

УДК 547.464.7

А.Ш. Сунагатуллина, Р.Н. Шахмаев, В.В. Зорин

СИНТЕЗ *ТРАНС*- И *ЦИС*-ЭТИЛ-5-ХЛОРОПЕНТ-4-ЕНОАТОВ

(Уфимский государственный нефтяной технический университет)
e-mail: biochem@rusoil.net

На основе промышленно доступного 1,3-дихлорпропена получены стереохимически чистые транс- и цис- диэтил(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)пропандиоаты [1] и изучена возможность их декарбоксилирования. Установлено, что транс- и цис- диэтил(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)пропандиоаты при 180 °С в присутствии LiCl и H₂O в ДМСО образуют соответствующие транс- и цис- этил-5-хлоропент-4-еноаты с полным сохранением конфигурации заместителей при двойной связи.

Ключевые слова: 1,3-дихлорпропен, диэтил(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)пропандиоат, этил-5-хлоропент-4-еноат, декарбоксилирование, винилхлориды

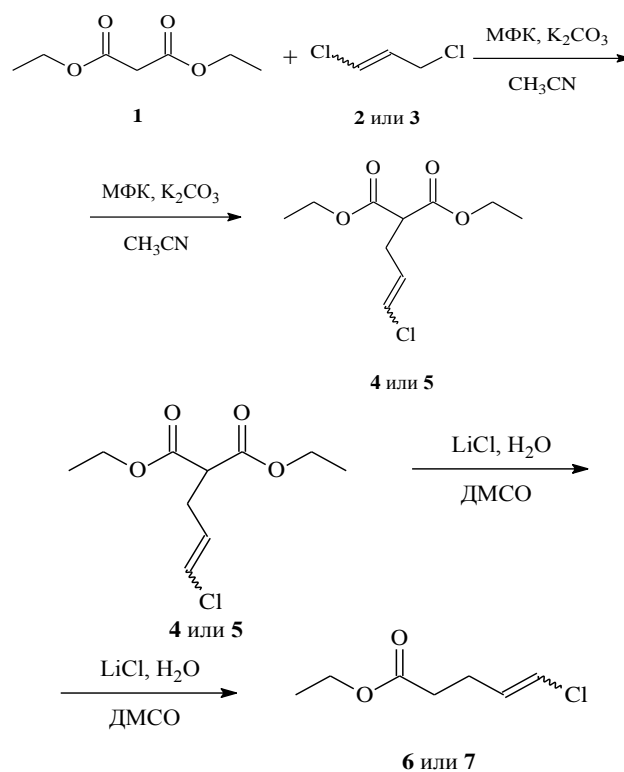
Одним из наиболее эффективных методов создания углерод-углеродной связи являются различные реакции кросс-сочетания на основе винилгалогенидов, протекающие с сохранением конфигурации двойной связи (реакции Негиши, Соногашира, Сузуки, Стилле, Хека) [2-8]. В связи с этим, получение хлорвинильных производных малонового эфира представляет значительный интерес для создания интермедиатов, используемых в синтезе биологически активных веществ [9,10], в частности, этил-5-хлоропент-4-еноатов, являющихся ценными промежуточными продуктами в синтезе ряда феромонов насекомых [11, 12].

Нами исследована возможность получения (*E*)- и (*Z*)-этил-5-хлоропент-4-еноатов (**6** и **7**) путем декарбоксилирования *транс*- и *цис*-диэтил(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)пропандиоатов (**4** и **5**) с использованием методики Крапчо [13], которая широко применяется в синтезе различных природных соединений [9,14].

Синтез исходных *транс*- и *цис*-диэтил(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)пропандиоатов (**4** и **5**) осуществляли взаимодействием промышленно доступных (*E*)- и (*Z*)-1,3-дихлорпропенов (**2** и **3**) с малоновым эфиром (**1**) в условиях межфазного катализа в присутствии K₂CO₃ по использованной нами ранее методике [1]. Продукты **4** и **5** были получены с выходами 69 и 65% соответственно.

В результате декарбоксилирования *транс*- и *цис*-диэтил(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)пропандиоатов (**4** и **5**) при 180°C в присутствии LiCl и H₂O в ДМСО образуются соответствующие изомерные стереохи-

мически чистые этил-5-хлоропент-4-еноаты (**6** и **7**) с выходами 60 и 63% соответственно.



Стереохимическая индивидуальность и конфигурация заместителей при двойной связи полученных соединений была подтверждена ГЖХ-анализом на капиллярной колонке, данными ЯМР-спектроскопии, хроматомасс-спектрометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны в тонком слое на ИК Фурье-спектрофотометре IRPrestige-21 SHIMADZU. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны в CDCl_3 на приборе Bruker AM-300 (рабочая частота 300 и 75.47 МГц соответственно), внутренний стандарт – ТМС. Хроматографический и масс-спектральный анализ проводили на хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010S SHIMADZU (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33 – 500 Да). Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30 м×0.25 мм×0.25 мкм), температура испарителя 280°C, температура ионизационной камеры 200°C. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 280°C со скоростью 10°C/мин, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин).

Диэтил[(2E)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]пропандиоат (4). В колбу на 100 мл вносили 10.00 г (0.062 моль) малонового эфира, 8.31 г (0.075 моль) (E)-1,3-дихлорпропена, 0.33 г (1.25 ммоль) 18-краун-6, 15.27 г (0.11 моль) K_2CO_3 и 25 мл ацетонитрила. Перемешивали при кипении с обратным холодильником в течение 4 ч. Затем приливали 50 мл воды и 50 мл гексана, органический слой отделяли, а водный экстрагировали гексаном (2×50 мл). Объединенные органические слои промывали водой и сушили Na_2SO_4 . Выделяли из смеси при помощи вакуумной перегонки. Выход 10.08 г (69%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2982, 2938, 2907, 1748, 1732, 1699, 1634, 1464, 1445, 1393, 1369, 1337, 1281, 1221, 1153, 1096, 1032, 978, 937. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.27 т (6H, 2CH_3 , J 7.0 Гц), 2.63 т (2H, C^1H_2 , J 7.3 Гц), 3.40 т (1H, CH, J 7.3 Гц), 4.21 к (4H, $2\text{CH}_2\text{O}$, J 7.0 Гц), 5.88 д (1H, $=\text{C}^2\text{H}$, $J_{\text{транс}}$ 13.2 Гц), 6.09 д (1H, $=\text{C}^3\text{H}$, $J_{\text{транс}}$ 13.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 13.89 (2CH_3), 29.84 (C^1), 51.15 (CH), 61.44 ($2\text{CH}_2\text{O}$), 120.04 (C^3), 129.06 (C^2), 168.25 ($2\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 199(17), 161(13), 160(16), 143(18), 133(14), 125(100), 115(15), 97(88), 81(19), 77(11), 75(29), 69(11), 55(12), 53(24), 51(12).

Диэтил[(2Z)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]пропандиоат (5). Получали из (Z)-1,3-дихлорпропена аналогично продукту (4). Выход 9.52 г (65%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2984, 2938, 2911, 1749, 1734, 1701, 1632, 1447, 1370, 1271, 1242, 1155, 1043, 1029, 858. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.28 т (6H, 2CH_3 , J 7.3 Гц), 2.82 т (2H, C^1H_2 , J 7.6 Гц), 3.46 т (1H, CH, J 7.6 Гц), 4.22 к (4H, $2\text{CH}_2\text{O}$, J 7.3 Гц), 5.82 к (1H, $=\text{C}^2\text{H}$, $J_{\text{цис}}$ 7.3 Гц), 6.13 д (1H, $=\text{C}^3\text{H}$, $J_{\text{цис}}$ 7.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 13.87 (2CH_3), 26.11 (C^1), 50.55 (CH), 61.39 ($2\text{CH}_2\text{O}$), 120.59 (C^3), 127.09 (C^2), 168.46 ($2\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 199(20), 189(16), 161(10), 160(18), 133(17), 125(100),

115(15), 97(84), 89(21), 75(17), 69(10), 55(12), 53(26), 51(12).

Этил-(4E)-5-хлоропент-4-еноат (6). В колбу на 50 мл вносили 10.08 г (0.0429 моль) диэтил[(2E)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]пропандиоата, 1.54 г (0.0858 моль) H_2O , 1.82 г (0.0429 моль) LiCl и 12 мл ДМСО. Перемешивали при кипении с обратным холодильником в течение 25 ч. Затем приливали 30 мл воды и 30 мл гексана, органический слой отделяли, а водный экстрагировали гексаном (2×30 мл). Объединенные органические слои промывали водой и сушили Na_2SO_4 . Выход 4.19 г (60%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2982, 2932, 1732, 1634, 1445, 1373, 1350, 1300, 1240, 1192, 1161, 1096, 1036, 935, 856. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.26 т (3H, CH_3 , J 7.0 Гц), 2.34-2.44 м (4H, C^2H_2 , C^3H_2), 4.11 к (2H, CH_2O , J 7.1 Гц), 5.86-5.95 м (1H, $=\text{C}^4\text{H}$), 6.03 д (1H, $=\text{C}^5\text{H}$, $J_{\text{транс}}$ 13.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 14.04 (CH_3), 26.07 (C^3), 33.34 (C^2), 60.39 (CH_2O), 118.30 (C^5), 131.67 (C^4), 172.27 (C^1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 127(86), 117 (27), 99(100), 91(24), 89(40), 88(31), 75(27), 53(46), 43(15).

Этил-(4Z)-5-хлоропент-4-еноат (7). Получали из (диэтил[(2Z)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]пропандиоата аналогично вышеописанному продукту (6). Выход 4.16 г (63%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2984, 2940, 1730, 1630, 1447, 1373, 1352, 1333, 1304, 1258, 1211, 1184, 1161, 1057, 1032, 914. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.26 т (3H, CH_3 , J 7.0 Гц), 2.42 т (2H, C^2H_2 , J 7.3 Гц), 2.54 к (2H, C^3H_2 , J 7.3 Гц), 4.14 к (2H, CH_2O , J 7.0 Гц), 5.80 к (1H, $=\text{C}^4\text{H}$, $J_{\text{цис}}$ 7.0 Гц), 6.07 д (1H, $=\text{C}^5\text{H}$, $J_{\text{цис}}$ 7.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 14.08 (CH_3), 22.42 (C^3), 32.77 (C^2), 60.42 (CH_2O), 119.27 (C^5), 129.60 (C^4), 172.59 (C^1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 127(67), 117(27), 99(91), 91(25), 89(47), 88(33), 75(20), 54(20), 53(100), 51(24), 43(32), 42(21).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // Башк. хим. журн. 2012. Т. 19. № 2. С. 5-7; Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. // Bashk. Khim. Zhurn. 2012. V. 19. N 2. P. 5-7 (in Russian).
2. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. / Ed. E. Negishi. N.- Y.: Wiley interscience. 2002. 3424 p.
3. De Meijere A., Diederich F. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. N.-Y.: Wiley-VCH. 2004. 916 p.
4. Tsuji J. Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Chemistry. Chichester: Wiley. 1995. 549 p.
5. Ишбаева А.У., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 136-137; Ishbaeva A.U., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 136-137 (in Russian).
6. Ишбаева А.У., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 2. С. 183-184;

- Ishbaeva A.U., Shakhmaev R.N., Zorin V.V. // Zhurn. Organich. Khimii. 2010. V. 46. N 2. P. 183-184 (in Russian).
7. Ишбаева А.У., Шахмаев Р.Н., Спирихин Л.В., Зорин В.В. // Башк. хим. журн. 2009. Т. 16. № 1. С. 30-31; Ishbaeva A.U., Shakhmaev R.N., Spirikhin L.V., Zorin V.V. // Bashk. Khim. Zhurn. 2009. V. 16. N 1. P. 30-31 (in Russian).
8. Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Зорин В.В. // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 97-99; Shakhmaev R.N., Ishbaeva A.U., Zorin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 10. P. 97-99 (in Russian).
9. Stritzke K., Schulz S., Laatsch H., Helmke E., Beil W. // J. Nat. Prod. 2004. V. 67. P. 395-401.
10. Mori N., Matsumura Y., Morizawa Y., Kaminuma T., Aoki Y. US Patent. US7232925 (B2). 2007.
11. Melikyan G.G., Aslanyan G.K., Atanesyan K.A., Mkrtchyan D.A., Badanyan S.O. // Chem. Nat. Comp. 1990. V. 26. P. 83-85.
12. Millar J.G., Rice R.E. // J. Econ. Entomol. 1992. V. 85. P. 1709-1716.
13. Krapcho A.P., Glynn G.A., Grenon B.J. // Tetrahedron Lett. 1967. V. 8. P. 215-217.
14. Krapcho A.P., Weimaster J.F., Eldridge J.M. Jahngen E.G.E., Lovey A.J., Stephens W.P. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. № 1. P. 138-147.

Кафедра биохимии и технологии микробиологических производств

УДК 666.714:546.881.5-38

Г.П. Козловская, Е.В. Козловский, В.В. Макаров, Н.Л. Овчинников

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ В ГЛИНИСТОМ СЫРЬЕ И КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЯХ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: gp-koz@yandex.ru, viktor.makarov@newmail.ru

Предлагаемый метод позволяет достаточно точно определить содержание ванадия в глинистом сырье и керамических образцах, в том числе и растворимых соединений ванадия, тем самым прогнозировать появление желто-зеленых налетов на поверхности керамических изделий.

Ключевые слова: глинистое сырье, керамические изделия, соединения ванадия, желто-зеленые налеты, рентгенофлуоресцентный анализ

ВВЕДЕНИЕ

На фасадах жилых и промышленных зданий, облицованных керамическими изделиями, могут появляться солевые белые налеты. На поверхности таких изделий встречаются и выцветы желто-зеленого цвета, что объясняется наличием в глине соединений пятивалентного ванадия [1].

Химический анализ глинистого сырья по ГОСТ 2642-86 и ГОСТ 19609-89 предусматривает определение оксидов кремния, алюминия, железа, титана, щелочных и щелочноземельных, по содержанию которых оценивают наиболее важные технологические параметры и свойства готовых изделий, тогда как в отношении оксидов ванадия, содержащихся в глинистом сырье, сведения в указанной нормативно-технической документации отсутствуют.

Вместе с тем, при изучении природы и условий образования желто-зеленых налетов на по-

верхности керамических изделий необходим простой и универсальный метод определения соединений ванадия в глинистом сырье и керамических изделиях.

Для количественного определения соединений ванадия, способных отлагаться на поверхности керамических изделий, использовали рентгенофлуоресцентный анализ, который благодаря простоте, точности, отсутствию сложной пробоподготовки широко используется в научных и промышленных лабораториях. Он основан на обработке спектра, полученного путем воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением. При этом могут анализироваться различные элементы – от бериллия до урана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре «СПАРК-1-2М» (Россия). Для количественного определения вана-