Армянский химический журнал, т. 41, № 5, стр. 268—272 (1988 г.)

УДК 547.898+547.31

МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

I. СИНТЕЗ 12,17-ДИАЛКИЛ-1,4,7,10-ТЕТРАОКСА-14-ЦИКЛООКТАДЕЦЕН-11,18-ДИОНОВ и 12,17-ДИАЛКИЛ-1,4,7,10-ТЕТРАОКСА-14-ЦИКЛООКТАДЕКИН-11,18-ДИОНОВ

А. А. АХНАЗАРЯН и М. Г. АРЗУМАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 XII 1986

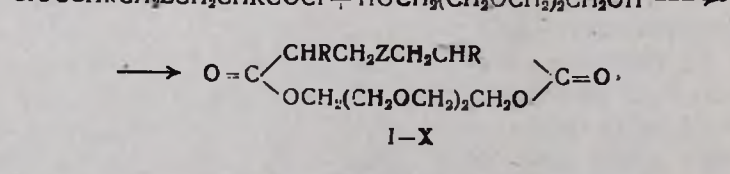
Взаимодействием дихлорангидридов 2,7-диалкил-4-октен- и 2,7-диалкил-4-октин-1,8-диовых кислот с триэтиленгликолем получены макроциклические сложные эфиры—12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадецен-11,18-дионы и 12,17-диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадекин-11,18-дионы. Гидробромированием 12,17-диэтил-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадецен-11,18-диона получено 14-бромпроизводное, которое взаимодействием с диэтиламином и цианистым натрием, с последующим восстановлением полученного нитрила, превращено в соответствующие макроциклы, содержащие аминную группу.

Табл. 1, библ. ссылок 6.

В последние годы резко возрос интерес к макроциклическим сложным эфирам [1—3]. Это объясняется тем что они, подобно краун-эфирам, образуют комплексы с солями, причем в некоторых случаях эта способность селективна, что находит применение в вопросах разделения смесей ионов. Кроме того, макроциклические сложные эфиры играют роль катализаторов межфазного переноса, в частности, в реакциях дегидрогалогенирования [4, 5].

Известные в литературе макроциклические полиэфиры в качестве комплексообразователей в основном содержат атомы кислорода. С этой точки зрения представляет определенный интерес синтез таких макроциклов, которые содержат также и другие функции, способные к комплексообразованию.

Настоящее сообщение посвящено синтезу 18-членных макроциклических сложных эфиров, содержащих двойную или тройную связь. Исходными служили дихлорангидриды ранее синтезированных 2,7-диалкил-4-октен- и 2,7-диалкил-4-октин-1,8-диовых кислот [6], которые при взаимодействии с триэтиленгликолем в среде абсолютного бензола при большом разбавлении образуют целевые макроциклические сложные эфиры.

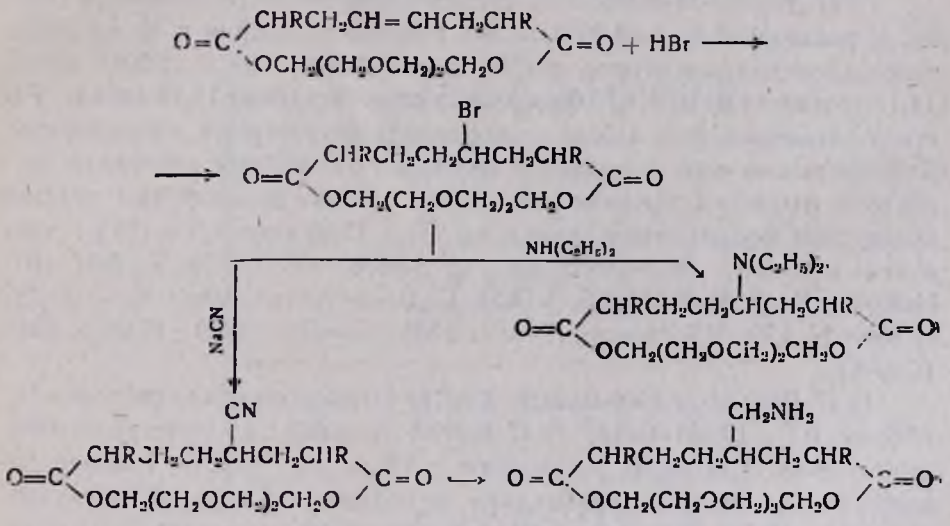


I—X

Z=C≡C, CH=CH; R=alk

Изучение каталитических свойств 12,17-диэтил- и 12,17-дипропил-1,4,7,10- тетраокса-14-циклооктадецен-11,18-дионов показало, что они являются довольно эффективными в реакциях дегидрохлорирования α-хлоропрена [4], 4-метил-4-хлор-3-замещенных тетрагидропиранов и 4-хлор-4-(β-алкоксиэтил)тетрагидропиранов [5].

Осуществлены также некоторые превращения синтезированных циклов, а именно, получены циклические системы, содержащие аминогруппировки. С этой целью гидробромированием 12,17-диэтил-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадецен-11,18-диона получен соответствующий макроциклический сложный эфир, содержащий атом брома в положении 14. Переход от него к аминопроизводным осуществлен двумя путями: непосредственным взаимодействием с диэтиламином получен 12,17-диэтил-14(N-диэтиламино)-1,4,7,10-тетраоксациклооктадекан-11,18-дион, а взаимодействием с цианистым натрием получен нитрил, который при восстановлении по Буво-Блану образует 12,17-диэтил-14-аминометил-1,4,7,10-тетраоксациклооктадекан-11,18-дион.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в виде жидкой пленки. Спектры ПМР сняты на спектрометре «Hitachi—Perkin—Elmer R-20B» с рабочей частотой 60 *МГц* (внутренний стандарт—ГМДС). Масс-спектры сняты на МХ-1320 с использованием прямого ввода образца в ионный источник. ТСХ проводилась на пластинках «Silufol UV-254» в системах бензол—ацетон, 3 : 1 (А), бензол—четыреххлористый углерод—этанол—уксусная кислота, 4 : 4 : 2 : 0,5 (Б); ацетон—гексан, 1 : 2 (В). Проявитель—пары йода.

12,17-Диалкил-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадецен (или циклооктадецин)-11,18-дионы I—X. К 500 *мл* кипящего бензола при перемешивании в течение 4 *ч* одновременно добавляют раствор 0,01 моля дихлорангидрида 2,7-диалкил-4-октен- или 2,7-диалкил-4-октин-1,8-диовой кислоты в 250 *мл* абс. бензола и смесь 1,5 *г* (0,01 моля) триэтиленгликоля с 0,79 *г* (0,01 моля) пиридина в 250 *мл* абс. бензола. Реак-

Академия наук Армянской ССР
Фундаментальная библиотека

ционную смесь нагревают 6 *ч*, охлаждают, осадок отфильтровывают и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

В ИК спектре II имеются характерные поглощения в областях 1720 (C=O), 1200 *см*$^{-1}$ (COC); *m/e*=342. В ПМР спектре сигналы протонов проявляются при δ, *м. д.*: 1,15 т (6H, $2CH_3$), 1,71 м (4H, $2CH_2$), 2,5—2,88 м (6H, 2CH—CH_2), 3,95 с (8H, $4OCH_2$), 4,45 м (4H, $2COOCH_2$), 5,69 н. м. (2H, 2CH=). Выходы и физико-химические константы соединений I—X приведены в таблице.

12,17-Диэтил-14-бром-1,4,7,10-тетраоксациклооктадекан-11,18-дион. Через раствор 6,16 *г* (0,018 моля) 12,17-диэтил-1,4,7,10-тетраокса-14-циклооктадецен-11,18-диона в 20 *мл* четыреххлористого углерода при —5° пропускают сухой бромистый водород до насыщения (по привесу). После отгонки растворителя остаток фракционируют в вакууме. Получают 4,9 *г* (65%) продукта с т. кип. 190—195°/1 *мм*, d_4^{20} 1,2449, n_D^{20} 1,4860, R_f 0,59 (Б). Найдено %: C 51,8; H 6,9; Br 19,08. $C_{18}H_{31}O_6Br$. Вычислено %: C 51,06; H 7,32; Br 18,91.

12-17-Диэтил-14-циано-1,4,7,10-тетраоксациклооктадекан-11,18-дион. К раствору 0,28 *г* (0,0057 моля) цианистого натрия в 10 *мл* диметилсульфоксида, нагретому до 90°, прикапывают 1,99 *г* (0,0047 моля) 12,17-диэтил-14-бром-1,4,7,10-тетраоксациклооктадекан-11,18-диона. Раствор нагревают 3 *ч*. После охлаждения экстрагируют хлороформом. Хлороформный слой промывают несколько раз водным раствором хлористого натрия и высушивают. После отгонки хлороформа остаток подвергают фракционированию в вакууме. Получают 1,3 *г* (75%) продукта с т. кип. 182—185°/2 *мм*, d_4^{20} 1,0876, n_D^{20} 1,4770, R_f 0,37 (В). Найдено %: C 61,20; H 7,9; N 3,24. $C_{19}H_{31}O_6N$. Вычислено %: C 61,78; H 8,40; N 3,79. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1735 (C=O), 1200 (COC), 2245 (C≡N).

12,17-Диэтил-14-аминометил-1,4,7,10-тетраоксациклооктадекан-11,18-дион. 0,4 *г* (0,001 моля) 12,17-диэтил-14-циано-1,4,7,10-тетраоксациклооктадекан-11,18-диона растворяют в 10 *мл* абс. спирта. Раствор подогревают до 50—60° и прибавляют по порциям 0,6 *г* мелко нарезанного натрия. После окончания реакции к раствору приливают 5 *мл* конц. соляной кислоты и отгоняют избыток спирта. Остаток подщелачивают 5 *мл* 50% раствора едкого кали и отфильтровывают. Получают 0,29 *г* (80%) вещества с т. пл. 262° (из воды), R_f 0,63 (В). Найдено %: C 61,01; H 9,23; N 3,56. $C_{19}H_{35}O_6N$. Вычислено %: C 61,12; H 9,38; N 3,75. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1740 (C=O), 3250—3200 (NH_2), 1200 (COC).

12,17-Диэтил-14-(N-диэтиламино)-1,4,7,10-тетраоксациклооктадекан-11,18-дион. 4,65 *г* (0,011 моля) 12,17-диэтил-14-бром-1,4-7,10-тетраоксациклооктадекан-11,18-диона, растворенного в 10 *мл* абс. бензола, охлаждают до—5° и при перемешивании по каплям добавляют 1,6 *г* (0,022 моля) диэтиламина, растворенного в 5 *мл* абс. бензола. Реакционную смесь кипятят 3 *ч*, осадок отфильтровывают, а остаток фракционируют. Получают 3,6 *г* (79%) вещества с т. кип. 215—220°/1 *мм*, d_4^{20} 1,0324, n_D^{20} 1,4720. R_f 0,55 (В). Найдено %: C 62,89; H 9,65; N 4,01. $C_{22}H_{41}O_6N$. Вычислено %: C 63,61; H 9,88; N 3,37.

Таблица

Макроциклические сложные эфиры I—X

Соединение	R	Z	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		R_f (А)
							С	Н		С	Н	
I	CH_3	CH=CH	79	180—185/2	1,0874	1,4730	61,25	8,33	$C_{16}H_{26}O_6$	61,15	8,28	0,53
II	C_2H_5	CH=CH	91	195–200/1	1,0717	1,4760	63,52	8,83	$C_{18}H_{30}O_6$	63,16	8,77	0,55
III	C_3H_7	CH=CH	85	205–208/2	1,0704	1,4770	65,00	9,00	$C_{20}H_{34}O_6$	64,86	9,19	0,61
IV	C_4H_9	CH=CH	87	212–215/3	1,0346	1,4720	65,60	10,02	$C_{22}H_{38}O_6$	66,33	9,55	0,64
V	C_5H_{11}	CH=CH	83	205–207/2	1,0196	1,4740	67,92	10,10	$C_{24}H_{42}O_6$	67,61	9,86	0,57
VI	CH_3	C≡C	81	205–208/2	1,1162	1,4735	61,09	7,40	$C_{16}H_{24}O_6$	61,54	7,69	0,57
VII	C_2H_5	C≡C	83	195–200/1	1,1110	1,4800	63,00	8,00	$C_{18}H_{28}O_6$	63,53	8,24	0,62
VIII	C_3H_7	C≡C	87	205–210/2	1,0754	1,4790	65,48	8,66	$C_{20}H_{32}O_6$	65,22	8,69	0,58
IX	C_4H_9	C≡C	80	215—218/2	1,0594	1,4770	67,20	8,70	$C_{22}H_{36}O_6$	66,66	9,09	9,67
X	C_5H_{11}	C≡C	86	215—220/2	1,0325	1,4750	68,11	9,40	$C_{24}H_{40}H_6$	67,93	9,43	0,49

I. 12,17-ԴԻԱԼԿԻԼ-1,4,7,10-ՏԵՏՐԱՕՔՍԱ-14-ՑԻԿԼՈՕԿՏԱԴԵՑԵՆ-11,18-ԴԻՕՆՆԵՐԻ ԵՎ 12,17-ԴԻԱԼԿԻԼ-1,4,7,10-ՏԵՏՐԱՕՔՍԱ-14-ՑԻԿԼՈՕԿՏԱԴԵԿԻՆ-11,18-ԴԻՕՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Հ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ

2,7-Դիալկիլ-4-օկտեն- և 2,7-դիալկիլ-4-օկտին-1,8-դիկարբոնաթթուների դիքլորանհիդրիդների և տրիէթիլենգլիկոլի փոխազդեցությամբ ստացված են մակրոցիկլիկ էսթերներ՝ 12,17-դիալկիլ-1,4, 7, 10-տետրաօքսա-14-ցիկլոօկտադեցեն-11,18-դիոններ և 12,17-դիալկիլ-1,4,7,10-տետրաօքսա-14-ցիկլոօկտադեցին-11,18-դիոններ։ 12,17-Դիէթիլ-1,4,7,10-տետրաօքսա-14-ցիկլոօկտադեցեն-11ռ հիդրոբրոմացմամբ ստացված է համապատասխան բրոմածանցյալը, որի փոխազդեցությունը դիէթիլամինի հետ բերել է ամինոածանցյալի առաջացման։ Բրոմ պարունակող մակրոցիկլիկ էսթերի և նատրիումի ցիանիդի փոխազդեցությամբ ստացված է համապատասխան նիտրիլը, որի վերականգնումը առաջացնում է ամինոմեթիլենային խումբ պարունակող մակրոցիկլիկ էսթեր։

MACROCYCLIC ESTERS

I. SYNTHESIS OF 12,17-DIALKYL-1,4,7,10-TETRAOXA-14-CYCLOOCTADECENE-11,18-DIONES AND 12,17-DIALKYL-1,4,7,10-TETRAOXA-14-CYCLOOCTADECYNE-11,18-DIONES

A. A. HAKHNAZARIAN and M. G. ARZUMANIAN

Macrocyclic esters: 12,17-dialkyl-1,4,7,10-tetraoxa-14-cyclooctadecene-11,18-diones and 12,17-dialkyl-1,4,7,10-tetraoxa-14-cyclooctadecyne-11,18-diones have been obtained by interaction of dichloroanhydrides of 2,7-dialkyl-4-octene- and 2,7-dialkyl-4-octyne-1,8-dicarboxylic acids with triethyleneglycol.

Hydrobromination of 12,17-diethyl-1,4,7,10-tetraoxa-14-cyclooctadecene-11,18-dione leads to the formation of its 14-bromo-derivative. The latter has been converted into the corresponding macrocycles containing amine group by interaction with diethylamine and sodium cyanide followed by the reduction of thus obtained nitrile.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bradchow J. S., Mozs G. E., Izott R. M., Christensen J. J.* — Chem. Rev., 1979, v. 79, № 1, p. 37.
2. *Богатский А. В., Лукьяненко Н. Г.* — 12-ый Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Реф. докл. и сообщ., М., 1981, № 1, с. 335 (РЖХ, 1982, 3 В 224).
3. *Matsushima K., Kawamura N., Nakatsuji J., Okahera M.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1982, v. 55, № 7, p. 2181.
4. *Миракян С. А., Давтян Н. М., Аракелян Э. М., Чухаджян Г. А., Ахназарян А. А.* — Арм. ж., 1982, т. 35, № 2, с. 131.
5. *Геверкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков Д. И., Ахназарян А. А., Арзуманян М. Г.* — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 3, с. 104.
6. *Хачатрян Л. А., Ахназарян А. А., Манукян М. А., Дангян М. Т.* — ЖОрХ, 1975, т. 11, № 1, с. 35.