

“Масложирпром”, 1964. – 408 с. 7. AJOCS OFFICIAL METHOD Cd11-57 α -Monoglycerides. 9. Heineck A.E., Bergseth. Glycerolysis of linseed oil: F compositional study // JAOCS. – 1969. № 9. – S. 447-451.

Поступила в редколлегию 05.04.2012

УДК 547.497.6:547.584

В.В. ШТАМБУРГ, канд. хим. наук, ст. преп., НТУ «ХПИ», Харьков,
С.А. ПАНЕНКО, аспирант, НТУ «ХПИ», Харьков,
А.В. МАЗЕПА, канд. хим. наук, старш. научн. сотр., ИФХ им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса,
А.Е. ШИШКО, студент IV курса, НТУ «ХПИ», Харьков,
В.Б. ДИСТАНОВ, канд. хим. наук, доц., НТУ «ХПИ», Харьков,
В.Г. ШТАМБУРГ, док. хим. наук, проф., НТУ «ХПИ», Харьков

СИНТЕЗ ДИБРОМИДОВ 1,8-БИС(ТРИАЛКИЛАММОНИЙ)-3,6-ДИОКСАОКТАНОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Дибромиды 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-диоксаоктанів та 1,8-бис(N-аміно-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктану синтезовано реакцією 1,8-дибром-3,6-диоксаоктану з третинними амінами та 1,1-диметилгідразином, відповідно.

Дибромиды 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-диоксаоктанов и 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана были синтезированы реакцией 1,8-дибром-3,6-диоксаоктана с третичными аминами и 1,1-диметилгидразином, соответственно.

The 1,8-bis(trialkylammonium)-3,6-dioxaoctane dibromides and 1,8-bis(N-amino-N,N-dimethylammonium)-3,6-dioxaoctane dibromide have been synthesized by the reaction of 1,8-dibromo-3,6-dioxaoctane with *tert*-amines and 1,1-dimethylhydrazine, respectively.

Соли 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-диоксаоктанов являются удачным гибридом четвертичных аммониевых солей и подандов, содержащих олигооксаэтиленовую цепь. Подобно 1,8-бис(диалкиламино)-3,6-диоксаоктанам [1], они оказались действенными катализаторами фазового переноса (КФП) в гетерофазном синтезе триалкилортоформиатов из хлороформа, спирта и щелочи [2,3]. Увеличение длины олигооксаэтиленовой цепи делает их более эффективными КФП, чем хлориды 1,5-бис(триалкиламмоний)-5-оксапентана [4]. Однако к настоящему времени удобные методики синтеза бромидов 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-диоксаоктанов не были описаны. Их разработке посвящена данная статья.

Дибромиды 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-диоксаоктанов получают с высоким выходом при взаимодействии 1,8-дибром-3,6-диоксаоктана с триалкиламином либо в среде ацетонитрила, либо (в случае триметиламина) при комнатной температуре в среде нитрометана (схема 1). Аналогичным образом из 1,8-дибром-3,6-диоксаоктана и 1,1-диметилгидразина при 20°C в среде ацетонитрила получен дибромид 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана **5**.

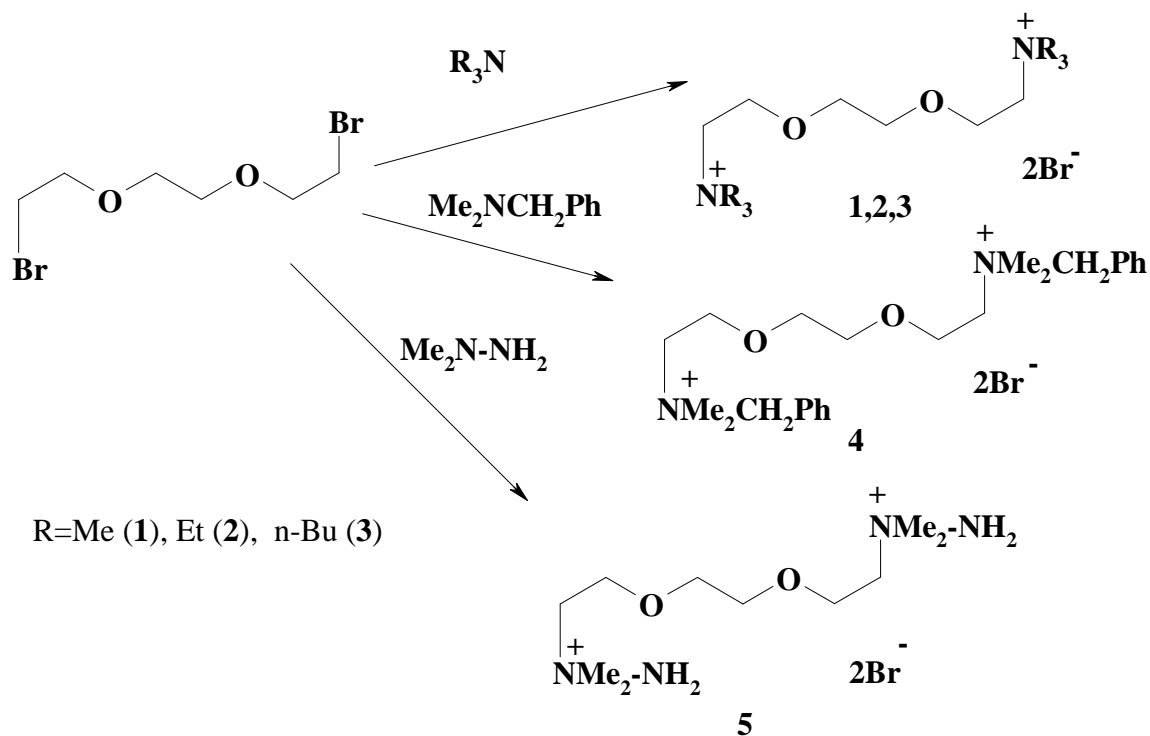


Схема.1. Синтез дибромидов 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-диоксаоктанов **1** – **4** и дибромида 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана **5**

Строение соединений **1** - **5** однозначно подтверждается данными спектров ЯМР ^1H и, в случае соединения **5**, данными масс-спектра. В спектрах ЯМР ^1H присутствуют сигналы протонов как трисоксаэтиленовой цепи, так и N-алкильных групп. В масс-спектре соединения **5** (режим FAB) доминируют пики ионов $[\text{M}^{2+} + \text{Br}]^+$ с m/z 317 (95 %) и 315 (100 %), соответственно.

Таким образом, предложен удобный способ синтеза дибромидов 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-диоксаоктанов, новой перспективной разновидности катализаторов фазового переноса.

Экспериментальная часть

Спектр ЯМР ^1H регистрировали на спектрометрах "Varian VXR-300" (300 МГц) и Mercury-400" (400 МГц, Me_4Si в качестве внутреннего стандарта; приведены значения δ , м.д., КССВ (J), Гц.). Масс-спектры записаны в режиме FAB (Fast Atom Bombarded, метод десорбционной ионизации) на приборе VG 70-10EQ. Ацетонитрил и нитрометан абсолютировали кипячением и перегонкой над P_2O_5 , ацетон абсолютировали кипячением и перегонкой над MgSO_4 .

1,8-Бис(триметиламмоний)-3,6-диоксаоктана дибромид (1). Смесь 1,78 г (30,1 ммоль) триметиламина, 1,10 г (4 ммоль) 1,8-дибром-3,6-диоксаоктана и 5 мл абс. нитрометана в запаянной ампуле выдерживали при 25 - 30°C в течении 40 суток; ампулу вскрыли, выпавший осадок отфильтровали, промыли 1) 5 мл ацетонитрила, 2) 10 мл ацетона, сушили у вакууме 1 мм рт. ст. Получено 1,38 г (88 %) дибромида 1,8-бис(триметиламмоний)-3,6-диоксаоктана **1**, бесцветные кристаллы, т.пл. 251 - 255°C (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, σ , м.д.): 3,162 (с, 18H, N^+Me_3), 3,56 – 3,62 (м, 4H, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,635 (с, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,84 – 3,91 (м, 4H, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$). Найдено, %: Br 37,98. $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: Br 38,21.

1,8-Бис(триэтиламмоний)-3,6-диоксаоктана дибромид (2).А. Раствор 2,76 г (10 ммоль) 1,8-дибром-3,6-диоксаоктана и 4,04 г (40 ммоль) триэтиламина в 8 мл абс. нитрометана выдерживали в запаянной ампуле при 60°C в течении 11 ч. Ампулу вскрыли, растворитель и избыток триэтиламина удалили в вакууме, остаток растерли с 16 мл ацетона. Отфильтровали белый осадок, промыли 20 мл ацетона, затем осадок растворили при нагреве в 10 мл ацетонитрила. К раствору добавили 30 мл ацетона, отфильтровали белый осадок, промыли 5 мл ацетона, сушили при 20 мм рт.ст. и 60°C. Получено 3,39 г (65%) сольвата **1,8-бис(триэтиламмоний)-3,6-диоксаоктана дибромид·MeCN (2a)**, бесцветные кристаллы, т.пл. 89 - 90°C. После выдерживания в течении 1 ч при 80 - 90°C и 1 мм рт. ст. он превращается в 1,8-бис(триэтиламмоний)-3,6-диоксаоктана дибромид **2**, бесцветные кристаллы, т. пл. 153 - 154°C (с разл.). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, (CD₃)₂SO, σ, м.д.): 1,19 (т, 18H, N⁺CH₂Me, ³J = 7,0 Гц); 3,34 (к, 12H, N⁺CH₂Me, ³J = 7,0 Гц); 3,44 – 3,46 (м, 4H, N⁺CH₂CH₂O); 3,61 (с, 4H, OCH₂CH₂O); 3,78 – 3,83 (м, 4H, N⁺CH₂CH₂O). Найдено, %: С 44,93; Н 9,06; N 5,84. C₁₈H₄₂Br₂N₂O₂. Вычислено, %: С 45,20; Н 8,85; N 5,86. Б). Раствор 2,76 г (10 ммоль) 1,8-дибром-3,6-диоксаоктана и 4,05 г (40 ммоль) триэтиламина в 20 мл абс. ацетонитрила кипятили 7 ч, затем упарили наполовину в вакууме, остаток выдерживали при 5°C в течении 2 суток, отфильтровали выпавший осадок сольвата дибромида 1,8-бис(триэтиламмоний)-3,6-диоксаоктана, сушили в вакууме. Получено 1,12 г (21,5%) соли **2·MeCN**. Из маточника отогнали в вакууме ацетонитрил, остаток размешали с 20 мл ацетона, полученный осадок отфильтровали, мыли 5 мл ацетона, сушили в вакууме. Получено 1,15 г (24,0%) дибромида 1,8-бис(триэтиламмоний)-3,6-диоксаоктана·MeCN.

1,8-Бис(три-*n*-бутиламмоний)-3,6-диоксаоктана дибромид (3). Смесь 1,039 г (3,728 ммоль), 1,8-дибром-3,6-диоксаоктана, 1,380 г (7,442 ммоль) три-*n*-бутиламина и 5 мл абс. ацетонитрила в запаянной ампуле выдерживали 40 ч при 100°C до наступления полной гомогенизации реакционной смеси. Затем ампулу вскрыли. Ацетонитрил удалили в вакууме, растворили в 3,5 мл дихлорметана, добавили 3,5 мл гексана. Отделили нижнюю жидкую фазу, растворили ее в 3 мл дихлорметана, переосадили 9 мл гексана. Отделили нижнюю маслообразную фазу. Выдерживали ее 5 ч при 5мм рт. ст. и 10°C. Получено 2,400 г (99 %) дибромида 1,8-бис(три-*n*-бутиламмоний)-3,6-диоксаоктана **3**, бесцветное вязкое масло, т. пл. 10 - 11°C, идентифицированного по спектру ЯМР ¹H с заведомым образцом [3]. Найдено, %: Br 24,44. C₃₀H₆₆Br₂N₂O₂. Вычислено, %: Br 24,71.

1,8-Бис(*N*-бензил-*N,N*-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана дибромид (4) получен с выходом 81% аналогично соединению **2**, бесцветные кристаллы, т.пл. 186 - 188 °C (с разл.). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, (CD₃)₂SO, σ, м.д.): 3.36 (с, 12H, N⁺Me₂), 3,52 – 3,60 (м, 4H, N⁺CH₂CH₂O), 3,68 (с, 4H, OCH₂CH₂O), 3,92 – 4,00 (м, 4H, N⁺CH₂CH₂O), 4,646 (с, 4H, PhCH₂), 7,52- 7,61 (м, 5H, Ph). Найдено, %: Br 29,01. C₂₄H₃₈Br₂N₂O₂. Вычислено, %: Br 29,25.

1,8-Бис(*N*-амино-*N,N*-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана дибромид (5). Раствор 1,33 г (4,825 ммоль) 1,8-дибром-3,6-диоксаоктана и 1.16 г (19,30 ммоль) 1,1-диметилгидразина в 5 мл абс. Ацетонитрила выдерживали в запаянной ампуле при 20 – 22°C в течении 18 суток, затем ампулу вскрыли, отфильтровали

образовавшийся осадок, промыли 5 мл абс. ацетонитрила, сушили при 5 мм рт. ст. и 22°C 5 ч. Получено 1,60 г (84 %) дибромида 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана **5**, бесцветные кристаллы, т.пл. 160 – 162°C. Масс-спектр (ФАВ, m/z(I_{отн.} в %): 317 [M²⁺+Br⁻]⁺ (95), 315 [M²⁺+Br⁻]⁺ (100), 236 (19), 222 (52). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, (CD₃)₂SO, σ, м.д.): 3,369 (с, 12H, N⁺Me₂), 3,663 (с, 4H, OCH₂CH₂O), 3,72 – 3,82 (м, 4H, OCH₂CH₂N⁺), 3,90 – 3,98 (м, 4H, OCH₂CH₂N⁺), 6,22 (с, 4H, NH₂). Найдено, %: Br 39,98. C₁₀H₂₈Br₂N₄O₂. Вычислено, %: Br 40,34.

Список литературы: 1. Штамбург В.Г., Скобелев О.Л., Гринев В.М., Дмитренко А.А. Пleshкова А.П., Притыкин Л.М. Синтез и использование α,ω-бис(N,N-диалкиламино)олигооксаалканов и их аналогов как катализаторов фазового переноса для получения триалкилортоформиатов в гетерогенных системах. // Журн. Орган. Хим. -1995. – т.31, № 3. – С.660 – 664. 2. Притыкин Л.М., Штамбург В.Г. Дмитренко А.А., Гринев В.М., Скобелев О.Л. Получение триалкилортоформиатов из хлороформа и спиртов в условиях меж фазного катализа. // Доп. НАН України. – 1995. - № 7. – С. 114 – 117. 3. Штамбург В.Г., Скобелев О.Л., Козак И.Ю., Гринев В.М., Дмитренко А.А., Омельницький В.Л. Способ получения триэтилортоформиата. // Авт. св. СССР № 1781203 (1990). Оpubл. в Б.И. -1992. - № 46. 4. Alvarez-Bailla J., Vaquero J.J., Navio J.L.G., Cabello J.F., Sankes C., Fau de Casa-Juane M., Dorrego F., Santos L. 1,5-Bis(N-benzyl-N,N-diethylammonium)diethylether dichloride (BBDE Cl). A novel bis-ammonium salt as phase transfer catalyst. // Tetrahedron. – 1990. – V. 46, N 3. – P. 967 – 978.

Поступила в редколлегию 05.04.2012

УДК 667

С.О.ПЕТРОВ, викладач-стажист, НТУ «ХПІ», Харків,
В.Б.ДИСТАНОВ, канд. хім. наук, доцент, НТУ «ХПІ», Харків,
А.Г.БЄЛОБРОВ, канд. техн. наук, професор, НТУ «ХПІ», Харків

ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ СИНТЕЗУ ПОХІДНИХ ОКСАЗОЛОНІВ

У статті надані дані дослідження впливу температурного режиму та часу перебігу реакції на вихід похідних оксазол-5-онів, що можуть бути застосовані в якості флуоресцентних барвників для поліефірних матеріалів. Встановлено залежність виходу кінцевого продукту від температури та часу реакції. Розраховано рівняння, яке описує залежність виходу біс-2-феніл-10-[(Е)-2-фенілетеніл]-9Н-оксазоло[5,4-*b*][1,5]-бен-зодіазепіну від температурного режиму та часу перебігу реакції.

В статье представлены данные исследования влияния температурного режима и времени протекания реакции на выход производных оксазол-5-онов, которые могут быть применены в качестве флуоресцентных красителей для полиэфирных материалов. Установлена зависимость выхода конечного продукта от температуры и времени реакции. Рассчитано уравнение, описывающее зависимость выхода от температурного режима и времени протекания реакции.

The article provided data investigation of temperature and time course of the reaction to yield derivatives of oxazole-5-ones that can be used as fluorescent dyes for polyester materials. The dependence of the output of the final product of temperature and reaction time. Calculated equation describing the dependence of output of temperature and time course of the reaction.