

промежуточными продуктами синтеза, её присутствие способствует увеличению вязкости системы с мольным соотношением реагентов Ca^{2+} - Al^{3+} - H_4Cit - Eg - 1-2-6-1,5, тогда как вязкость системы со стехиометрическим соотношением реагентов сравнима со значениями вязкости растворов без этиленгликоля. К моменту удаления полимеризующего агента ход кривой зависимости вязкости от времени резко изменяется. Таким образом наличие этиленгликоля в системе с мольным соотношением реагентов Ca^{2+} - Al^{3+} - H_4Cit - Eg - 1-2-3-1,5 значительно увеличивает скорость реакции полимеризации, в то время как избыток лимонной кислоты препятствует гелеобразованию и снижает вязкость системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при синтезе алюмината кальция золь-гель методом изменение состава исходной смеси и соотношения реагентов

позволяет регулировать скорость гелеобразования, что приводит к возможности контроля качества конечного продукта и синтезу материала с заданными свойствами. Наличие этиленгликоля приводит к увеличению скорости полимеризации на последних этапах термической обработки, тогда как избыток лимонной кислоты, не вступает во взаимодействие с многоатомным спиртом и цитратными комплексами, тем самым препятствуя образованию геля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dejene F.B., Bem D.B., Swart H.C. // J. Rare Earth. 2010. Vol.28. № 2. P. 272.
2. Gaki A., Perraki Th., Kakali G. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V.27. №6. P.1785-1789.
3. Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. V. 68. № 21. P. 4485-4503.

УДК 547.44(045)

СИНТЕЗ ФТАЛИМИДОУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА ОКИСЛЕНИЕМ ФТАЛИМИДОЭТАНОЛА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

Григоренко А.В., Сысоев А.В., Мороженко Ю.В., Севодин В.П.

Синтезирован фталимидоуксусный альдегид двумя различными вариантами. Проверены условия мягкого окисления фталимидоэтанола до фталимидоуксусный альдегид.

Ключевые слова: фталимидоуксусный альдегид, мягкое окисление.

Аминоуксусный альдегид уникальное 1,2-бифункциональное соединение, содержащее активированную метиленовую группу. Его производные находят применение в синтезе гетероциклических соединений, продуктов альдольной конденсации. Последние в свою очередь открывают путь к синтезу аминоксальдегидов и аминокислот, входящим в структуру различных природных антибиотиков.

Высокая реакционная способность не позволяет получить аминоуксусный альдегид в качестве индивидуального соединения, поэтому в синтезах используют его производные, защищенные либо по одной, либо по обеим группам. На альдегидную группу обычно ставят ацетальную защиту, а аминогруппу ацилируют. При проведении реакции перекрестной конденсации с другими альдегидами наиболее

удачной защитной группой является фталонильная, так как она исключает конденсацию по амидному атому азота. Кроме того, такая группировка дополнительно активирует метиленовую группу. Наиболее распространенный подход к синтезу фталимидоуксусного альдегида (5) заключается в алкилировании калиевой соли фталимида диэтилацеталем бромуксусного альдегида (3), с последующим гидролизом ацетала (4) (схема 1).

Исходный диэтилацеталь бромуксусного альдегида получали по методике [1] с введенными нами модификациями, заключающимися в использовании избытка паральдегида. Такое проведение процесса позволяет максимально снизить образование ди- и трибромпроизводных. Получение ацетала проводили в 95% этаноле с добавкой 5% триэтилового эфира ортомуравьиной кислоты.

СИНТЕЗ ФТАЛИМИДОУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА ОКИСЛЕНИЕМ ФТАЛИМИДОЭТАНОЛА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 24 часов. Реакционную массу нейтрализовали 5% раствором NaOH при температуре не выше 40 °С. В результате введенных изменений удалось повысить выход ацетала до 87%.

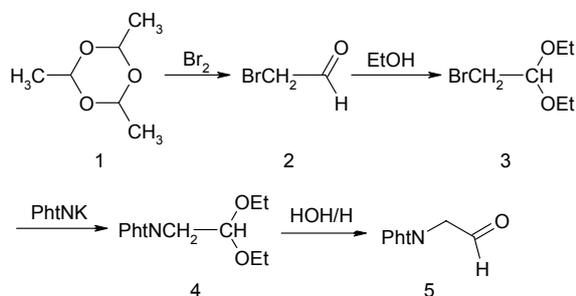


Схема 1

Синтез диэтилацетала фталимидоуксусного альдегида (4) проводили по методу Габриэля [2]. Снятие ацетальной защиты в продукте (4) проводили кипячением в смеси диоксана и разбавленной соляной кислоты. Выход альдегида (5) составил около 85% от теоретически возможного. Несмотря на кажущуюся простоту синтез альдегида (5) этим методом достаточно многостадийен. Альтернативой может служить метод окисления 2-фталимидоэтанола (8), легко доступного соединения получающегося конденсацией фталевого ангидрида (6) с моноэтанолоамином (7) (схема 2) [3].

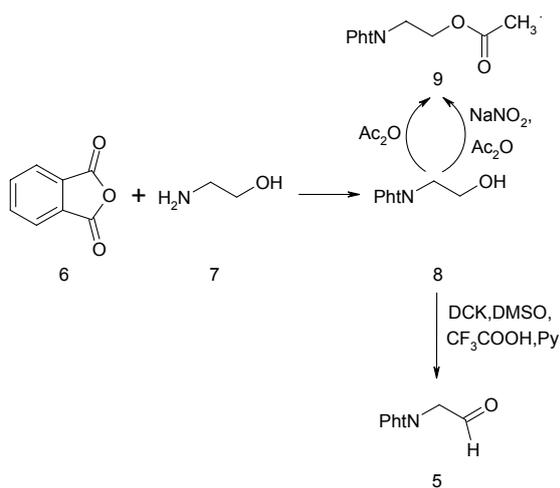


Схема 2

Ключевой стадией синтеза является окисление спирта. Бангард и соавторы [4] описали метод получения альдегидов из спиртов, в котором в качестве окислителя используется смесь нитрита натрия и уксус-

ного ангидрида. Реакция проводится при охлаждении ледяной водой. Однако в качестве единственного продукта реакции нами был выделен только ацетат N-(β-оксиэтил) фталимида (9). Для подтверждения химической структуры эфира (9), он был получен встречным синтезом [5]. Анализ проведен с помощью ТСХ, определения температуры плавления смешанной пробы и ИК-спектроскопии. В работе [6] показано применение дициклогексилкарбодиимида при окислении холан-24-ола в холан-24-аль. Нами исследована возможность использования данного реагента для окисления производного моноэтанолоамина (7). Выяснено, что гладко и с хорошими выходами окисление спирта в альдегид протекает под действием дициклогексилкарбодиимида в присутствии смеси трифторуксусной кислоты и пиридина.

Для определения физико-химических свойств альдегидов полученных по схеме 1 и 2 получены их 2,4-динитрофенил-гидразоны. Проведением ТСХ в нескольких системах элюентов (бензол-этилацетат, хлороформ-метанол, метилхлорид-этанол) была установлена полная идентичность синтезированных веществ. Определение температуры плавления смешанной пробы альдегидов не привело к температурной депрессии, что говорит об одинаковом химическом составе целевых альдегидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Бром-1,1-диэтоксиэтан (3)

В четырехгорлую колбу, вместимостью 2 л, снабженную капельной воронкой, термометром, механической мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой помещают 180 г (1,36 моль) паральдегида (1), охлаждают до 8-10 °С, и при этой температуре в течение четырех часов добавляют по каплям 496 г (3,1 моль) брома. По окончании бромирования к реакционной смеси добавляют смесь 800 мл 95 % этанола и 50 мл триэтилового эфира ортомуравьиной кислоты, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 50 °С. Полученную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение часа и оставляют на 12-15 часов. Затем массу нейтрализуют 20 % раствором гидроксида натрия до pH 8-9, при температуре не выше 40 °С. Органический слой отделяют, сушат над прокаленным карбонатом калия и перегоняют в вакууме. Получают 233,7 г (87 %) 2-бром-1,1-диэтоксиэтана (3); $t_{кип} = 65-67$ °С (12 мм. рт. ст.); n_D при 20 °С 1,4388.

Диэтилацеталь фталимидоуксусного альдегида (4)

В круглодонную колбу, вместимостью 0,5 л, снабженную обратным холодильником помещают 72,7 г (0,37 моль) 2-бром-1,1-диэтоксиэтана (3), 75,7 г (0,44 моль) фталимида калия и 300 мл ДМФА. Смесь кипятят 5 часов на масляной бане. Затем охлаждают до комнатной температуры и выливают в 1300 мл холодной воды. Выпавший диацеталь фталимидоацетальдегида отфильтровывают и сушат на воздухе. Очищают колоночной хроматографией на окиси алюминия, используя в качестве элюента смесь гексана-этилацетата (4:1). Выход 59,6 г (61,4 %), $t_{пл}=75-78$ °С. ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 3201 (СН-ароматические); 2946 (СН-алифатические), 2973 (СН-ацетальные); 1773, 1724 (С=О); 1070, 1053 (С-О-С в ацеталах и эфирах); 716 (бензольное кольцо).

Фталимидоацетальдегид (5)

К раствору 0,1 г диацетала фталимидоацетальдегида (4) в 7 мл диоксана приливают смесь 4 мл воды и 0,3 мл концентрированной соляной кислоты. Полученную смесь кипятят 1 час, затем упаривают досуха. Получают 0,06 г (85%) фталимидоацетальдегида (5) с $T_{пл}=84-85$ °С.

2,4-динитрофенилгидразон фталимидоацетальдегид

Раствор 0,06 г фталимидоацетальдегида (5) в 1 мл ДМФА смешивают с раствором 0,06 г 2,4-динитрофенилгидразина в 1 мл ДМФА. Смесь оставляют на сутки, затем отфильтровывают выпавший в осадок гидразон и промывают 15 мл этилового спирта. $T_{пл}=215-217$ °С, $R_f=0,87$ элюент $CHCl_3-CH_3OH$ (35:15), $R_f=0,82$ элюент $C_6H_6-CH_3COOH$ (1:1).

N-(2-оксиэтил) фталимид (8)

В 250 мл круглодонной колбе смешивают 75 г (0,15 моль) фталевого ангидрида, 30,9 г (0,5 моль) моноэтаноламина (7) и 150 мл оксиллола. Смесь кипятят при 150 °С с насадкой Дина-Старка. Далее полученный раствор охлаждают и отфильтровывают выпавший в осадок N-(2-оксиэтил) фталимид (8). Продукт перекристаллизовывают из воды. Выход 91,1 г (94 %) $t_{пл}=125-127$ °С. ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2953, 2885 (СН-алифатические), 1767, 1692 (С=О), 725 (бензольное кольцо).

Ацетат N-(2-оксиэтил) фталимида (9)

Метод А

В круглодонной колбе смешивают 3 г (0,015 моль) N-(2-оксиэтил) фталимида, 3,1 г (0,45 моль) нитрита натрия и 2,5 мл As_2O_3 . Смесь перемешивают 1 час при охлаждении ледяной водой. По окончании выдержки суспензию выливают в воду, выпавшие в осадок

кристаллы отфильтровывают и сушат. Масса осадка 1,9 г (52%), $t_{пл}=80-82$ °С. ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 1775, 1710 (С=О фталоил), 1710 (С=О эфир), 1371 (СН₃ ацетатная), 721 (бензольное кольцо).

Метод Б

В 100 мл круглодонной колбе смешивают 5,5 г (0,03 моль) N-(2-оксиэтил) фталимида (8) и 10,7 г (0,1 моль) As_2O_3 . Смесь нагревают при 150 °С в течение 4 часов. По окончании выдержки еще теплый раствор выливают в 700 мл воды. Выпавшие в осадок кристаллы отфильтровывают. Выход 6 г (89,5%). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 1775, 1710 (С=О фталоил), 1712 (С=О эфир), 1371 (СН₃ ацетатная), 721 (бензольное кольцо).

Фталимидоацетальдегид (5)

К раствору 1,5 г (0,0078 моль) N-(2-оксиэтил) фталимида (8) и 4,8 г (0,02 моль) дициклогексилкарбодимид в 10 мл бензола и 10 мл ДМСО прибавляют смесь 0,286 мл трифторуксусной кислоты и 0,63 мл пиридина. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 18 часов, затем в смесь добавляют 30 мл бензола и выпавшую в осадок дициклогексилкарбомочевину отфильтровывают, осадок промывают 3 раза по 10 мл бензола. Бензольные растворы объединяют, промывают 3 раза по 50 мл водой от ДМСО и пиридина водой, сушат и досуха упаривают. Остаток промывают диэтиловым эфиром и очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент бензол-гексан). Выход фталимидоацетальдегида (5) 0,44 г (30 %) $T_{пл}=86$ °С. ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 1772 (С=О фталоил), 1703 (СОН), 721 (бензольное кольцо). $T_{пл}$ 2,4-динитрофенилгидразона 214-215 °С, $R_f=0,87$ элюент $CHCl_3-CH_3OH$ (35:15), $R_f=0,82$ элюент $C_6H_6-CH_3COOH$ (1:1)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вейгант-Хильгетаг Методы Эксперимента в Органической химии- Издательство химия- 1968- с 176
2. Burirov A.R.; Gazizov A.S.; Pudovik M.A.; Konovalov A.I. // Russian Journal of General Chemistry- 2007- vol. 77- 1 p.- 98-102.
3. Пат. ФРГ 1273501- 1968
4. Babasaheb P. Bangard // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1- 2000- 3559-3560
5. Колесников Г.С. Синтез Винильных производных ароматических и гетероциклических соединений- Москва- 1960- с 223
6. John G. Moffatt // Organic Syntheses Coll. Vol. 5- P. - 1973- с 242.