

УДК 547.31/39 + 546.271

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТОУКСУСНОГО И МАЛОНОВОГО ЭФИРОВ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА И ИХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

А.С. Празян

*Научный центр экспертизы лекарств и медицинских технологий им. академика
Э. Габриеляна*

Осуществлено алкилирование этилового эфира ацетоуксусной (АУЭ) и диэтилового эфира малоновой кислот (ДЭМК) бензилхлоридом (БХ) в водно-щелочной среде в присутствии катализатора межфазного переноса. Показано, что в этой системе образуется продукт монобензилирования. В тех же условиях межфазного катализа осуществлено взаимодействие АУЭ с акриламидом (конденсация Михаэля) в системе "жидкость-жидкость". Исследована хелатообразующая способность полученных аддуктов. Изучено взаимодействие с хлоридами кобальта и железа. Обнаружена способность полученных соединений к комплексообразованию с тяжелыми металлами.

Ключевые слова: ацетоуксусный эфир, диэтилмалоновый эфир, межфазный катализ, алкилирование, бензилхлорид, хелатообразующая способность.

Введение. Ранее было показано, что в присутствии четвертичных аммониевых солей (ЧАС) ацетоуксусный эфир алкилируется 1,3-дихлор-2-бутеном (ДХБ) в водно-щелочной среде [1]. Также установлено, что акриламид конденсируется с АУЭ в межфазнокаталитической (МФК) системе "твердая фаза-жидкость" [2].

Настоящая работа посвящена исследованиям по реакциям АУЭ и ДЭМК с применением насыщенного водного раствора гидроксида калия (40% водный раствор) и в присутствии ЧАС. Также исследована хелатообразующая способность полученных соединений.

Экспериментальная часть

1. Бензилирование ацетоуксусного и малонового эфиров. Опыты проводились при мольном соотношении АУЭ (или малонового эфира), БХ, щелочи и ЧАС 1:1,2:2:0,1. Смесь АУЭ (или малонового эфира), БХ, триэтилбензил аммония хлорида (ТЭБАХ) интенсивно перемешивали в колбе на кипящей водяной бане, водный раствор щелочи прикапывали в течение

20 минут (по возможности равномерно), нагревание продолжали еще 10 минут, реакционную смесь экстрагировали эфиром, эфирный экстракт сушили, эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Получен 2-бензил-ацетоуксусный эфир с выходом 75%, температура кипения $T_{\text{кип}} = 120...125^{\circ}\text{C} / 2 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4932$ [3].

Аналогичным образом осуществлялось бензилирование диэтилмалонового эфира. Получен диэтиловый эфир бензилмалоновой кислоты с выходом 80%, $T_{\text{кип}} = 295...298^{\circ}\text{C} / 680 \text{ мм}$, $160...165^{\circ}\text{C} / 10 \text{ мм}$ [3].

2. Взаимодействие ацетоуксусного эфира с акриламидом (конденсация Михаэля). В колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, на водяной бане ($20...30^{\circ}\text{C}$) в течение 20 минут перемешивали раствор 7,482 г (0,0576 моль) ацетоуксусного эфира, 4,8 мл (0,048 моль) 10N водного раствора КОН и 0,5 г (0,0024 моль) триэтилбензил аммония хлорида. В течение 20 минут равномерно прикапывали 3,405 г (0,048 моль) водного раствора акриламида (3,405 г акриламида в 25 мл воды).

Реакционную смесь перемешивали в течение двух часов. Полученную смесь экстрагировали бензолом, бензольный экстракт высушивали над MgSO_4 , добавляли бензольный экстракт, полученный вследствие подкисления (5,9 мл 30% раствора HCl) и дальнейшей экстракции водной фазы. Бензол отгоняли при нормальных условиях 30 мм ртутного столба.

За ходом реакции следили по данным тонкослойной хроматографии (пластины "Silufol UV-254"), смесь растворителей: бензол-этанол в соотношении 2:1, проявление на парах йода $R_f=0,82$.

Получено вязкое красноватое вещество 1-ацетил, 1-карбэтокси, 3-карбамоилпропан.

Найдено, %: С 53,43; Н 7,81; N 7,12.

Вычислено, %: С 53,73; Н 7,46; N 6,96.

ИК- спектры сняты на спектрокопе "UR-20".

ИК спектр ($\lambda \text{ см}^{-1}$): 1080, 1140, 1190 (C-O-C), 1600, 1690 (CONH_2), 1680 (COOC_2H_5), 1720 (COCH_3), 3080, 3400-3500 (N-H).

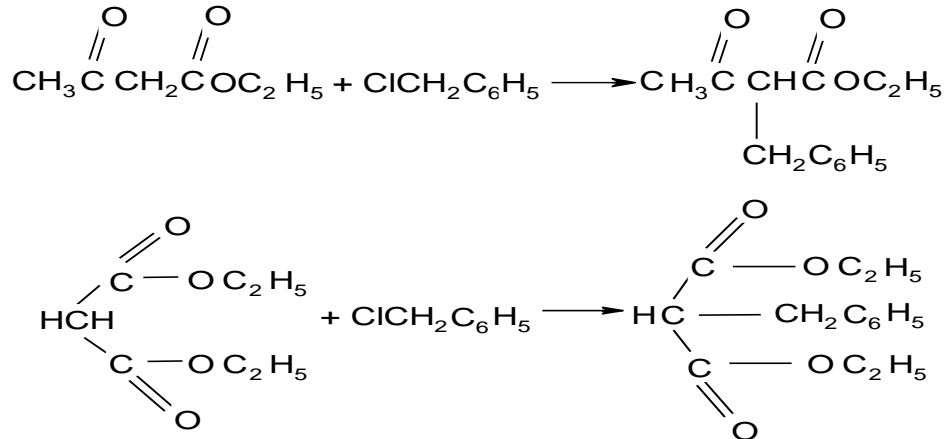
3. Исследование хелатообразующей способности производных АУЭ

Экстракция ионов кобальта. В делительной воронке помещали 0,01 М 10 мл бензольного раствора 1-ацетил-1-карбэтокси, 3-карбамоилпропана и водного раствора 0,001 М 1 мл $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1М 5 мл KNO_3 , 4 мл H_2O . Смесь перемешивали в течение 30 минут, далее реакционная смесь отстаивалась 15 минут. Вследствие перемешивания имело место изменение цвета водного раствора от темно-розового к светло-розовому.

Выделенный водный слой обрабатывали роданидом аммония и раствором амилового спирта с эфиром. Водный слой последнего окрашивался в синий цвет. Полученный цвет сравнивали с цветом начального раствора (водного раствора 0,001 M 1 мл $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 9 мл H_2O), который аналогичным образом обрабатывали роданидом аммония и раствором амилового спирта с эфиром.

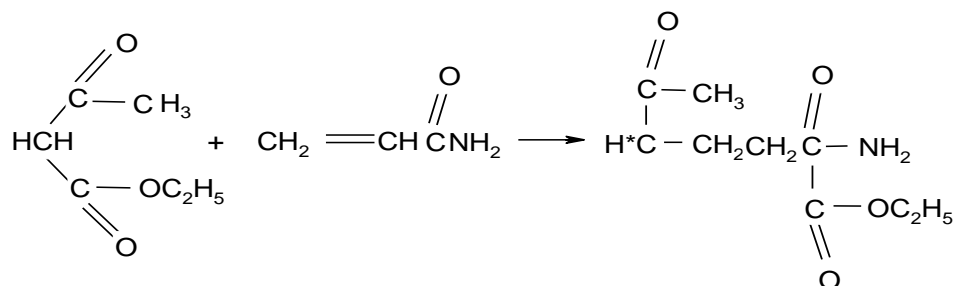
Экстракция ионов железа. В делительной воронке помещали 0,01 M 10 мл бензольного раствора 1-ацетил-1-карбэтокси, 3-карбамоилпропана и водного раствора 0,001 M 1 мл FeCl_3 , 1M 5 мл KNO_3 , 4 мл H_2O . Смесь перемешивали в течение 30 минут, далее реакционная смесь отстаивалась 15 минут. Вследствие перемешивания имело место изменение цвета водного раствора от светло-желтого к светло-сиреневому. Выделенный водный слой обрабатывали роданидом аммония и раствором амилового спирта с эфиром. Водный слой последнего окрашивался в кроваво-красный цвет. Полученный цвет сравнивали с цветом начального раствора (водного раствора 0,001 M 1 мл FeCl_3 и 9 мл H_2O), который аналогичным образом обрабатывали роданидом аммония и раствором амилового спирта с эфиром.

Обсуждение результатов. Алкилирование органических кислот осуществлено хлористым бензилом. Показано, что в вышеуказанной системе образуется продукт монобензилирования. Необходимо отметить, что ранее при алкилировании АУЭ в присутствии ненасыщенного водного раствора щелочи образуется смесь продуктов моно- и диалкилирования с высоким общим выходом [1]:



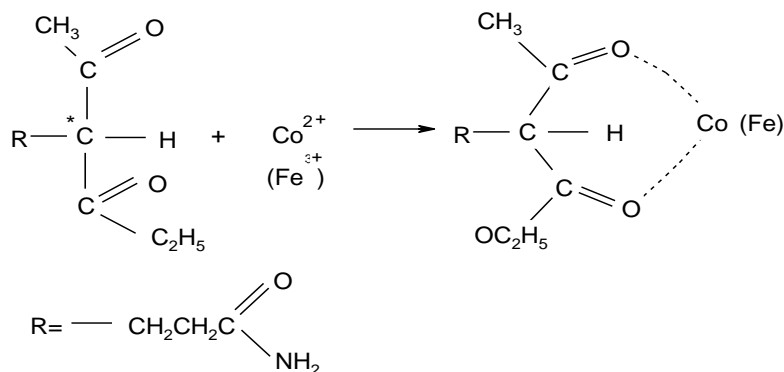
Осуществлено также взаимодействие акрилаида с ацетоуксусным эфиром в вышеописанной системе. Ранее было показано, что в МФК системе “твердая фаза-жидкость” (в качестве твердой фазы - поташ, а в качестве жидкости –

бензол) акриламид входит в конденсацию Михаэля с образованием принципиально новой производной АУЭ с 2 пропион амидной группой:



Оказалось, что в изучаемой системе реакция проходит с высоким выходом. Побочные продукты полимеризации акриламида или превращений ацетоуксусного эфира получаются с незначительным выходом, что нами не рассматривается.

Далее исследована хелатообразующая способность полученных соединений [4]. Изучены взаимодействия с хлоридами кобальта и железа. Во всех случаях образуются металлокомплексы с высоким выходом:



Полученные соединения отличаются интенсивным цветом, который меняется в зависимости от концентрации органического раствора производного АУЭ.

Выводы

1. Осуществлено алкилирование этилового эфира ацетоуксусной и диэтилового эфира малоновой кислот бензилхлоридом в водно-щелочной среде в условиях межфазного катализа.
2. Осуществлено также взаимодействие акриламида с ацетоуксусным эфиром в вышеописанной системе.

3. Обнаружена способность полученных соединений к комплексообразованию с тяжелыми металлами.

Литература

1. **Акопян А.А.** Применение межфазного катализа в процессах алкилирования акриловой кислоты и ее производных: Дис. ... канд. техн. наук. – Ереван, 2003. - 132 с.
2. **Паравян С.Л., Торосян Г.О., Бабаян А.Т.** Алкилирование в водно-щелочной среде в присутствии четвертичных аммониевых солей // Арм. хим. ж. – 1979. - Т. 33, N 11- С. 927-930.
3. **Геворкян А.А., Казарян П.М., Авакян С.В., Меликян А.С.** Способ получения эфиров ацетоуксусной или малоновой кислоты // РХЖ.- 1980. - С. 121-125.
4. **Алексеев В.Н.** Качественный анализ. – М.: Химия, 1972. - 258 с.

*Поступила в редакцию 02.04.2015.
Принята к опубликованию 27.08.2015.*

ԱՅԵՏԱՔԱՏԱԽԱԹՎԱԿԱՆ ԵՎ ՄԱՆՈՆԱԹՎԱԿԱՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ԱՇԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա.Ա. Պռազյան

Իրականացվել է ացետաքսացախաթթվական էթիլէթերի և մալոնաթթվական դիէթիլ էթերի ակտիվումը բենզիլ քլորիդով ջրահիմնային միջավայրում միջֆազային փոխանցման կատալիզատորների առկայությամբ: Ցույց է տրված, որ այդ համակարգում առաջանում է մոնոբենզիլացված արգասիք: Միջֆազային կատալիզի պայմաններում իրականացվել է նաև ացետաքսացախաթթվական էթիլէթերի փոխազդեցությունը ակրիլամիդի հետ (Միխայելի կոնդենսում) հեղուկ-հեղուկ համակարգում: Ուսումնասիրվել են առաջացած արգասիքների կոմպլեքսագոյացման հատկությունները: Հետազոտվել է կոբալտի և երկաթի քլորիդների փոխազդեցությունը: Հայտնաբերվել են առաջացող միացությունների կոմպլեքսագոյացնող հատկությունները ծանր մետաղների հետ:

Առանցքային բառեր. ացետաքսացախաթթվական էթիլէթեր, մալոնաթթվական դիէթիլէթեր, միջֆազային կատալիզ, ակտիվում, բենզիլքլորիդ, կոմպլեքսագոյացման հատկություններ:

SYNTHESIS OF DERIVATIVE ACETOACETIC AND MALONIC ESTERS AT INTERPHASE CATALYSIS AND THEIR CHELATING ABILITY

A.S. Prazyan

Alkylation of acetoactic ethyl ester and malonic diethyl ester with benzyl chloride in aqueous alkaline medium in the presence of an interphase transfer catalyst is carried out. It was shown that in this system a product of monobenylation is formed.. Under the same conditions of interphase catalysis, the interaction of acrylamide with acetoactic ethyl ester (Michael condensation) in the "liquid-liquid" system is carried out. The chelating ability of the obtained adducts is studied. The interaction of cobalt and iron chlorides is studied. The capacity of the obtained compounds to form complexes with heavy metals is revealed.

Keywords: acetoactic ethyl ester, malonic diethyl ester, interphase catalysis, alkylation, benzyl chloride, chelating ability.