислов и минерального масла плавлением под слоем n-ксилола. Уксусный ангидрид квалификации «чда» очищали от примеси уксусной кислоты ректификацией. Т.кип. 139 °С; известное значение т.кип. 139,6 °С [5]. Изопропиловый спирт квалификации «чда», этиловый спирт ректификат, этилацетат квалификации «хч», N-бромсукцинимид квалификации «ч» использовали без дополнительной очистки.

Реакцию ацилоиновой конденсации осуществляли по методике аналогичной [2]. В пятигорлую колбу ёмкостью 2 л, снабжённую мешалкой Гершберга, обратным воздушным холодильником, капельной воронкой, барботёром и термометром помещали 700 мл безводного n-ксилола и 23 г Na (1,0 г-ат). После нагревания реакционной смеси до 105 °С включали мешалку. К суспензии натрия в ксилоле в атмосфере азота при энергичном перемешивании прибавляли 93 г метилового эфира каприновой кислоты с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 115 °С. После прибавления всего эфира перемешивание продолжали при 110 °С ещё 1 час. Затем температуру реакционной смеси понижали до 70 °С и осторожно добавляли в неё 40 мл изопропилового спирта для разложения частиц непрореагировавшего натрия и 200 мл воды. Водноспиртовой слой отбрасывали, а ксилольный слой последовательно обрабатывали 10% раствором H_2SO_4 , 5% раствором NaHCO_3 и водой. Ксилольный раствор оставляли на ночь в холодильнике при 0-5 °С. Выпавший белый парафинообразный осадок отсасывали на воронке Бюхнера. После двукратной перекристаллизации из ксилола получили 24 г (30,5%) 10,11-эйкозандиола. Т.пл. 143 °С. ИК-спектр (таблетка KBr): широкая полоса 3330 (OH) cm^{-1} ; при этом отсутствует полоса, характерная для карбонильной группы (1700 cm^{-1}). Гидроксильное число 290 мг KOH/г соответствует расчётному значению 293 мг KOH/г.

Из остатка реакционной смеси после удаления ксилола перегонкой с водяным паром получали масло, кристаллизующееся при охлаждении. Перекристаллизацией из этилового спирта получили 37 г (47%) 11-гидрокси-10-эйкозанола. Т.пл. 51 °С. Известное значение для этого кетоспирта 52 °С [2]. ИК-спектр

в CCl_4 (cm^{-1}): 1712 ($\text{C}=\text{O}$), 3490 (OH).

Окислением как 10,11-эйкозандиола, так и 11-гидрокси-10-эйкозанона N-бромсукцинимидом в этилацетате по методике [6] получили один и тот же продукт – 10,11-эйкозандион. После перекристаллизации из этилового спирта т.пл. 64 °С. ИК-спектр в CCl_4 (cm^{-1}): 1705($\text{C}=\text{O}$) соответствует данным для алифатических α -дикетонных [7].

Аналогичным образом из 78 г (0,5 моль) метилового эфира каприловой кислоты получили 18,8 г (29%) 8,9-гексадекандиола (т.пл.130-131 °С ; ИК-спектр, таблетка KBr – 3340 (OH) cm^{-1} ; гидроксильное число 305 мг КОН/г) и 29 г (45%) 9-гидрокси-8-гексадеканона (т.пл.38 °С; ИК-спектр в CCl_4 (cm^{-1}): 1710 ($\text{C}=\text{O}$) и 3430 (OH)). Окислением 8,9-гексадекандиола и 9-гидрокси-8-гексадеканона N-бромсукцинимидом получили 8,9-гексадекандион. Т.пл. 49 °С; известное значение т.пл. 49,2-50 °С [8]. ИК-спектр в CCl_4 (cm^{-1}):1710 ($\text{C}=\text{O}$) и 3410 (OH) соответствует литературным данным для этого дикетона [8].

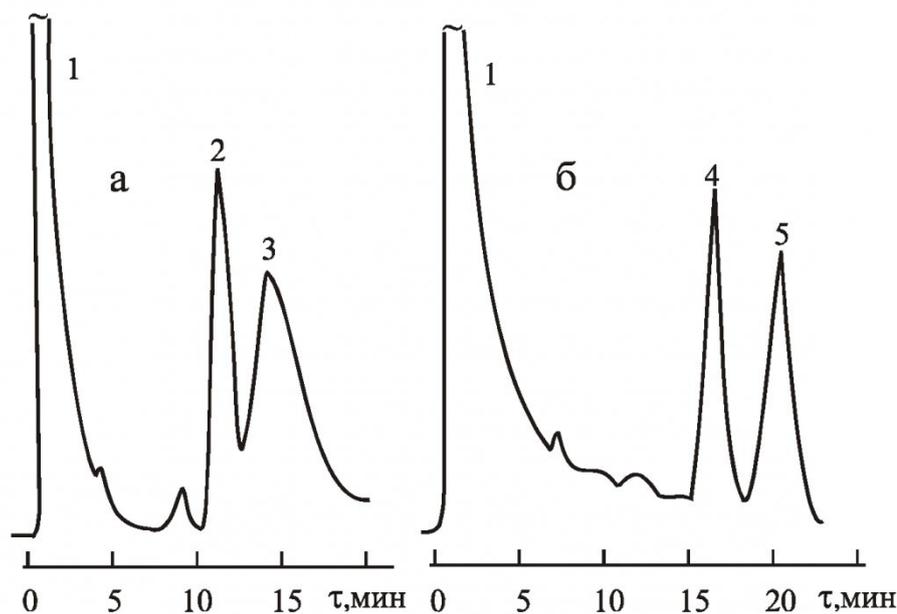
Гидроксильное число определяли путём количественного ацелирования исследуемых образцов уксусным ангидридом в среде этилацетата [9]. В качестве катализатора применяли хлорную кислоту. Избыток ангидрида разлагали водой и образовавшуюся уксусную кислоту оттитровывали 0,1 М раствором КОН по фенолфталеину.

ГЖХ осуществляли на хроматографе ЛХМ8МД с детектором ионизации пламени. Применяли колонку (3000×3 мм), содержащую 5 % силикона Sp-2100 на хроматоне N-AW-супер. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

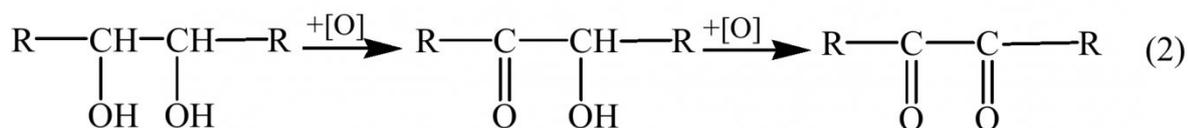
В составе продуктов ацилоиновой конденсации как метилового эфира каприловой кислоты, так и метилового эфира каприновой кислоты найдены два вещества вместо ожидаемого одного. Наряду с соединениями, которые по температурам плавления могут быть отнесены к соответствующим α -кетоспиртам, обнаружено присутствие продуктов с более высокими температурами плавления. Для их идентификации были использованы химические и спектральные методы. ГЖХ реакционной смеси показала, что два основных компонента реакции содержатся в близком соотношении и включают, по-видимому, одинаковое число атомов углерода (рисунок (а)). Ацелирование реакционной смеси уксусным ангидридом привело к изменению времени удерживания обоих компонентов (рисунок), что свидетельствует о наличии в их составе гидроксильных групп. Гидроксильные числа более тугоплавких компонентов ацилоиновой конденсации оказались почти в два раза выше, чем соответствующих легкоплавких продуктов и хорошо соответствуют расчётным значениям гидроксильных чисел для 10,11-эйкозандиола и 8,9-гексадекандиола. ИК-спектры полученных соединений хорошо согласуются с данными ацелирования. Если в соединениях с более высокой температурой плавления (предположительно α -диолах) присутствует полоса поглощения, характерная для гидроксильной группы и отсутствует полоса поглощения карбонильной группы (1700 cm^{-1}), то в более легкоплавких компонентах (предположительно α -кетоспиртах) присутствуют обе полосы поглощения (см. экспериментальную часть).

Дополнительным доказательством принадлежности полученных соединений к α -диолам и α -кетоспиртам служат результаты их окисления N-бромсукцинимидом. С помощью ГЖХ было показано,



Хроматограммы продуктов ацилоиновой конденсации метилового эфира каприновой кислоты без обработки (а) и после ацелирования (б); температура 220 °С.

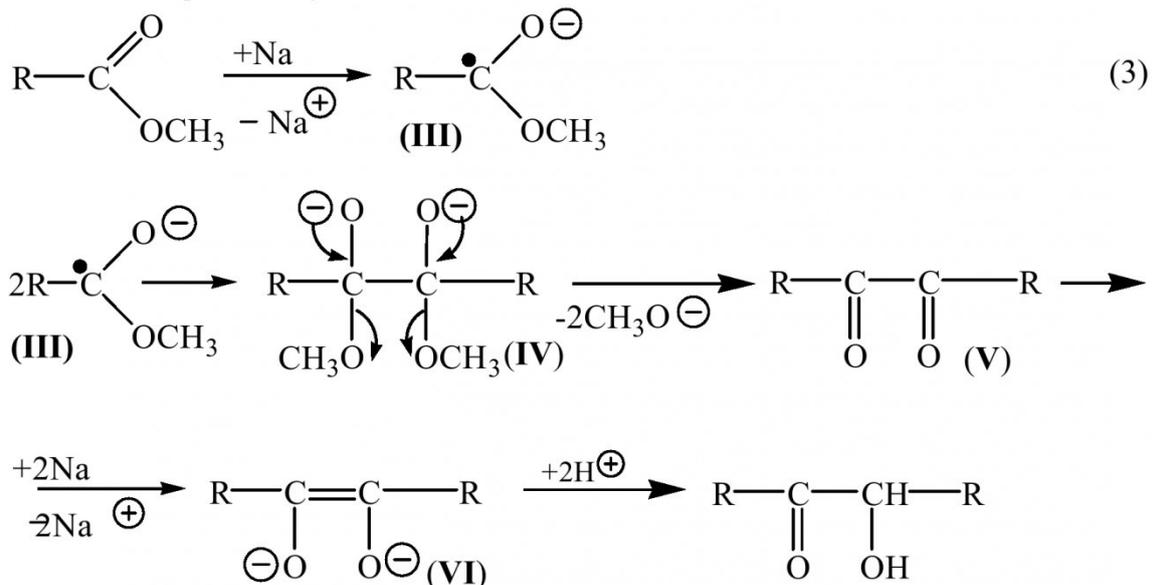
1 – растворители; 2 – 11-гидрокси-10-эйкозанон; 3 – 10,11-эйкозандиол; 4 – 11-ацетокси-10-эйкозанон; 5 – 10,11-диацетоксиэйкозан.



что как α -диол, так и α -кетоспирт превращаются в соответствующий α -дикетон, причём окисление α -диолов включает стадию образования α -кетоспирта:

Механизм образования α -диолов остаётся недостаточно ясным. Известно [3,10], что реакция ацилоиновой конденсации происходит по ион-радикальному механизму, включающему восстановление сложного эфира металлическим натрием в анион-радикал (III), рекомбинацию двух анион-радикалов в дианион (IV), отщепление двух алколюлят-ионов от последнего, приводящее к α -дикетону (V), который под действием металлического натрия восстанавливается в ендиолят (VI), превращающийся при подкислении в α -кетоспирт:

Исходя из такого механизма можно предположить, что α -диолы образуются при восстановлении металлическим натрием в присутствии доноров протонов (изопропилового спирта, воды) либо (VI), либо α -кетоспирта, как в случаях восстановления двойной углерод-углеродной связи и карбонильной группы [11]. Если это так, то путём оптимизации соотношения реагентов и условий восстановления выходы α -диолов вероятно могут быть повышены.



Таким образом, полученные в настоящей работе результаты однозначно свидетельствуют об образовании в условиях ацилоиновой конденсации алкиловых эфиров n -карбоновых кислот существенных количеств α -диолов с тем же числом углеродных атомов, что и ожидаемый α -кетоспирт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bloomfield J.J., Owsley D.C., Nelke J.M. //Org. Reaction. 1976. V.23. P.259-311.
2. Мак-Эльвен С.М. //Органические реакции. Сб.4. – М.: ИЛ, 1951. С.213-228.
3. Общая органическая химия.Т.2 / Под ред. Н.К.Кочеткова, А.И.Усова.-М.:Химия,1982. 885 с.
4. Органикум:Практикум по органической химии.Т.2/Пер. с нем.- М.: Мир,1979.442 с.
5. Свойства органических соединений. Справочник./ Под ред. Потехина. – Л.: Химия, 1984. 520 с.
6. Ames D.E., Hall G., Warren B.T.// J. Chem. Soc. 1968. №21. P.2617-2621.
7. Фукусима М., Симокави К.// J. Japan Oil Chemists. Soc. 1960. V.9. №12. P. 638-644.
8. Ivarez M., Martin-Lomas M., Bellanato J.// Spectr. Acta. 1976. A.32. №11. P.1675-1679.
9. Сигуа С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. – М.: Химия, 1983. 672 с.
10. Марч Дж. Органическая химия. Т.4.- М.: Мир, 1988. 468 с.
11. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия, 1968. 273 с.

□ Авторы статьи:

Непомнящих
Юлия Викторовна
аспирант кафедры технологии ос-
новного органического синтеза

Носачёва
Ирина Михайловна
аспирант кафедры технологии ос-
новного органического синтеза

Перкель
Александр Львович
докт. хим. наук, проф., зав. каф. технологии
основного органического синтеза