

Идентификация полифункциональных циклических кеталей

к.х.н. доц. Гневашева Л.М., к.т.н. Гневашев Д.А.
 МГУПИ, Университет машиностроения
 8(965)723-50-30, 8 (903) 546-04-42, dengnevashev@mail.ru

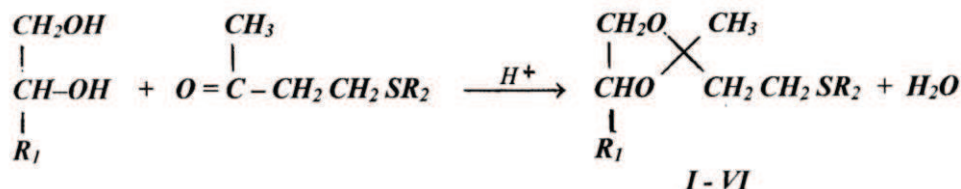
Аннотация. Циклические производные кетосульфидов -1,3- диоксоланы являются активными реагентами. Полифункциональные циклические производные кетосульфидов идентифицированы физико-химическими методами и спектральными свойствами.

Ключевые слова: идентификация, физико-химический анализ, кетосульфиды, 1,3 диоксоланы.

Ранее нами показано, что кетосульфиды являются активными химическими реагентами для получения интересных в практическом отношении веществ [1].

Учитывая перспективность применения серосодержащих кеталей в качестве флотореагентов, радиозащитных средств, лекарственных препаратов и др, нами проведена прямая реакция кетализации кетосульфидов 1-алкилтиоэтил-3-бутанонов с глицерином в толуоле при кипячении с азеотропной отгонкой воды, с последующей идентификацией синтезированных веществ, соединения (I-III) [1, 2].

Представляло интерес изучить реакционную способность кеталей кетосульфидов и монохлоргидрина глицерина, так как особенностью последнего является значительно повышенная устойчивость хлора. Реакция синтеза новых полифункциональных 1,3 диоксоланов проведена прямым синтезом в аналогичных условиях в присутствии сульфосалициловой кислоты.



где $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{OH}$; $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5(\text{I})$; $\text{C}_3\text{H}_7(\text{II})$; $\text{C}_4\text{H}_9(\text{III})$;

$\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{Cl}$; $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5(\text{IV})$; $\text{C}_3\text{H}_7(\text{V})$; $\text{C}_4\text{H}_9(\text{VI})$;

Выход целевых продуктов достигает 60-65%.

Новые, ранее неизвестные хлорсодержащие 1,3-диоксоланы (IV-VI) – полувязкие подвижные прозрачные жидкости, не растворимые в воде, хорошо растворяются в органических растворителях (ацетоне, спирте, эфире ит.д.)

Идентификация соединений (IV-VI) проведена элементарным анализом, физико-химическими константами, ИК -и ПМР спектрами.

В ИК-спектрах соединений (IV-VI) присутствуют полосы поглощения, характерные валентным и деформационным колебаниям 1,3-диоксолановой системы в областях: 1030см^{-1} , 1060см^{-1} , 1120см^{-1} , 1150см^{-1} и 880см^{-1} (рисунок 1).

ПМР спектр соединения (V) представлен на рисунке 2.

ПМР спектр: химический сдвиг протонов, м.д. $\text{CH}_3(\text{R}) - 0,95(\text{т})$; $\text{CH}_3(\text{C}) - 1,23(\text{с})$, $1,28(\text{с})$; $(\text{CH}_2)_n\text{R} - 1,56 - 1,88$; $\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2 - 2,4(\text{м})$; $\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 - 3,16-4,36(\text{м})$; $\nu_{\text{CH}_3\text{CH}_2} = 7,0$ Гц.

Известно, что вторичные амины в сочетании с пароформом гладко аминотетилируют гидроксилсодержащие циклические кетали.

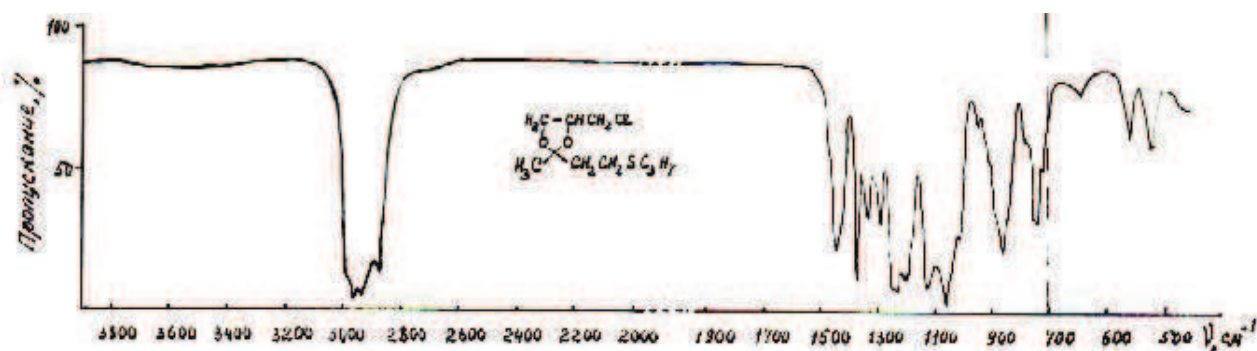


Рисунок 1. ИК – спектр: 2 – метил – 2 – (2 – пропилтиоэтил) – 4 хлорметил – 1,3 – диоксолан

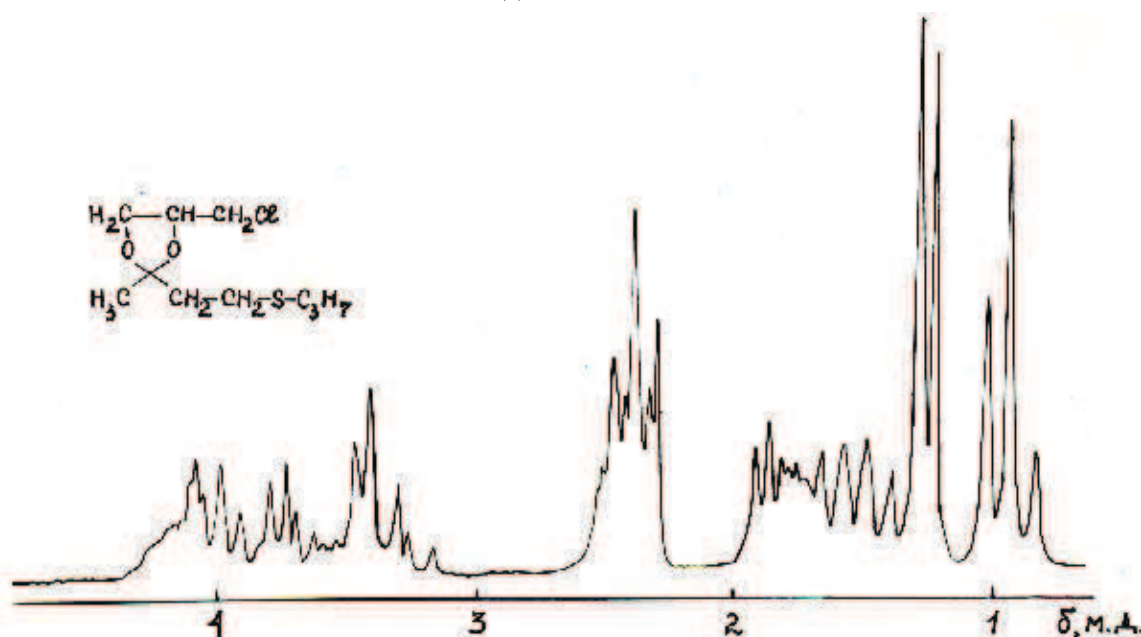
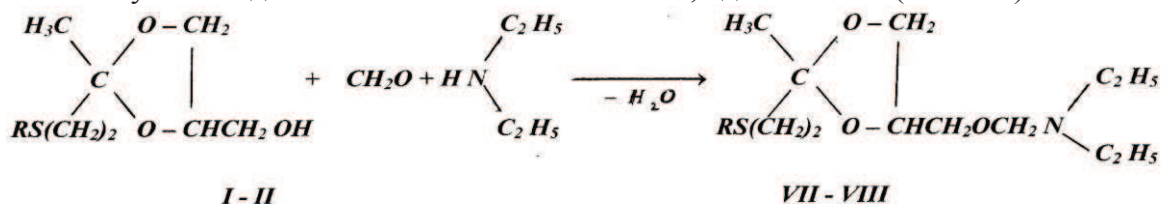


Рисунок 2. ПМР – спектр: 2 – метил - 2 – (2 – пропилтиоэтил) - 4 – хлорметил – 1,3 – диоксолан

С целью дальнейших превращений гидроксилсодержащих 1,3 диоксоланов нами проведен синтез 4-оксиметил-1,3 диоксоланов (I-III) с параформом и вторичными аминами, в результате получены 4-диэтиламинометилоксиметил- 1,3 диоксоланы (VII-VIII).



где $R = \text{C}_2\text{H}_5$ (VII); C_3H_7 (VIII).

Синтез соединений (VII-VIII) проводился нагреванием реакционной смеси в бензоле с азеотропной отгонкой воды. Выход целевых продуктов достигает 60%. Полученные соединения – бесцветные прозрачные жидкости, не растворимые в воде, хорошо растворяются в органических растворителях.

Строение синтезированных соединений (VII-VIII) вытекает из способа их получения. ИК-спектры показали отсутствие -ОН и NH-групп. Все соединения имеют полосы поглощения в областях $1040-1200\text{cm}^{-1}$, характерные для кетальных групп (рисунок 3).

Значительный интерес представляли 1,3-диоксоланы, содержащие другие функциональные группы. Так, интерес к аминоксодержащим циклическим кеталам не ослабевает в связи с их высокой физиологической активностью. С этой целью на основе хлорсодержащих 1,3-диоксоланов синтезированы их аминопроизводные. Необходимость исследования была продиктована и тем, чтобы выяснить возможность синтеза 4-аминопроизводных 1,3-диоксоланов реакцией нуклеофильного замещения атома хлора 4-хлорметильной группы на аминогруппу.

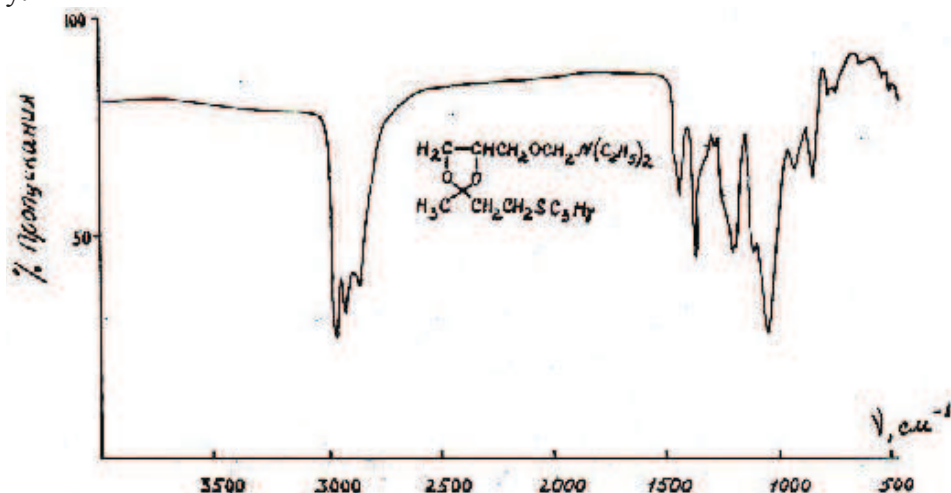
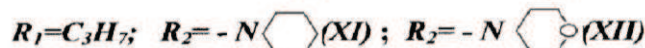
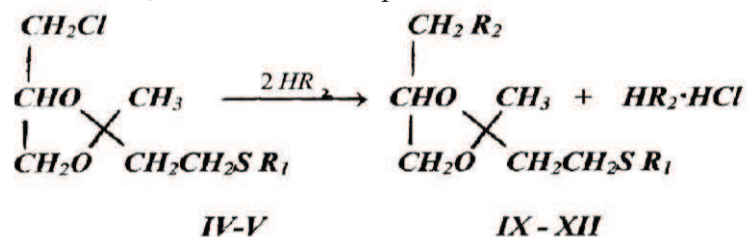


Рисунок 3. ИК- спектр: 2 – метил – 2 – (2 – пропилтиоэтил) – 4 – диэтиламинометоксиметил – 1,3 – диоксолан

Попытки пробных синтезов замены ее на аминогруппу в реакции с диэтиламином и циклогексиламином, проведенные в обычных условиях при кипячении исходных веществ, окончились безрезультатно. Во всех случаях были возвращены исходные 4-хлорсодержащие 1,3-диоксоланы. При использовании более основных аминов, таких как пиперидин и морфолин, нам удалось провести реакцию в обычных условиях при кипячении исходных 4-хлорметил-1,3-диоксоланов (IV-VI) с 2-х кратным избытком используемых аминов. Применение однохлористой меди в качестве катализатора сокращает время реакции и соответственно ведет к увеличению выхода целевых продуктов. Синтез новых представителей аминозамещенных алкилтиоэтил-1,3-диоксоланов проведен по схеме:



Выход целевых продуктов составил 60 – 70%. Это желтоватые прозрачные полувязкие жидкости, не растворимые в воде, хорошо растворяются в органических растворителях (ацетоне, эфире, гексане и др.)

Состав и строение соединения (IX-XII) доказаны физико-химическими методами и ИК-спектрами.

В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения диоксоланового цикла в областях 1040-1200см⁻¹ и 2700-2800см⁻¹, характерных для аминов –пиперидиновых (рисунок 4) и морфолиновых колец (рисунок 5).

Индивидуальность всех новых синтезированных веществ контролировалась методом тонкослойной хроматографии [3].

Таким образом, на основе кетосульфидов, глицерина и монохлоргидрина глицерина синтезированы и идентифицированы различные полифункциональные циклические производные, которые представляют несомненный практический интерес.

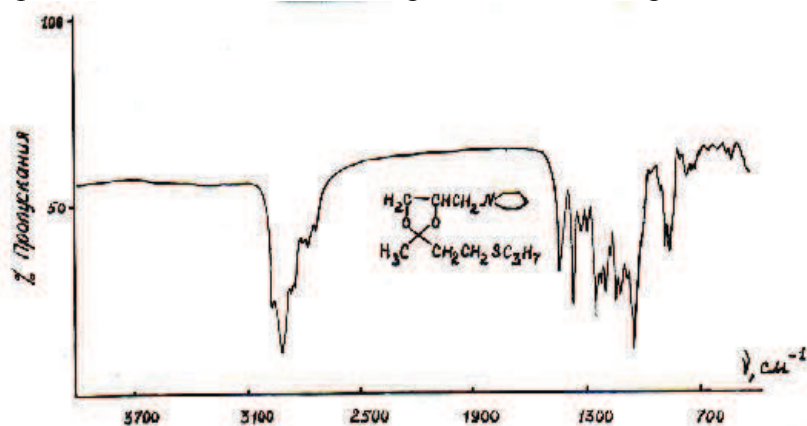


Рисунок 4. ИК- спектр: 2 – метил – 2 - (2 – пропилтио) этил – 4 - пиперидинометил – 1,3 - диоксолан

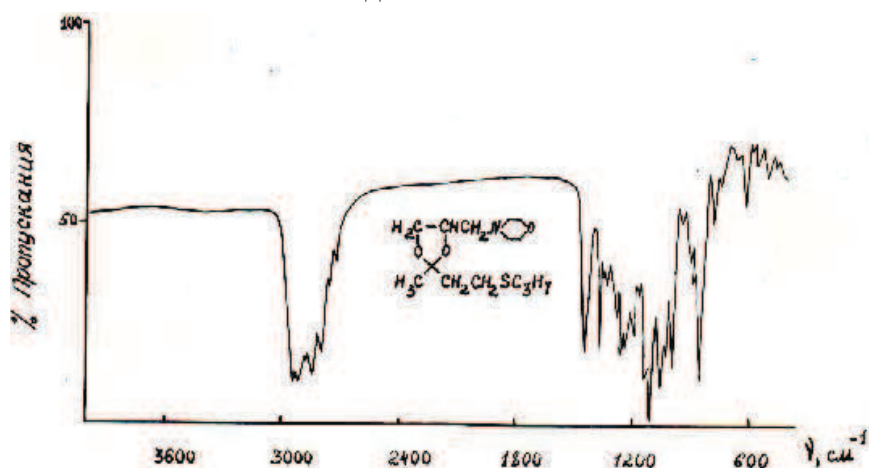


Рисунок 5. ИК- спектр: 2 – метил – 2 - (2 – пропилтиоэтил) – 4 - морфолинометил – 1,3 - диоксолан

Выводы

1. На основании ИК-спектров идентифицированы циклические аминопроизводные кетосульфидов и глицерина.
2. Выделены и идентифицированы циклические производные кетосульфидов и монохлоргидрина глицерина.
3. Охарактеризованы аминзамещенные 1,3-диоксоланы, полученные реакцией аминирования 4-хлорметил 1,3-диоксоланов.

Литература

1. Гневашева Л.М., Гневашев Д.А. Идентификация циклических производных кетосульфидов. Известия МГТУ «МАМИ» № 3(17) 2013, т.1, с.71-77.
2. Гневашева Л.М. Методы идентификации циклических производных кетосульфидов. Материалы научно-технической конференции «Технологические процессы и материалы в машиностроении и приборостроении». - М.: МГАПИ, 2003. с. 78-82.
3. Гневашева Л.М. Идентификация кетосульфидов и их производных хроматографическим методом. Материалы научно-технической конференции МГУПИ (ХУ). Информатика и технология. - М.: МГУПИ, 2009.