

THE EJECTION ACTION OF CATIONS ON EXTRACTION OF BORIC ACID WITH 2-ETHYLHEXANOL FROM AQUEOUS SULPHATE SOLUTIONS

P. S. SHAMIRIAN, I. N. LEPESHKOV and E. E. VINOGRADOV

The distribution coefficient values of boric acid have been determined on extraction from aqueous solution containing sulphates of different metals. It has been shown that the ejection action of the cations increases with an increase in the cation charge.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Шамирян П. С., Тарасова Г. Н., Виноградов Е. Е. — ЖНХ, 1986, т. 31, № 2, с. 515.
2. Самойлов О. Я., Тихомиров В. И. — Радиохимия, 1960, № 2, с. 183.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 574—580 (1986 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.38+547.539

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХІІІ. О РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ.

А. П. ХРИМЯН, Г. М. МАКАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 XII 1985

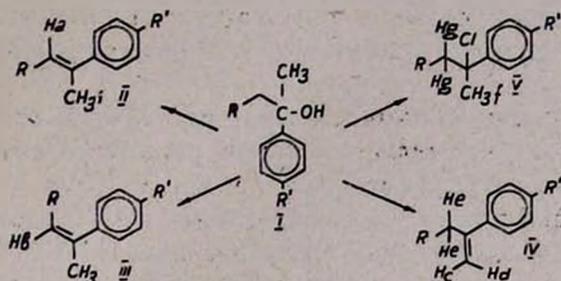
Дегидратация 2-фенил-6-метил-6-гептен-4-ин-2-ола оксихлоридом фосфора приводит преимущественно к тризамещенному алкену, в то время как хлористый тионил образует в основном гофмановский продукт отщепления. Последнее направление независимо от используемого дегидратирующего агента преобладает в случае 2-фенил-6-метил-5-гептен-2-ола, метилового эфира *n*-(1-гидрокси-1,5-диметил-4-гексоенил)-бензойной кислоты и 2-фенилпропан-2-ола. Осуществлено разделение компонентов смеси метилового эфира *n*-(1-метил-6-метил-4-гексоенил)-бензойной кислоты и метилового эфира *n*-(1,5-диметил-1,4-гексаденил)-бензойной кислоты, обладающей ювенильно-горьмональной активностью.

Табл. 1, библиограф. ссылок 14.

Ранее нами был разработан метод синтеза ароматических аналогов ювабиона региоселективной гидратацией сопряженных диенинов [1, 2]. Исходные диенины были получены дегидратацией соответствующих ениновых спиртов, приводящей к смеси сопряженных и несопряженных диенинов. Ввиду различного поведения изомерных диенинов при гид-

ратации было целесообразно изучить зависимость региоселективности дегидратации от строения субстрата и природы реагента.

В настоящей работе приводятся данные по изучению реакции 2-фенил-6-метил-6-гептен-4-ин-2-ола (Ia), 2-фенил-6-метил-5-гептен-2-ола (Iб), метилового эфира *n*-(1-гидрокси-1,5-диметил-4-гексенил)бензойной кислоты (Iв) и 2-фенилнонан-2-ола (Iг) с оксихлоридом фосфора, хлористым тионилом и уксусным ангидридом в различных условиях. Показано, что взаимодействие вышеуказанных спиртов приводит к смеси изомерных алкенов II, III и IV и продукту замещения V.



- а) $R=CH_2=C(CH_3)C\equiv C-$; $R^1=H$; б) $R=(CH_3)_2C=CHCH_{2n}-$, $R^1=H$;
 в) $R=(CH_3)_2C=CHCH_{2j}-$, $R^1=COOCH_3$; г) $R=CH_3(CH_2)_5-$, $R^1=H$.

Соотношение II—IV определяли анализом реакционных смесей методом ПМР путем интегрирования характерных сигналов, приведенных в таблице. Спектральные характеристики изомерных диенинов IIa—IVa ранее были приведены в работах [2, 3]. Отнесения сигналов H_a и H_b в IIa и IIIa сделаны на основе различного расположения протонов к ароматическому кольцу [4, 5]. По той же причине легко отличить сигналы протонов H_c H_d в соединениях IV. (б, в, г). Любопытно, что в IVa указанные протоны имеют одинаковые химсдвиги, что можно объяснить дезэкранирующим влиянием тройной связи на H_c [6]. О присутствии изомера III в смеси в случаях б) и в) трудно судить, поскольку сигнал винильного протона фрагмента $(CH_3)_2C=CH$ перекрывает область возможного нахождения сигнала H_b .

Из данных таблицы видно, что при использовании оксихлорида фосфора в качестве дегидратирующего агента лишь в случае единственного β -спирта Ia образуется преимущественно продукт дегидратации по Зайцеву—IIa. В случае остальных карбинолов в смеси превалирует гофмановский продукт отщепления. При понижении температуры реакции частично образуется хлорид V. Иная картина наблюдается при замене оксихлорида фосфора на хлористый тионил. Основным направлением реакции при этом становится замещение гидроксильной группы на хлор. Существенно меняется также соотношение изомерных продуктов дегидратации. Так, при прикапывании хлористого тионила к пиридиновому раствору карбинолов Ia, б и г при 0° образуются смеси IV и V. Тризамещенный олефин II в смеси отсутствует. Интересно, что увеличение продолжительности прибавления реагента в 1,5 и более раза, при прочих одинаковых условиях приводят к нарушению региоспеци-

фичности дегидратации Ia. Подчинение направления дегидратации енинового карбинола Ia оксихлоридом фосфора правилу Зайцева следует из факта большей термодинамической стабильности изомеров IIa по сравнению с IVa [7, 8]. Действительно, образующаяся при элиминировании двойная связь в диенине IIa дополнительно стабилизирована сопряжением с ениновой группировкой. При отсутствии в молекуле группы, способной вступать в сопряжение с двойной связью (примеры Ib, в, г), направленность реакции элиминирования с помощью оксихлорида фосфора меняется. Реализация гофмановского пути элиминирования карбинолов I а-г при действии хлористого тионила говорит о том, что в определенных условиях (температура, реагент) решающую роль в региохимии процесса могут играть пространственные факторы [7—9].

С целью выявления возможности препаративного применения реакции дегидратации была сделана попытка разделения смеси алкенов IV и хлоридов V. Хроматографированием смеси IVa и Va (с соотношением 35 : 65) на силикагеле выделены E—диенин IIa и изомерный IVa. В промежуточной фракции обнаружен Z-диенин IIIa. Отсутствие хлорида V в элюированных продуктах и образование E- и Z-диенинов IIa и IIIa свидетельствуют о том, что в условиях хроматографирования происходит дегидрохлорирование Va. Необходимо отметить, что изомерные диенины IIa, IIIa и IVa не переходят друг в друга в условиях разделения, что исключает альтернативное объяснение образования IIa и IIIa. Преимущественное формирование E—IIa говорит о высокой стереоселективности дегидрохлорирования хлорида Va на силикагеле. В остальных случаях (б, в, г) хроматографирование смеси IV и V на силикагеле также сопровождается дегидрохлорированием хлорида V. Однако, в отличие от предыдущего случая (а), выделить индивидуальные продукты не удалось.

Интересно, что дегидратацией карбинола Ib хлористым тионилем с последующим хроматографированием смеси на окиси алюминия был получен высокоактивный аналог природного ювеноида—ювабиона [10, 11], представленный в виде диенового эфира IIв. Однако выяснилось, что в вышеописанных условиях из карбинола Ib выделяется не индивидуальный IIв, а смесь эфиров IIв и IVв с соотношением 37 : 63. Следует отметить, что окись алюминия для разделения подобных систем оказалась менее эффективным сорбентом, чем силикагель. Разделение смеси изомерных алкенов IIб и IVб, полученной дегидратацией карбинола Ib оксихлоридом фосфора на силикагеле, позволяет выделить в чистом виде лишь один компонент—IVб. Удачнее протекает разделение смеси IIв и IVв, из которой выделены индивидуальные образцы ароматических сложных эфиров. В случае смеси IIг и IVг выделить индивидуальные соединения не удалось.

Таким образом, найдены условия для препаративного выделения компонентов смеси, обладающей высокой ювенильно-гормональной активностью.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняли в CCl_4 на приборе «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применяли ГМДС. Приведены химсдвиги в м. д. по б шкале и константы спин-спинового взаимодействия J в Гц.

ГЖХ анализ проводили на приборе ЛХМ-8МД 5-ой модели с катаметром, на колонке 2000×3 мм, наполненной 5% ХЕ-60 на носителе хроматон N-AW-ДМС (0,3—0,4 мм). Газ-носитель—гелий, скорость 45 мл/мин. Приведены времена удерживания относительно ацетона в минутах (температура, °С). Значения R_f определяли методом ТСХ на пластинках «Silufol-254», обнаружение—парами йода.

Колоночную хроматографию проводили на силикагеле ЛС (40/100 мк) и нейтральной окиси алюминия (II степень активности по Брокману).

Карбинол Ia получен по [2], Ib—по [12], Iv—по [13].

2-Фенилнонан-2-ол (I г). К реактиву Гриньяра, полученному из 10,7 г (0,06 моля) гептилбромиды и 1,4 г (0,06 моля) магния в 60 мл абс. эфира прикапывали 7,2 г (0,06 моля) ацетофенона при 0° и кипятили реакционную смесь в течение 1,5 ч. После охлаждения смесь обработали 10% раствором соляной кислоты, экстрагировали эфиром и высушивали над сернокислым магнием. После удаления растворителя выделили 7,4 г (56%) Iг с т. кип. $116-117^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5069, $t_{\text{удерж}}$ 10,4 мин (147°). Найдено %: С 81,82; Н 10,91. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}$. Вычислено %: С 89,38; Н 10,94. ПМР спектр: 0,8 т. наруш. (3H, CH_2CH_2), 1,15 м [10H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5$], 1,4 с [3H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$], 1,4—1,7 м [2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$], 2,20 (1H, OH), 7,2 м (5H, C_6H_5).

Дегидратация 2-фенил-6-метил-2-гептен-4-ин-2-ола (Ia) уксусным ангидридом. К смеси 0,2 г (0,0012 моля) *n*-толуолсульфокислоты в 2 мл уксусного ангидрида при перемешивании прикапывали 2,9 г (0,0145 моля) карбинола Ia, после чего нагревали при 60—65° в течение 15 мин. После охлаждения реакционную смесь выливали в ледяную воду, экстрагировали эфиром, нейтрализовали 10% раствором бикарбоната натрия, высушивали над сернокислым магнием. После удаления растворителя остаток анализировали с помощью ПМР.

Дегидратация карбинолов I (а, б, в, г) оксихлоридом фосфора. К раствору 0,045 моля карбинола I (а, б, в, г) в 8,1 мл пиридина при перемешивании добавляли порциями 4,5 мл оксихлорида фосфора в 5,4 мл пиридина. Затем нагревали реакционную смесь до определенной температуры (табл.) (за окончанием реакции следили по ГЖХ). После охлаждения содержимое выливали в 50 мл ледяной воды, подкисленной 3% соляной кислотой, экстрагировали эфиром и высушивали над сернокислым магнием. После удаления растворителя выделили смеси I—V (табл.).

Дегидратация карбинолов I (а, б, в, г) хлористым тионилом. а) К раствору 0,01 моля карбинола I (а, б, в, г) в 20 мл сухого пиридина при перемешивании прикапывали в течение 40 мин. 2,3 мл хлористого тионила при 0° (20°). Реакционную смесь перемешивали при той же

температуре до полного исчезновения исходного карбинола I (по ГЖХ и ТСХ), затем вылили в ледяную воду, подкисленную 3% соляной кислотой, экстрагировали эфиром, нейтрализовали 10% раствором углекислого кали и высушивали над сернокислым магнием. После удаления растворителя снимали спектр ПМР (табл.). б) Аналогично предыдущему к 0,01 моля карбинола I а прикапывали 2,3 мл хлористого тионила в течение 60 мин при 0°. После обычной обработки получили сырую смесь, содержащую II, III, IV и V с соотношением 32 : 6 : 26 : 36

Разделение смеси IVa и Va. Смесь, полученную дегидратацией 1,8 г (0,009 моля) карбинола Ia хлористым тионилем при 0°, хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент—гексан). Выделили: I фр—200 мг (12%) IIa [2]; II фр—50 мг смеси IIa, IIIa и IVa; III фр—200 мг (12%) IVa [3].

Таблица

Данные о региоселективности дегидратации карбинолов I

| Условия дегидратации | | | Соотношение продуктов, % (по ПМР) | | | | Характерные сигналы продуктов по ПМР, δ , м. д. (J, Гц) |
|----------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-----|------|----|--|
| исходный карбинол | реагент | температура, °C | II | III | IV | V | |
| Ia | (CH ₃ CO) ₂ O | 60—65 | 77 | 7 | 16 | — | IIa—5,85 кв (Ha, J = 1,4); IIIa—5,60 кв (Hb, J = 1,6); IVa—3,32 м (CH ₂ e), 5,35 м (Hc, Hd); Va—1,88 с (CH ₂ f), 2,95 м (CH ₂ g). |
| | | 40 | 63 | 5 | 11 | 21 | |
| | | 60 | 70 | 6 | 9 | 15 | |
| | SOCl ₂ | 90 | 78 | 5 | 17 | — | |
| | | 0 | — | — | 33 | 67 | |
| | | 0* | 32 | 6 | 26 | 36 | |
| 20 | — | — | 35 | 65 | | | |
| Iб | POCl ₃ | 40 | 21 | — | 54 | 25 | Iб—5,50 т. кв (Ha, J ₁ = 7,0, J ₂ = 1,4), 2,80 д. д (CH ₂ h, J ₁ = J ₂ = 7,0); IVб—4,97 м (Hc), 5,15 м (Hd); Vб—1,82 с (CH ₂ f). |
| | | 90 | 30 | — | 70 | — | |
| | | 0 | — | — | 40 | 60 | |
| Iв | SOCl ₂ | 90 | 40 | — | 60 | — | |
| | | 0 | 25 | — | 63 | 12 | |
| Iг | POCl ₃ | 92 | 43 | — | 57** | — | |
| | | 0 | — | — | 20 | 80 | |

* Продолжительность реакции 1,5 раза больше, чем в предыдущем случае.

** Соединение IV г описано в [14].

Разделение смеси Iб и IVб. Из 0,1 г смеси Iб и IVб, полученной дегидратацией 1,6 г (0,0078 моля) Iб оксихлоридом фосфора, колоночной хроматографией на силикагеле (элюент—гексан) выделили:

I ֆր. — 0,4 г (28,6%) IVб, чистота 90% [12], R_f 0,25 (гексан). ПМР спектр: 1,47 с. уш. (3H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 1,61 с. уш (3H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 1,9—2,6 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4,97 м (1H, H_c), 5,07 м [1H, $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}$], 5,15 м (1H, H_d), 7,02 м (5H, C_6H_5); II ֆր. — 0,1 г смеси IIб и IVб.

Разделение смеси IIв и IVв. Из 5,0 г смеси IIв и IVв, полученной дегидратацией 7,6 г (0,029 моля) IV оксихлоридом фосфора, хроматографированием на силикагеле (элюент—гексан) выделили: I ֆր.— 2,0 г (28%), IVб, t удерж. 10 мин (180°). ПМР спектр: 1,45 с. уш. (3H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 1,58 с. уш. (3H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 1,8—2,6 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3,8 с (3H, COOCH_3), 5,05 м [1H, $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}$], 5,05 д. т. (1H, H_c , $J_1 \approx J_2 \approx 1,5$ Гц), 5,27 м (1H, H_d), 7,65 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$, центр AA^1BB^1 системы); II ֆր.— 0,9 г смеси IIв и IVв: III ֆր.— 1,4 г (18%) IIв [13], t удерж. 15 мин (180°). ПМР спектр: 1,65 м [6H, $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}$], 2,02 м (3H, CH_3), 2,85 д. д (2H, CH_2 , $J_1 = J_2 = 7,0$ Гц), 3,82 с (3H, COOCH_3), 5,12 м [1H, $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}$], 5,80 т. кв. (H_a , $J_1 = 7,0$ Гц, $J_2 = 1,4$ Гц), 7,62 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$, центр AA^1BB^1 системы).

ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ

CXXXIII. ՄԻ ՔԱՆԻ ԵՐՐՈՂԱՑԻ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱՊԻՐՏՆԵՐԻ ԴԵԶԻՐԱՏԱՑՄԱՆ ՌԵԳԻՈՍԵԼԵԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Գ. ԽՐԻՄՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

2-Ֆենիլ-6-մեթիլ-6-հեպտեն-4-ին-2-ոլի դեհիդրատացիան ֆոսֆորի օքսիդիդրիդով բերում է առավելապես շհագեցած ալկենի, այն դեպքում երբ թիոնիլի քլորիդը հիմնականում առաջացնում է հոֆմանյան պոկման արգասիք: Վերջին ուղղությունը, անկախ օգտագործվող դեհիդրատացնող ազենտից, դերակշռում է 2-ֆենիլ-6-մեթիլ-5-հեպտեն-2-ոլի, պ-(1-հիդրօքսի-1,5-դիմեթիլ-4-հեքսենիլ)բենզոյական թթվի մեթիլ էսթերի և 2-ֆենիլինոնան-2-ոլի դեպքում: Իրականացված է յուվենիլ-հորմոնային ակտիվություն ունեցող պ-(1-մեթիլին-6-մեթիլ-4-հեքսենիլ)բենզոյական թթվի մեթիլէսթերի և պ-(1,5-դիմեթիլ-1,4-հեքսադիենիլ)բենզոյական թթվի մեթիլէսթերի խառնուրդի բաղադրիչները բաժանումը:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXXXIII. ON THE REGIOSELECTIVITY OF THE DEHYDRATION OF SOME TERTIARY AROMATIC ALCOHOLS

A. P. KHRIMIAN, G. M. MAKARIAN and Sh. H. BADANIAN

The dehydration of 2-phenyl-6-methyl-6-hepten-4-yn-3-ol by phosphorus oxychloride brings preferably to the trisubstituted alkene, while in the case of thionyl chloride the Hoffman elimination product is formed. The second direction predominates in the cases of 2-phenyl-6-methyl-5-hepten-2-ol, methyl *p*-(1-hydroxy-1,5-dimethyl-4-hexenyl)-benzoate and 2-phenylnonan-2-ol independent of the nature of the dehydrating agent. The separation of the components from the mixture of

methyl *p*-(1-methylen-6-methyl-4-hexenyl)benzoate and methyl *p*-(1,5-dimethyl-1,4-hexadienyl)benzoate, displaying juvenile hormonal activity has been realized.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хримян А. П., Макарян Г. М., Баданян Ш. О. — ЖОрХ, 1984, т. 20, вып. 10, с. 2166.
2. Хримян А. П., Макарян Г. М., Баданян Ш. О. — Арм хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 567.
3. Хримян А. П., Макарян Г. М., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 664.
4. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. — Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, М., Мир, 1969, т. 2, с. 55, 68, 69.
5. Пола Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, М., ИЛ, 1962, с. 291.
6. Терней А. — Современная органическая химия. М., Мир, 1981, с. 544.
7. Сондерс В. Х. — Реакции элиминирования в растворе, в кн. «Химия алкенов», под ред. С. Патая Л., Химия, 1969, с. 98.
8. Леппан Д. I. — Tetrah., 1975, vol. 31, № 24, p. 2999.
9. Алексеров М. А., Юфиг С. С., Кучеров В. Ф. — Усл. хим., 1978, т. 47, вып. 1—2, с. 235.
10. Bowers W. S., Falas H. M., Thompson M. I., Uebel E. C. — Science, 1966, vol. 154, p. 1020.
11. Suchy, Slama K., Sorm F. — Science, 1968, vol. 162, 582.
12. Sathe V. M., Rao A. S. — Current Science, 1967, vol. 36, № 16, p. 451; С. А., 1968, vol. 68, 2998).
13. Пат. 1570165 (1969), Фр./Sorm F., Suchy M. — С. А., 1972, vol. 72, 100310f.
14. Glisser H., Mertwoy H. E. — Macromol. Chem., 1969, vol. 2, № 5, p. 461, РЖХ, 1969, т. 71, 113410k.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 580—584 (1986 г.)

УДК 547.294.314.07 (088.8)

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КЕТОЛАКТОНОВ И КЕТОКИСЛОТ

XV. КОНДЕНСАЦИЯ 2-АЦЕТИЛ-4-АМИЛ-4-БУТАНОЛИДА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ И АКРИЛОНИТРИЛОМ

В. С. АРУТЮНЯН, О МИ НАМ, Т. В. КОЧИКЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 III 1986

Изучена конденсация 2-ацетил-4-амил-4-бутанолида с метилакрилатом и акрилонитрилом в присутствии метилата натрия. Показано, что результатом реакции являются 2-ацетил-2-(2'-карбметоксиэтил или цианэтил)-4-амил-4-бутанолиды, а в случае наличия достаточного количества спарта—2-2'-карбметоксиэтил или цианэтил)-4-амил-4-бутанолиды. Осуществлены некоторые химические превращения полученных продуктов.

Библ. ссылок 4.

Ранее [1, 2] нами была изучена конденсация функционально замещенных α,β -ненасыщенных соединений с 2-ацетил-5-алкокси-4-пентанолидами, приводящая к новым производным γ -лактонов, которые по-