

обусловлено развитой системой пор угольных ионитов, что повышает эффективность их использования при поглощении газов.

Следует отметить, что скорость сорбции аммиака рассмотренными УВМ высокая: около 90 % всего сорбированного аммиака поглощается в течение первых 5—10 мин, что обязано волокнистой природе сорбентов (см. рис. 1 и 3). Установлено также, что исследуемые угольные сорбенты могут многократно использоваться для поглощения аммиака и аминов. В случае активированных УВМ наблюдается воспроизводимость циклов сорбции — десорбции, в случае АУВМ с добавками CuCl_2 и ВУИ происходит уменьшение емкости после нескольких начальных циклов (на 30—40 %), затем сорбционная емкость стабилизируется.

Таким образом, на основе отходов вязкого и титано-магниевого производства могут быть созданы сравнительно дешевые волокнистые сорбенты аммиака и аминов с высокими кинетическими параметрами поглощения, достаточной емкостью; эти сорбенты могут регенерироваться и повторно использоваться.

Список литературы

1. Ермоленко И. Н., Люблинер И. П., Гулько Н. В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. — Минск, 1982.
2. Фридман Л. И., Перлин В. А., Тарасова В. В. Получение, свойства и применение угольных волокнистых адсорбентов. — М., 1981.
3. Ермоленко И. Н., Морозова А. А., Люблинер И. П. Сорбционно-активные волокнистые угольные материалы и перспективы их использования в народном хозяйстве. — Минск, 1976.
4. Фридман Л. И., Морозова А. А., Перлин В. А. и др. // Хим. волокна. — 1977. — № 1. — С. 11.
5. Aroons G. N., Macnaair R. N. // Textile Res. J. — 1972. — V. 42. — № 1. — Р. 60.
6. Самойлов В. М., Рябов А. Н. // Кинетика и катализ. — 1978. — Т. 19. — № 1. — С. 250.
7. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. — М., 1961.
8. Колышкин Д. А., Михайлова К. К. Активные угли. Свойства и методы испытаний. — Л., 1972.
9. Брунько Т. Г., Ермоленко И. Н., Лазерко Г. А. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. — 1979. — № 6. — С. 45.
10. Ермоленко И. Н., Гулько Н. В., Люблинер И. П. и др. — А. с. 715457 (СССР). — БИ. — 1980. — № 6.

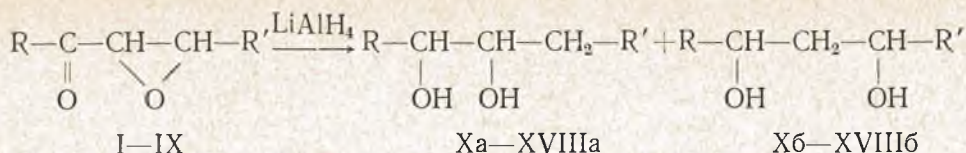
УДК 547.459+541.44.49

В. Н. СЫТИН, И. Г. ТИЩЕНКО

ВОССТАНОВЛЕНИЕ транс-3-АЛКИЛ(АРИЛ)-2-АЛКАНОИЛОКСИРАНОВ АЛЮМОГИДРИДОМ ЛИТИЯ

Ранее [1] нами изучено стереоселективное восстановление карбонильной группы в транс-3-алкил(фенил)-2-алканойлоксиранах посредством алюмогидрида лития до эритро- α -эпоксиспиртов. В работе [2] показано, что при восстановлении простейших 2-ацетил- и 2-бензойлоксиранов алюмогидридом лития в условиях избытка последнего образуются α - и β -диола, преимущественное образование одной из форм которых определяется степенью замещения у углеродных атомов оксиранового цикла.

С целью получения новых данных о влиянии характера замещения оксиранового цикла на направление процесса восстановления в настоящей работе нами изучено восстановление 3-алкил(арил)-2-алканойлоксиранов (I—IX) алюмогидридом лития в диэтиловом эфире действием 0,5 моля алюмогидрида лития на 1 моль ацилоксирана:



$\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_{13}$ (I, Xa, Xб); $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{R}'=\text{C}_7\text{H}_{15}$ (II, XIa, XIб); $\text{R}=\text{C}_7\text{H}_{15}$, $\text{R}'=\text{C}_4\text{H}_9$ (III, XIIa, XIIб); $\text{R}=\text{C}_7\text{H}_{15}$, $\text{R}'=\text{C}_5\text{H}_{11}$ (IV, Xa, XIIIб); $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}'=\text{Ph}$ (V, XIVa); $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}'=\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ (VI, XVa); $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{R}'=\text{Ph}$ (VII, XVIa); $\text{R}=\text{C}_7\text{H}_{15}$, $\text{R}'=\text{Ph}$ (VIII, XVIIa); $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}$, $\text{R}'=\beta\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_{10}\text{H}_6$ (IX, XVIIIa, XVIIIб).

При этом оказалось, что во всех случаях при восстановлении ацил-оксиранов (I—IX) наблюдалось восстановление как карбонильной группы, так и оксиранового цикла с образованием смесей соответствующих α - и β -диолов (X—XVIII). Соотношение указанных диолов при этом существенным образом зависит от характера заместителей у атома углерода С-3 оксиранового цикла. Так, при восстановлении ацилоксиранов (I—IV), содержащих алкильные заместители у С-3, раскрытие цикла происходит как со стороны α -, так и со стороны β -углеродного атома с образованием смеси изомерных диолов в отношении 1 : 1. Процентное содержание α -диола в смеси определено титрованием смеси диолов иодной кислотой [3]. Вследствие их меньшей растворимости последние выделены в индивидуальном состоянии из смеси диолов кристаллизацией, а β -диолы — после окисления маточников иодной кислотой.

Восстановление 3-арил-2-алканоиноксиранов (V—VIII) алюмогидридом лития протекает региоселективно с разрывом углерод-кислородной связи преимущественно у атома С-3 и приводит к образованию α -диолов по отношению к β -изомерам, как 9 : 1. Образующиеся α -диолы легко отделялись от небольших количеств маслообразных β -диолов кристаллизацией.

Склонность к гидридной атаке на β -углеродный атом оксиранового цикла в ряду 3-арил-2-алканоиноксиранов может быть объяснено электронным влиянием арильных заместителей на нуклеофильное замещение у бензильного атома углерода, заключающееся в их участии в стабилизации катионоидного центра, в результате чего более реакционным центром молекулы ацилоксирана становится атом углерода С-3.

Наличие, однако, объемного заместителя у С-3, как это имеет место в 3-(β -этоксинафтил)-2-гексаноиноксиране (IX), сдвигает направление атаки на атом углерода С-2 оксиранового цикла, что приводит к образованию в качестве преобладающего продукта β -диола (XVIII б) (59 %) наряду с α -диолом (XVIII а) (41 %), что свидетельствует о зависимости направления атаки при восстановлении от пространственных факторов.

Строение полученных диолов (X—XVIII) подтверждено спектральными данными и результатами элементного анализа (табл. 1). В ИК спектрах α - и β -диолов присутствуют полосы поглощения, относящиеся к колебаниям свободной гидроксильной группы в области 3635—3595 см^{-1} (узкая полоса) и связанной ОН-группы с максимумом в области 3510 см^{-1} (широкая полоса). Полосы валентных колебаний связи С-О и деформационных колебаний ОН наблюдаются в области 1250—1210 и 1075—1055 см^{-1} .

В спектрах ПМР диолов (X—XVIII) (табл. 2) сигналы гидроксильных протонов в β -диолах проявляются в виде синглета, в то время как в α -диолах — в виде мультиплета, которые в спектре ПМР были идентифицированы с помощью дейтерообмена с CD_3OD .

Для установления конфигурации α -диолов нами получены ди-(*p*-нитробензоаты) 1-фенил-2,3-нонандиола (XIX) и 1-фенил-2,3-декандиола (XX), а также 2,2-диметил-1,3-диоксоланы (XXI, XXII).

Таблица 1

Продукты восстановления ацилоксиранов алюмогидридом лития

Номер соединения	Соединение	Общий выход диолов, %	Содержание α - и β -диолов в смеси, %	$t_{пл}$, °C	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
					С	Н		С	Н
X а	7,8-Пентадекандиол	98	50	128	73,85	13,32	$C_{15}H_{32}O_2$	73,71	13,20
X б	7,9-Пентадекандиол		50	93	73,80	13,38	$C_{15}H_{32}O_2$	73,71	13,20
XI а	7,8-Гексадекандиол	99	52	121	74,56	13,41	$C_{16}H_{34}O_2$	74,36	13,26
XI б	7,9-Гексадекандиол		48	86	74,47	13,20	$C_{16}H_{34}O_2$	74,36	13,26
XII а	6,7-Тетрадекандиол	92	53	120	73,01	13,29	$C_{14}H_{30}O_2$	72,99	13,13
XII б	5,7-Тетрадекандиол		47	76	73,20	13,20	$C_{14}H_{30}O_2$	72,99	13,13
X а	7,8-Пентадекандиол	96	50	128	73,54	13,41	$C_{15}H_{32}O_2$	73,71	13,20
XIII б	6,8-Пентадекандиол		50	72	73,62	13,32	$C_{15}H_{32}O_2$	73,71	13,20
XIV а	1-Фенил-2,3-гептандиол	93	90	87	74,78	9,60	$C_{13}H_{20}O_2$	74,96	9,68
XV а	1-(α -Нафтил)-2,3-гептандиол	96	86	84—85	79,10	8,69	$C_{17}H_{22}O_2$	79,03	8,58
XVI а	1-Фенил-2,3-нонандиол	98	91	96	76,09	10,16	$C_{15}H_{24}O_2$	76,23	10,24
XVII а	1-Фенил-2,3-декандиол	98	92	104	76,87	10,54	$C_{16}H_{26}O_2$	76,75	10,47
XVIII а	1-(β -Этоксинафтил)-2,3-октандиол		41	100—101	76,04	9,10	$C_{20}H_{28}O_3$	75,91	8,92
XVIII б	1-(β -Этоксинафтил)-1,3-октандиол	94	59	Маслообразная жидкость	76,17	9,17	$C_{20}H_{28}O_3$	75,91	8,92

Примечание: а — α -диол; б — β -диол.

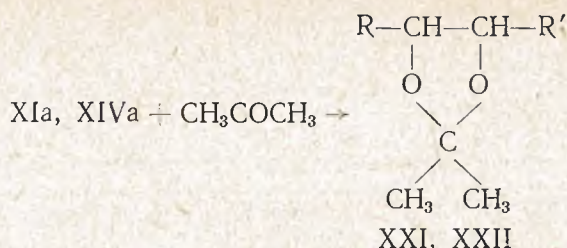
Таблица 2

Спектры ПМР

Номер соединения	Растворитель	Химические сдвиги, δ , м. д.					
		CH_3^*	$(\text{CH}_2)_n$	2CH	$^* 2\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{-Aч}$	Aч
X а	пиридин	0,67 т	0,83—1,85 м	3,46—3,80 м	5,10—5,47 м	—	—
X б	CHCl_3	0,83 т	0,97—1,66 м	3,60—4,06 м	2,82 с	—	—
XI б	CDCl_3	0,77 т	0,93—1,57 м	3,54—3,93 м	2,99 с	—	—
XV а	CDCl_3	0,83 т	1,03—1,71 м	3,22—3,87 м	2,20—2,72 м	2,71—3,23 м	6,98—8,07 м
XVI а	CDCl_3	0,87 т	1,08—1,69 м	3,45—3,93 м	2,04—2,44 м	2,58—2,92 м	7,17 с
XVII а	CDCl_3	0,84 т	1,07—1,63 м	3,43—3,87 м	2,03—2,46 м	2,59—2,83 м	7,14 с
XVIII а	CDCl_3	0,83 т	0,99—1,63 м	3,30—3,89 м	2,33—2,67 м	3,17 д (6 Гц)	6,87—7,95 м**
XIX	CCl_4	0,81 т	1,00—1,87 м	5,18—5,64 м ($J_{\text{CH-CH}}$ 6 Гц)	—	3,03 д (6 Гц)	7,17 с 7,85—8,28 м
XX	CCl_4	0,77 т	0,97—1,87 м	5,13—5,60 м ($J_{\text{CH-CH}}$ 6 Гц)	—	2,98 д (6 Гц)	7,03 с 7,74—8,18 м
XXI***	CCl_4	0,82 т	0,99—1,47 м	3,63—3,90 м	—	—	—
XXII***	CCl_4	0,84 т	1,00—1,53 м	3,68—4,27 м	—	2,47—2,69 м	7,03 с

* Протоны одной или двух групп CH_3 .** Протоны группы OC_2H_5 — 4,00 м. д. (кв., CH_2 , J 7 Гц), 1,33 м. д. (т, CH_3 , J 7 Гц).

*** Протоны двух метильных групп при C-2 1,3-диоксолана (XXI) — 1,16 и 1,24 м. д. и 1,3-диоксолана (XXII) — 1,16 и 1,34 м. д.



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{17}$ (XIa, XXI); $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}' = \text{CH}_2\text{Ph}$ (XIVa, XXII)

В спектрах ПМР ди-(*p*-нитробензоатов) (XIX, XX) (см. табл. 2) по сравнению с исходными диолами отсутствует сигнал гидроксильных протонов и появляются сигналы ароматических протонов, а также дублет вицинальных метиновых протонов дибензоатов с константой спин-спинового взаимодействия 6 Гц, величина которой находится в соответствии с аналогичными константами известных дибензоатов эритро- α -диолов [4].

В спектрах ПМР 2,2-диметил-1,3-диоксоланов (см. табл. 2) различие в химических сдвигах протонов метильных групп в положении 2 составляет 4,8 Гц для 1,3-диоксолана (XXI) и 10,8 Гц для 1,3-диоксолана (XXII), что также подтверждает строение α -диолов как эритро-изомеров, так как известно [5], что в несимметричных транс-1,3-диоксоланах, образующихся из трео- α -диолов и ацетона, протоны групп 2- CH_3 эквивалентны.

Таким образом, на регионаправленность восстановления оксиранового цикла существенную роль оказывают стерические и электронные факторы. Обнаруженный факт высокой регио- и стереоселективности восстановления 3-арилзамещенных ацилоксиранов алюмогидридом лития может быть использован в синтезе бензилзамещенных эритро- α -диолов.

Экспериментальная часть

ИК спектры растворов диолов (X—XVIII) в хлороформе сняты на спектрофотометре UR-20 в диапазоне 600—3800 cm^{-1} . Спектры ПМР получены на спектрометре Tesla BS-467 с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт — ТМС).

транс-3-Алкил-2-алканоиоксираны (I—IV) получены окислением щелочной перекисью водорода [6] соответствующих алкил- β -алкилвинил-кетонов в растворе диоксана. Константы 3-алкил-2-гептаноилоксиранов (I, II) и 3-бутил-2-октаноилоксирана (III) соответствовали приведенным в работах [7, 1]. Не описанный в литературе 3-пентил-2-октаноилоксиран (IV) имел следующие константы:

3-Пентил-2-октаноилоксиран (IV), выход 89 %, $t_{\text{кип}}$ 134—135° (1 мм), d_4^{20} 0,8938, n_D^{20} 1,4473. Найдено, % : С 75,07; Н 11,91. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Вычислено, % : С 74,95; Н 11,74.

транс-3-Арил-2-алканоиоксираны (V—IX) получены аналогично окислением соответствующих ненасыщенных кетонов в метанольном растворе [8, 9]. Впервые полученные оксираны (VI, IX) имели константы:

3-(α -Нафтил)-2-пентаноилоксиран (VI), выход 79 %, $t_{\text{кип}}$ 172—174° (1,5 мм), n_D^{20} 1,5812. Найдено, % : С 80,08; Н 6,98. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено, % : С 80,28; Н 7,13.

3-(β -Этоксинафтил)-2-гексаноилоксиран (IX), выход 87 %, $t_{\text{пл}}$ 73°. Найдено, % : С 77,03; Н 7,85. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Вычислено, % : С 76,89; Н 7,74.

транс-Конфигурация оксиранов (IV, VI, IX) подтверждена спектрами ПМР, в которых сигнал α -протона оксиранового цикла имеет структуру дублета с константой спин-спинового взаимодействия ~ 2 Гц.

Восстановление 3-алкил-2-алканоиоксиранов (I—IV) алюмогидридом лития. К раствору 0,05 моль ацилоксирана в 100 мл сухого эфира прибавили при перемешивании по каплям 35 мл 1,06 М эфирного раст-

вора алюмогидрида лития в течение 20—25 мин. Реакционную смесь выдерживали еще 30 мин при кипении эфира, после чего избыток алюмогидрида лития разложили влажным эфиром, а затем смесь гидролизировали при перемешивании 10 %-ным раствором серной кислоты. Органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки сушили поташом и после отгонки эфира и сушки твердого остатка в вакууме определяли соотношение диолов титрованием иодной кислотой, после чего α -диолы выделяли дробной кристаллизацией из смеси диолов, растворитель гексан, четыреххлористый углерод или хлороформ. После отделения α -диола маточник упаривали, остаток растворяли в метаноле и обрабатывали иодной кислотой для удаления остатка α -диола. После окисления в течение 1 ч реакционную смесь разбавляли водой и экстрагировали эфиром. Вытяжки сушили поташом и после отгонки эфира β -диолы кристаллизовали из гексана. Выделенные α - и β -диолы (X—XIII) — белые кристаллические вещества, причем β -диолы плавятся ниже, чем соответствующие α -диолы, и легче растворяются.

Восстановление 3-арил-2-алканоилов (V—IX) алюмогидридом лития проводили аналогично и выделяли α -диолы кристаллизацией из гексана. α -Диол (XVIII а) кристаллизовали из смеси гексан — этилацетат 9:1 или из четыреххлористого углерода при охлаждении. β -Диол (XVIII б) — маслообразная жидкость.

Ди-(п-нитробензоаты) 1-фенил-2, 3-нонандиола и 1-фенил-2, 3-декандиола (XIX, XX). Из 0,01 моль α -диола и 0,02 моль п-нитробензоилхлорида в растворе пиридина получили:

Ди-(п-нитробензоат) 1-фенил-2, 3-нонандиола (XIX), $t_{пл}$, 87,5° (из этанола). Найдено, % : N 5,08. $C_{29}H_{30}N_2O_8$. Вычислено, % : N 5,24.

Ди-(п-нитробензоат) 1-фенил-2, 3-декандиола (XX), $t_{пл}$, 78° (из этанола). Найдено, % : N 4,92. $C_{30}H_{32}N_2O_8$. Вычислено, % : N 5,11.

2, 2-Диметил-4-октил-5-гексил-1, 3-диоксолан (XXI) и 2, 2-диметил-4-бензил-5-бутил-1, 3-диоксолан (XXII). К раствору 0,01 моль 7, 8-гексадекандиола (XI а) или 1-фенил-2, 3-гептандиола (XIV а) в 50 мл ацетона прибавили 1 мл комплекса диметилформамида и диметилсульфата (1:1) в качестве катализатора. Через 2 ч реакционную смесь разбавили водой, экстрагировали эфиром, сушили поташом и после отгонки эфира остаток хроматографировали на силикагеле, элюент гексан — эфир, 1:1.

2, 2-Диметил-4-октил-5-гексил-1, 3-диоксолан (XXI), выход 90 %, n_D^{20} 1,4431. Найдено, % : C 76,20; H 13,11. $C_{19}H_{38}O_2$. Вычислено, % : C 76,45; H 12,83.

2, 2-Диметил-4-бензил-5-бутил-1, 3-диоксолан (XXII), выход 94 %, n_D^{20} 1,4913. Найдено, % : C 77,17; H 9,93. $C_{16}H_{24}O_2$. Вычислено, % : C 77,38; H 9,74.

Список литературы

1. Сытин В. Н., Тищенко И. Г. // Весті АН БССР. Сер. хім. наук.—1984.— № 3.— С. 82.
2. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Стасевич Г. З. // Весті АН БССР. Сер. хім. наук.—1979.— № 1.— С. 89.
3. Губен-Вейль. Методы органической химии.— М., 1967.— Т. 2.— С. 352.
4. Schmid G. H. // Canad. J. Chem.—1968.— V. 46.— P. 3415.
5. Chuche J., Dana G., Monot M.-R. // Bul. Soc. chim. France.—1967.— № 9.— P. 3300.
6. Weitz E., Scheffer A. // Ber.—1921.— Bd. 54.— S. 2327.
7. Тищенко И. Г., Сытин В. Н., Ревинский И. Ф. // ЖОрХ.—1977.— Т. 13.— Вып. 6.— С. 1154.
8. Тищенко И. Г., Сытин В. Н., Ревинский И. Ф. // ЖОрХ.—1971.— Т. 7.— Вып. 7.— С. 1410.
9. Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Сытин В. Н. // ЖОрХ.—1977.— Т. 13.— Вып. 2.— С. 347.