

Ш. Ш. Джумаев (асп.), Ю. Г. Борисова (к.х.н., преп.),
С. Ю. Шавшукова (д.т.н., проф.), Г. З. Раскильдина (к.х.н., доц.)

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТАЛЕЙ ГЛИЦЕРИНА И ФОРМАЛЕЙ ЭТРИОЛА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2420854, e-mail: graskildina444@mail.ru

Sh. Sh. Dzhumaev, Yu. G. Borisova, S. Yu. Shavshukova, G. Z. Raskildina

SYNTHESIS OF ESTERS BASED ON GLYCERINE ACETALS AND TRIMETHYLOLPROPANE FORMALS

Ufa State Petroleum Technological University,
1, Kosmonavtov Str., 450062 Ufa, Russia; ph. (347) 2420854, e-mail: graskildina444@mail.ru

Предложены способы получения новых непредельных и ароматических сложных эфиров, основанные на реакциях этерификации одно- и двухосновных карбоновых кислот циклическими спиртами и О-ацилирование золькетала и формалия этриола различными хлорангидами. Лучшие результаты показала реакция О-ацилирования, предполагающая взаимодействие 2,2-диметил-оксиметил-1,3-диоксолана с хлорангидами. Строение полученных соединений подтверждено методами ЯМР-спектроскопии и ХМС-спектрометрии.

Ключевые слова: О-алкилирование; О-ацилирование; 1,3-диоксаны; 1,3-диоксоланы; золькеталь; сложные эфиры; циклические ацетали глицерина, циклические формали этриола.

Исследования выполнены при поддержке гранта Республики Башкортостан молодым ученым (от 08.02.2019).

Известно, что конденсация глицерина с ацетоном приводит к соответствующим 2,2-дизамещенным-1,3-диоксоланам ¹.

Ранее было описано О-алкилирование и О-ацилирование 2,2-диметил-1,3-диоксолана алкилхлорпроизводными и хлорангидами ароматических кислот ^{2, 3}. Была предложена методика получения простых эфиров с использованием межфазного катализатора — катамина АВ и сложных эфиров в присутствии пиридина, а также оценены биологические свойства полученных молекул ^{4–7}.

The ways of obtaining of new unsaturated and aromatic esters based on the esterification reactions of monobasic and dibasic carboxylic acids with cyclic alcohols and O-acylation of solketal and trimethylolpropane formals with various acid chlorides are proposed. The best results the reaction O-acylation, involving the interaction of 2,2-dimethyl-hydroxymethyl-1,3-dioxolane with acid chlorides was showed. The structure of the obtained compounds was proved by NMR spectroscopy and MS spectrometry.

Key words: O-acylation; O-alkylation; cyclic acetals of glycerol; cyclic trimethylolpropane; 1,3-dioxanes; 1,3-dioxolanes; esters; formals; solkethal.

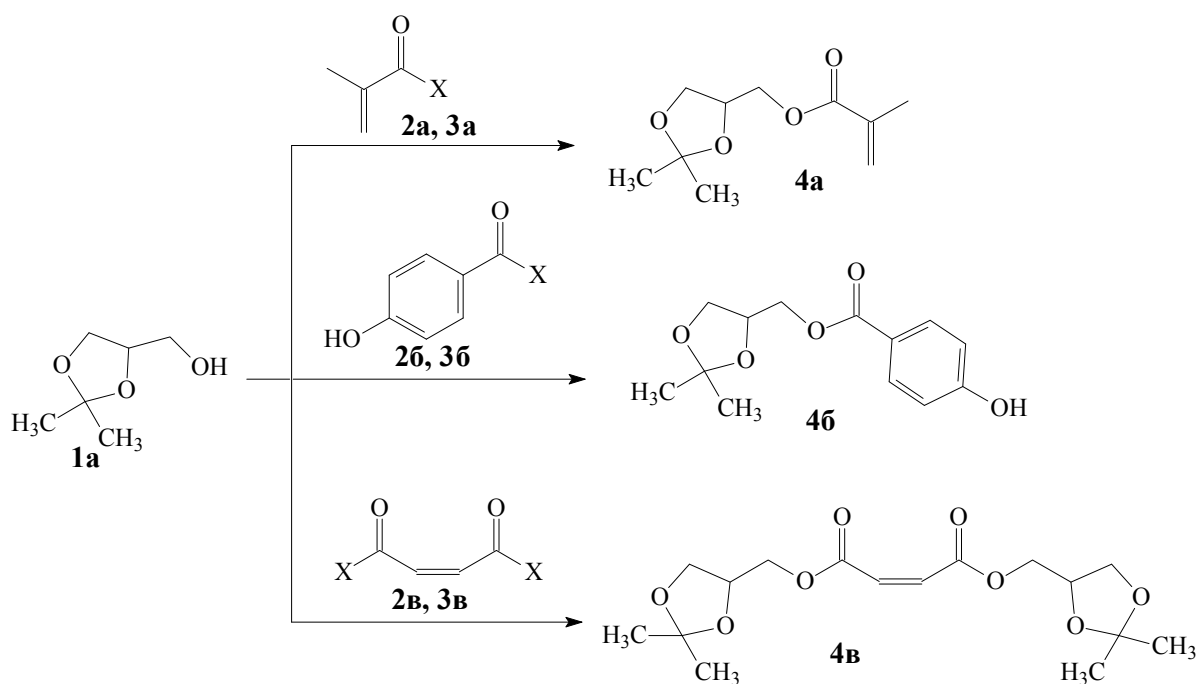
The studies were performed with the support of a grant from the Republic of Bashkortostan to young scientists (from 08.02.2019).

Продолжая эти известные работы и расширяя число субстратов, мы осуществили синтез сложных эфиров непредельных и ароматических кислот.

Нами предложены два способа синтеза сложных эфиров **4a–в**: этерификация одно-**2a,б** и двухосновных **2в** карбоновых кислот спиртом **1a** и О-ацилирование 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана **1a** хлорангидами **3a–в** (схема 1).

При взаимодействии золькетала **1a** с одно- **2a,б** и двухосновными **2в** карбоновыми кислотами образование сложных эфиров **4a–в** (выход 30–70 %) происходило в среде бензола

Дата поступления 28.02.19



X=OH (**2a-в**); Cl (**3a-в**)

Схема 1.

за 10-12 ч при $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Так, с максимальным выходом был получен (2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил-2-метакрилат **4a** (70%), а с минимальным — (2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил-4-гидроксibenзоат **4б** (30%).

O-ацилирование спирта **1a** хлорангидридами **3a-в** позволило получить те же продукты **4a-в** с большим выходом 70–90 % в среде пиридина за 5-7 ч при $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Отметим, что для синтеза сложных эфиров **4a-в** лучшим способом является реакция O-ацилирования, предполагающая взаимодействие 2,2-диметил-оксиметил-1,3-диоксолана **1a** и хлорангидридов **3a-в**.

На основе 5-этил-5-оксиметил-1,3-диоксолана **1б** по ранее известной методике ⁸ нами получены сложные эфиры **5a-в** (схема 2).

Так, при взаимодействии спирта **1б** с кислотами **2a-в** в среде бензола за 8-10 ч при $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ получены сложные эфиры **5a-в** с выходом 70–90 %.

Строение полученных сложных эфиров **4a-в** и **5a-в** подтверждено данными ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии и ХМС-спектрометрии.

Отнесение сигналов соединений **4a-в** и **5a-в** проведено на основании анализа величин химических сдвигов и КССВ протонов. Так, в спектре ЯМР ¹H сложных эфиров **4a-в** характерным является наличие триплетных сигналов при δ_{H} 1.20 и 1.44 м.д., что соответствует протонам СН₃-группы, дублет-

ных сигналов в области δ_{H} 3.50-3.92 м.д., что характерно для протонов СН₂-группы с КССВ 3.60 и 4.08 Гц, и мультиплетных сигналов в области δ_{H} 4.25-4.69 м.д., соответствующих протонам СН-группы 1,3-диоксоланового фрагмента. В спектрах ЯМР ¹H сложных эфиров **5a-в** общим является наличие характеристических сигналов 1,3-диоксанового фрагмента. Так, сигналы протонов метиленовой группы между двумя кислородами цикла соединений **5a-в** регистрируются в области δ_{H} 4.77 и 4.90 м.д. в виде двух дублетов с КССВ 6 Гц. Для (2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил-2-метакрилата **4a** и (5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метил-2-метилакрилата **5a** характерным является наличие двух синглетных сигналов концевой двойной связи при δ_{H} 5.42 м.д. и 5.48 м.д., и при 5.51 м.д. и 5.96 м.д., соответственно. Сигналы фенильного радикала в молекулах (2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил-4-гидроксibenзоата **4б** и (5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метил-4-гидроксibenзоата **5б** проявляются в интервале δ_{H} 6.95-8.00 м.д. в виде мультиплетов. Сигналы протонов двойной связи соединений **4в** и **5в** регистрируются двумя синглетами в области δ_{H} 6.45 и 6.77 м.д., и δ_{H} 6.35 и 6.83 м.д., соответственно.

В спектрах ЯМР ¹³C для молекул **4a-в** характерными являются сигналы атомов метиновой и метиленовой групп 1,3-диоксоланового цикла, которые проявляются в области

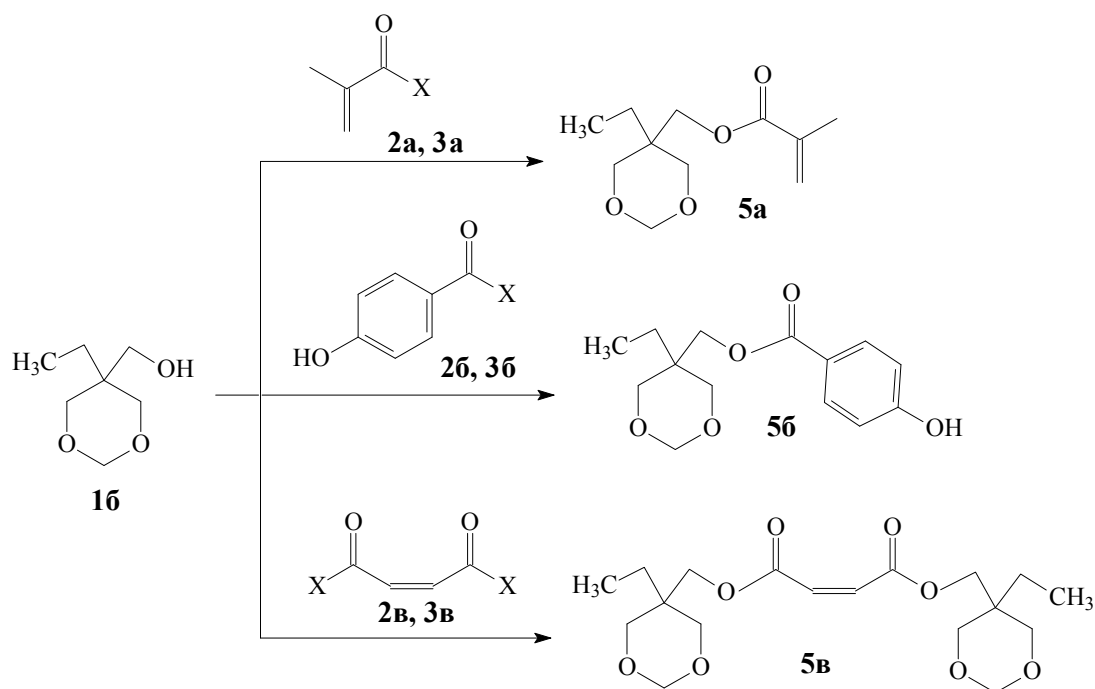


Схема 2.

δ_C 74-77 м.д., а для соединений **5a-в** – сигналы четвертичного углеродного атома и метиленовых групп 1,3-диоксанового фрагмента с хим. сдвигами δ_C 37 и 72-77 м.д., соответственно. Также отметим, что в соединениях **4a-в** углерод C(2) пятизвенного фрагмента, смежный с двумя атомами кислорода, резонирует в слабом поле (108-110 м.д.) по сравнению с углеродным атомом C(2) в шестизвенных циклах соединений **5a-в** (94-96 м.д.). Сигналы метильных групп эфиров **4a-в** проявляются в области δ_C 25-26 м.д. В молекулах **4a** и **5a** сигнал углеродного атома концевой двойной связи резонирует при δ_C 123-125 м.д. Для сложных эфиров **4b** и **5b** характерным является наличие сигналов фенильного радикала с хим. сдвигами в области δ_C 115-134 м.д. Также, для соединений **4a-в** и **5a-в** имеет место сигнал углеродного атома C=O группы в области δ_C 167-172 м.д.

Масс-спектры (ЭУ) полученных соединений **4a-в** и **5a-в** содержат пики молекулярного иона от 2 до 25% (для **4a-в** – m/z 200, m/z 252 и m/z 330; для **5a-в** – m/z 214, m/z 266 и m/z 372). Наиболее характерным в распаде соединений **4a-в** является пик осколочного иона фрагментации циклических ацеталей с m/z 73 (20–40 %), а в молекулах **5a-в** – m/z 87 (5–36 %). Максимальную интенсивность в соединениях **4a-в** имеют ионы m/z 185 $[M-CH_3]^+$ для **4a**, m/z 121 $[HO-C_6H_4-C\equiv O]^+$ для **4b**, m/z 44 $(CH_3COH\text{-стабилизированный ион})$ для **4в**.

Для эфиров **5a-в** максимальную интенсивность проявляют ионы с m/z 99 (в соединениях **5b, в**) и ион с m/z 69, характерный для молекулы **5a**.

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе Кристалл-2000М (Россия) с детектором по теплопроводности, газ-носитель гелий (колонокка 2000×5 мм с 5% SE-30 на носителе ChromatonN-AW). Программированный температурный режим: температура термостата колонок 50–250 °С, скорость подъема температуры – 20 °С/мин, температура испарителя – 250 °С, температура детектора – 250 °С.

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Bruker AVANCEE-400» (1H 400.13 МГц) в $CDCl_3$.

Общие методики получения соединений **4a-в** и **5a-в**.

Методика (этерификация карбоновых кислот **2a-в** спиртами **1a, б**).

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 0.01 моль (2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана **1a**, либо 5-этил-5-оксиметил-1,3-диоксолана **1б**), 0.01 моль карбоновой кислоты (в случае малеиновой кислоты 0.02 моль), 40 мл бензола (либо в случае малеиновой кислоты).

Смесь перемешивали до получения однородной массы. Затем добавляли 0.67 мл серной кислоты (пл. 1.84). Реакционную массу перемешивали в течение 12-15 ч при температуре реакции 30-80 °С, отмывали водой, экстрагировали хлороформом, осушали сульфатом магния. Растворитель отгоняли на роторе, продукт выделяли на вакууме.

(2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил-2-метилакрилат (4а). Выход 70%. $T_{кип.} = 103-104$ °С (2 мм.рт.ст). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.36 т (3H, CH_3), 1.44 т (3H, CH_3), 1.86 с (3H, CH_3), 3.45 т (1H, CH_a), 3.65 т (1H, CH_b), 4.00 т (1H, CH_a), 4.13 д (1H, CH_a), 4.25-4.29 м (1H, CH), 5.42 д (1H, CH_a), 5.48 д (1H, CH_b). ЯМР ^{13}C , δ_C , м.д.: 18.54 (CH_3), 25.28 (CH_3), 25.99 (CH_3), 64.56 (CH_2), 66.13 (CH_2), 73.51 (CH), 107.15 (C), 127.73 (CH_2), 138.22 (C), 166.93 (C=O).

(2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метил-4-гидроксибензоат (4б). Выход 30%. $T_{кип.} = 123-126$ °С (1 мм.рт.ст). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.20 т (3H, CH_3), 1.40 т (3H, CH_3), 3.50 т (1H, CH_a), 3.67 т (1H, CH_b), 4.03 т (1H, CH_a), 4.20 д (1H, CH_a), 4.50-4.55 м (1H, CH), 7.05 д (2H, Ph-), 7.60 д (2H, Ph-), ЯМР ^{13}C , δ_C , м.д.: 24.91 (CH_3), 25.00 (CH_3), 62.87 (CH_2), 65.32 (CH_2), 76.76 (CH), 109.26 (C), 119.44 (2 CH), 120.00 (C), 129.00 (2 CH), 132.50 (C), 171.88 (C=O).

бис(2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метилмалеат (4в). Выход 60%. $T_{кип.} = 129-131$ °С (1 мм.рт.ст). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.22 т (6H, CH_3), 1.44 т (6H, 2CH_3), 3.47 т (2H, 2CH_a), 3.92 т (2H, 2CH_b), 3.80 т (2H, 2CH_a), 4.04 д (2H, 2CH_a), 4.60-4.69 м (2H, 2 CH), 6.21 д (2H, 2 CH). ЯМР ^{13}C , δ_C , м.д.: 24.93 (2 CH_3), 24.98 (2 CH_3), 64.55 (2 CH_2), 66.05 (2 CH_2), 73.84 (2 CH), 109.76 (2 C), 129.39 (2 CH), 166.88 (2 C=O).

(5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метил-2 метилакрилат (5а). Выход 70%. $T_{кип.} = 117-119$ °С (1 мм.рт.ст). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.87 т (3H, CH_3), 1.23 т (2H, CH_2), 2.00 с (3H, CH_3), 3.55 д (2H, 2CH_a), 3.80 д (2H, 2CH_b), 4.18 д (2H, CH_2), 4.61 д (1H, CH_a), 4.96 д (1H, CH_b), 5.50 д (1H, CH_a), 6.00 д (1H,

CH_b). ЯМР ^{13}C , δ_C , м.д.: 6.98 (CH_3), 18.29 (CH_3), 23.93 (CH_2), 36.64 (C), 63.98 (CH_2), 71.93 (2 CH_2), 94.20 (CH_2), 125.54 (CH_2), 136.18 (C), 167.07 (C=O).

(5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метил 4-гидроксибензоат (5б). Выход 90%. $T_{кип.} = 132-133$ °С (1 мм.рт.ст). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.80 т (3H, CH_3), 1.37 т (2H, CH_2), 3.50 д (2H, 2CH_a), 3.90 д (2H, 2CH_b), 3.60 д (2H, CH_2), 4.60 д (1H, CH_a), 5.00 д (1H, CH_b), 7.05 д (2H, Ph-), 7.60 д (2H, Ph-). ЯМР ^{13}C , δ_C , м.д.: 6.91 (CH_3), 23.64 (CH_2), 37.03 (C), 67.49 (CH_2), 77.00 (2 CH_2), 94.09 (C), 115.16 (Ph-), 132.40 (Ph-), 168.01 (C=O).

бис (5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метилмалеат (4в). Выход 80%. $T_{кип.} = 123-126$ °С (1 мм.рт.ст). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.80 т (6H, 2 CH_3), 1.30 д (4H, 2 CH_2), 3.55 т (4H, 4 CH_a), 3.85 т (4H, 4 CH_b), 4.44 д (4H, 2 CH_2), 4.60 д (2H, 2CH_a), 5.02 д (2H, 2CH_b), 6.20 с (1H, CH_a), 6.80 с (1H, CH_b). ЯМР ^{13}C , δ_C , м.д.: 6.81 (2 CH_3), 23.77 (2 CH_2), 36.60 (2 C), 62.44 (2 CH_2), 71.67 (4 CH_2), 94.21 (2 CH_2), 129.62 (CH), 164.70 (C=O).

2. Методика (О-ацилирования спиртов 1а,б хлорангидами 3а-в)

Хлорангидриды карбоновых кислот **3а-в** получены согласно методике, представленной в работе⁹.

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 0.01 моль (2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана, либо 5-этил-5-оксиметил-1,3-диоксана **1б**), 0.01 моль хлорангида карбоновой кислоты **3а,б** (в случае малеиновой кислоты 0.02 моль **3в**) и 40 мл пиридина. Смесь перемешивали до получения однородной массы и нагревали в течение 5-7 ч при температуре реакции 30 °С до полной конверсии спиртов. Затем отмывали водой, экстрагировали хлороформом, осушали сульфатом магния. Растворитель отгоняли на роторе, продукт выделяли на вакууме.

По данной методике получены сложные эфиры **4а-в** и **5а-в**, константы которых указаны выше.

Литература

1. Пат. РФ №2387702 Method for making oxygenate as combustion catalyst, uppermost diesel fuels, petrols and methyl ether of rapeseed oil / Kausemaker M. A., Tile K. D. // 27.07.2007.
2. Валиев В. Ф., Раскильдина Г. З., Мудрик Т. П., Богомазова А. А., Злотский С. С. Синтез полифункциональных вицинальных гликолей // Баш. хим. ж.—2014.— Т.21, №3.— С.25-27.
3. Валиев В. Ф., Яковенко Е. А., Булатова Ю. И., Миракян М. С., Борисова Ю. Г., Михайлова Н. Н., Раскильдина Г. З. Производные спиртов и аминов, содержащих циклопропановый и циклоацетальный фрагмент // Баш. хим. ж.—2016.— Т.23, №4.— С.94-98.
4. Гиниятуллина Э.Х., Злотский С.С. Синтез и трансформации циклических ацеталей 1,1,1-трис(оксиметил)пропана // Баш. хим. ж.—2010.— Т.15, №3.— С.57-58.
5. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Михайлова Н.Н., Мрясова Л.М., Кузнецов В.М., Злотский С.С. Регуляторы роста растений на основе циклических кеталей и их производных // Известия высших учебных заведений. Серия химия и химическая технология.— 2017.— Т.60, Вып.1.— С.95-101.
6. Раскильдина Г.З., Яковенко Е.А., Мрясова Л.М., Злотский С.С. Синтез и гербицидная активность эфиров и амидов арилоксиуксусных кислот, содержащих циклоацетальный фрагмент // Известия Академии наук. Серия химическая.— 2019.— Т.62, Вып.1.— С.91-97.
7. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Валиев В.Ф., Михайлова Н.Н., Злотский С.С., Заиков Г.Е., Емелина О.Ю. Замещенные простые эфиры и ацетали, обладающие биологической активностью // Вестник Казанского технологического университета.— 2014.— Т.17, №15.— С.166-169.
8. Яковенко Е.А., Байбуртли А.В., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З. О-ацилирование диоксановых спиртов хлорангидами // Баш. хим. ж.— 2017.— Т.24, №2.— С.52-56.
9. Гиниятуллина Э.Х., Раскильдина Г.З., Вильданова З.Р., Мусавирова Л.Р., Злотский С.С. Получение сложных эфиров гидрокси-1,3-диокса-циклоалканов // Баш. хим. ж.— 2011.— Т.18, №4.— С.80-86.

References

1. Kausemaker M. A., Tile K. D. [Method for making oxygenate as combustion catalyst, uppermost diesel fuels, petrols and methyl ether of rapeseed oil]. Pat. US no. 2387702, 2007.
2. Valiev V.F., Raskil'dina G.Z., Mudrik T.P., Bogomazova A.A., Zlotsky S.S. *Sintez polifunktsional'nykh vitsinal'nykh glikoley* [Synthesis of polyfunctional vicinal glycols]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2014, vol. 21, no. 3, pp. 25-27.
3. Valiev V.F., Yakovenko E.A., Bulatova Yu.I., Mirakyan M.S., Borisova Yu.G., Mikhailova N.N., Raskil'dina G.Z. *Proizvodnyye spirtov i aminov, tsiklopropanovyy i tsikloatsetal'nyy fragment* [Derivatives of alcohols and amines containing cyclopropane and cycloacetal fragment]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2016, vol. 23, no. 4, pp. 94-98.
4. Giniyatullina E.Kh., Zlotsky S.S. *Sintez i transformatsii tsiklicheskih atsetaley 1,1,1-tris(oksimetil)-propana* [Synthesis and transformation of cyclic acetals 1,1,1-tris-(oxymethyl)propane]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2010, vol. 15, no. 3, pp. 578-581.
5. Raskil'dina G.Z., Borisova Y.G., Mikhailova N.N., Mryasova L.M., Kuznetsov V.M., Zlotsky S.S. [Plant growth regulators based on cyclic ketals and their derivatives] *Russ. jour. of chemistry and Chemical Technology*, 2017, vol. 60, no. 1, pp. 95-101.
6. Raskil'dina G.Z., Yakovenko E.A., Mryasova L.M., Zlotsky S.S. [Synthesis and herbicidal activity of esters and amides of aryloxyacetic acids containing a cycloacetal fragment]. *News. Acad. of science. Chemical series*, 2019, vol. 62, no. 1, pp. 91-97.
7. Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Valiev V.F., Mikhailova N.N., Zlotsky S.S., Zaikov G.E., Emelina O.Yu. *Zameshchennyye prostyye efiry i atsetali, obladayushchiye biologicheskoy aktivnost'yu* [Substituted ethers and acetals with biological activity]. *Vestnik Kazanskogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technical University], 2014, vol. 17, no. 15, pp. 166-169.
8. Yakovenko E.A., Bayburtli A.V., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z. *O-atsilirovaniye dioksanovykh spirtov khloridami kislot* [O-acylation of dioxane alcohols with acid chlorides]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2017, vol. 24, no. 2, pp. 52-56.
9. Giniyatullina E.Kh., Raskil'dina G.Z., Vildanova Z.R., Musavirova L.R., Zlotsky S.S. *Polucheniye slozhnykh efirov gidroksi-1,3-dioksatsikloalkanov* [Preparation of hydroxy-1,3-dioxacycloalkanes esters] *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2011, vol. 18, no. 4, pp. 80-86.