

4. Салдадзе К. М., Каргман В. Б., Копылова В. Д., Ларина Т. П.—
Ж. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 246.

5. Поляк Н. А., Зимина И. Ф., Аксютин Н. А., Васюк Л. Л.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1977, № 2, с. 23.

Поступила в редакцию
22.12.79.

Кафедра аналитической химии

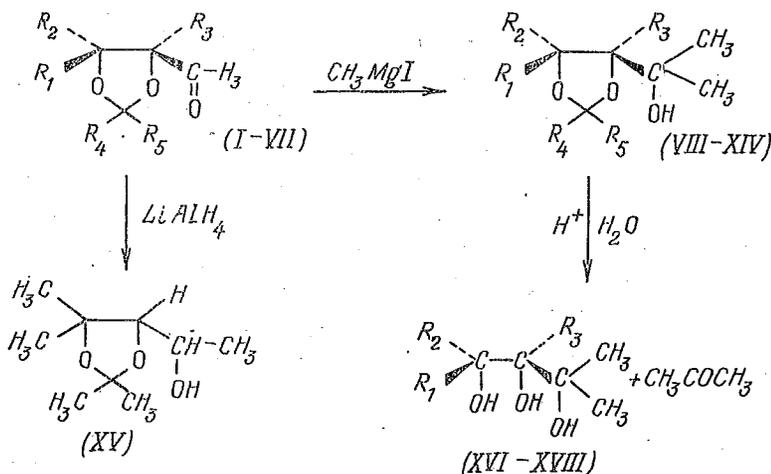
УДК 547.729

И. Г. ТИЩЕНКО, О. Н. БУБЕЛЬ,
Г. З. СТАСЕВИЧ, В. А. КОЗИНЕЦ

СИНТЕЗ КЕТАЛЕЙ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ГЛИЦЕРИНОВ

В порядке изучения реакционной способности синтезированных нами ранее 4-ацетил-1,3-диоксоланов [1, 2] осуществлено их превращение в кетали метилзамещенных глицеринов посредством взаимодействия названных 1,3-диоксоланов с йодистым метилмагнием и алюмогидридом лития.

Так, при реакции 4-ацетил-1,3-диоксоланов (I—VII) с йодистым метилмагнием в среде диэтилового эфира получены с выходом 62—73% 4-(1-метил-1-оксиэтил)-1,3-диоксоланы (VIII—XIV) (см. таблицу), представляющие собой бесцветные жидкости с характерным запахом, хорошо растворимые в органических растворителях.



I, VIII, XVI $R_1=R_2=R_4=R_5=CH_3$ $R_3=H$; II, IX $R_1=R_2=CH_3$ $R_3=H$ $R_4+R_5=(CH_2)_4$; III, X $R_1=R_2=CH_3$ $R_3=H$ $R_4+R_5=(CH_2)_5$; IV, XI, XVII $R_1=R_3=R_4=R_5=CH_3$ $R_2=H$; V, XII $R_1=R_3=CH_3$ $R_2=H$ $R_4+R_5=(CH_2)_5$; VI, XIII, XVIII $R_1=R_2=H$ $R_3=R_4=R_5=CH_3$; VII, XIV $R_1=R_2=H$ $R_3=CH_3$ $R_4+R_5=(CH_2)_5$.

Строение полученных кеталей VIII—XIV подтверждено данными элементного анализа, ИК и ПМР спектров, а также кислотным гидролизом VIII, XI и XIII до соответствующих метилзамещенных глицеринов XVI—XVIII и ацетона, который был идентифицирован в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Относительная конфигурация C_3 и C_4 глицерина XVII, приведенная на схеме, определяется ранее установленной стереохимией 1,3-диоксолана IV [2].

В ИК спектрах соединений VIII—XIV валентные колебания гидроксильных групп, связанных внутримолекулярной водородной связью, проявляются в виде полосы при $3570-3580\text{ см}^{-1}$ и слабой полосы свободной гидроксильной группы в области 3620 см^{-1} , колебания 1,3-диоксоланового цикла представлены серией полос в области $1040-1200\text{ см}^{-1}$ [3].

Появление в спектрах ПМР кеталей VIII—XIV сигнала протонов дополнительной метильной группы по сравнению со спектрами исходных 1,3-диоксоланов I—VII, а также сигнала протона гидроксильной группы свидетельствует о присоединении йодистого метилмагния по карбониль-

Свойства синтезированных соединений (VIII—XVIII)

Номер соединения	Название соединения	Выход, %	$t_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}/p, \text{ГПа}$, $t_{\text{пл}}^{\circ}\text{C}$	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
						С	Н		С	Н
VIII	2,2,5,5-Тетраметил-4-(1-метил-1-оксиэтил)-1,3-диоксолан	65	74—76/16,0	0,967	1,4335	64,0	10,5	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$	63,8	10,6
IX	3,3-Диметил-2-(1-метил-1-оксиэтил)-1,4-диоксаспиро[4,4]нонан	67	115—116/22,7	1,006	1,4568	67,2	10,4	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$	67,3	10,3
X	3,3-Диметил-2-(1-метил-1-оксиэтил)-1,4-диоксаспиро[4,5]декан	66	129—130/20,0	1,036	1,4796	68,2	10,4	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3$	68,4	10,5
XI	2,2,4,5-Тетраметил-4-(1-метил-1-оксиэтил)-1,3-диоксолан	68	85—86/18,7	0,988	1,4425	63,7	10,4	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$	63,8	10,6
XII	2,3-Диметил-2-(1-метил-1-оксиэтил)-1,4-диоксаспиро[4,5]декан	63	147—148/20,0	1,025	1,4720	68,3	10,3	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3$	68,4	10,5
XIII	2,2,4-Триметил-4-(1-метил-1-оксиэтил)-1,3-диоксолан	71	80—82/21,3	0,991	1,4370	62,0	10,4	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$	62,1	10,3
XIV	2-Метил-2-(1-метил-1-оксиэтил)-1,4-диоксаспиро[4,5]декан	65	123—124/18,7	1,032	1,4698	67,3	10,4	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$	67,3	10,3
XV	2,2,5,5-Тетраметил-4-(1-оксиэтил)-1,3-диоксолан	72	93—95/20,0	0,969	1,4295	62,0	10,3	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$	62,1	10,3
XVI	2,4-Диметил-2,3,4-пентантриол	65	98—99*	—	—	56,6	10,7	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$	56,8	10,8
XVII	2,3-Диметил-2,3,4-пентантриол	63	78—79	—	—	56,8	10,9	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$	56,8	10,8
XVIII	2,3-Диметил-1,2,3-бутантриол	61	80—82/0,7	1,078	1,4660	53,6	10,5	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$	53,7	10,4

* Лит. данные [4]: $t_{\text{пл}}$ 99 °C.

ной группе 1,3-диоксоланов VIII—XIV при сохранении диоксоланового цикла.

При восстановлении карбонильной группы 1,3-диоксолана I алюмогидридом лития в эфире получен с выходом 65% 2,2,5,5-тетраметил-4-(1-оксизтил)-1,3-диоксолан, представляющий собой, по данным спектра ПМР, смесь диастереоизомеров в отношении 2:1, а при восстановлении 1,3-диоксолана I трис-третбутоксисиломогидридом лития наблюдается изменение предпочтительного направления атаки, что приводит к образованию тех же диастереоизомеров в соотношении 1:1,5.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР записаны на спектрометре JNM-PS-100 с рабочей частотой 100 МГц в виде 10%-ных растворов в CCl_4 , внутренний стандарт ТМС. ИК спектры получены на спектрофотометре UR-20 в тонком слое между окон из NaCl. Ход реакции и индивидуальность полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol, элюент—эфир—гексан 2:1.

Кетали VIII—XIV. К раствору йодистого метилмагния, полученному из 0,125 моля магния и 0,125 моля йодистого метила в 70 мл сухого эфира, прибавляли по каплям при непрерывном перемешивании 0,1 моля 1,3-диоксолана I—VII. Затем реакционную смесь в течение 2 ч нагревали на водяной бане. Охлажденную смесь разлагали насыщенным раствором хлористого аммония, эфирный слой отделяли, а водный слой дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промывали последовательно растворами бисульфита и бикарбоната натрия, водой и сушили поташом. Эфир удалили на ротационном испарителе, а остаток перегнали при пониженном давлении. Получили VIII—XIV (см. таблицу).

Гидролиз кеталей VIII, XI, XIII. К смеси 0,05 моля кетала VIII (XI, XIII) и 5 мл воды добавляли уксусную кислоту до образования гомогенного раствора, который кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. Затем при пониженном давлении (133,3 ГПа) отгоняли воду и уксусную кислоту в раствор 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н. соляной кислоте и идентифицировали ацетон по выпавшему 2,4-динитрофенилгидразону ($t_{пл} = 126^\circ C$).

После отгонки воды и уксусной кислоты твердые глицирины XVI и XVII кристаллизовали из гексана, а глицерин XVIII перегоняли при пониженном давлении.

Кеталь XV. 1) К суспензии 1,3 г алюмогидрида лития в 100 мл сухого эфира прибавили по каплям раствор 0,1 моля 1,3-диоксолана I в 20 мл сухого эфира и кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. Реакционную смесь разлагали последовательным добавлением 1,3 мл воды, 1,3 мл 10%-ного раствора едкого натра и 5,2 мл воды. Выпавший осадок гидроокиси алюминия отфильтровывали, фильтрат сушили поташом и после удаления эфира остаток перегоняли при пониженном давлении. Получили XV в виде смеси диастереоизомеров 2:1.

2) К 150 мл 0,8 М раствора алюмогидрида лития в сухом эфире прибавляли по каплям 36 г третичного бутилового спирта, а затем раствор 0,1 моля 1,3-диоксолана I в 20 мл эфира. Реакционную смесь нагревали в течение 1 ч и обрабатывали так же, как в предыдущем опыте. Получили смесь диастереоизомеров 1:1,5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Стасевич Г. З.—ХГС, 1974, № 7, с. 885.
2. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Стасевич Г. З., Абрамов А. Ф.—ХГС, 1975, № 7, с. 907.
3. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений.—М., 1965, с. 43.
4. Pastureau, Bernard H.—Bull. soc. chim. Fr., 1923, v. 33, p. 1444.