

СИНТЕЗ ОДНО- И ТРЕХАТОМНЫХ СПИРТОВ ЦИКЛОДОДЕКАНОВОГО РЯДА

М.Ф.Аббасов, Э.Т.Сулейманова, Н.А.Джафарова

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева Национальной АН Азербайджана

Исследована реакция свободнорадикального присоединения алифатических предельных спиртов C_1 - C_4 к циклододецену и циклододекатриену в присутствии органических пероксидов. Установлено, что выходы одно- и трехатомных спиртов зависят от структуры исходного циклоолефина и предельного спирта, а также от природы инициатора.

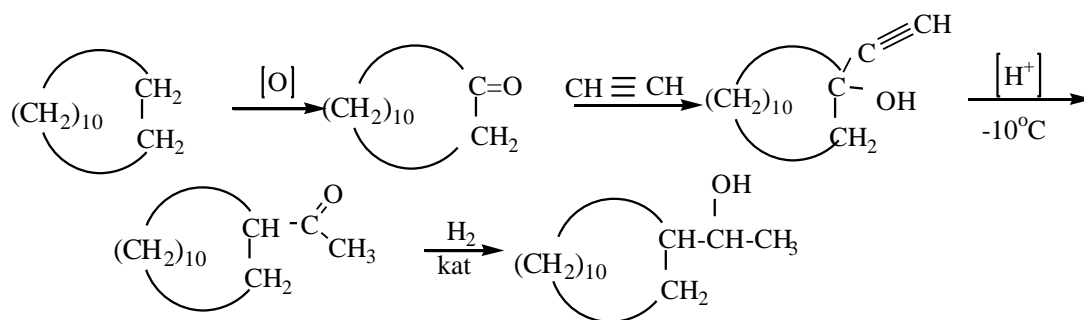
Алициклические многоатомные спирты являются ценными и перспективными продуктами нефтехимического и органического синтеза. В частности, алициклические гликоли и их эфиры находят применение в фармакологии и парфюмерно-косметической промышленности в качестве высокоэффективных антиоксидантов и стабилизаторов, ароматизирующих, душистых, биологически активных веществ.

Среди них особое место занимают одно- и трехатомные спирты, которые не уступают таким ценным душистым веществам как нитромуксус, а также производным тетралина, поэтому они могут заменить такие трудносинтезируемые, ограниченно встречающиеся в природе

соединения как муксон, циклопентадеканон, циклогексадеканон и другие подобные им муксусные макроциклы [1].

В литературе описаны различные методы получения спиртов циклододеканового ряда [1-8].

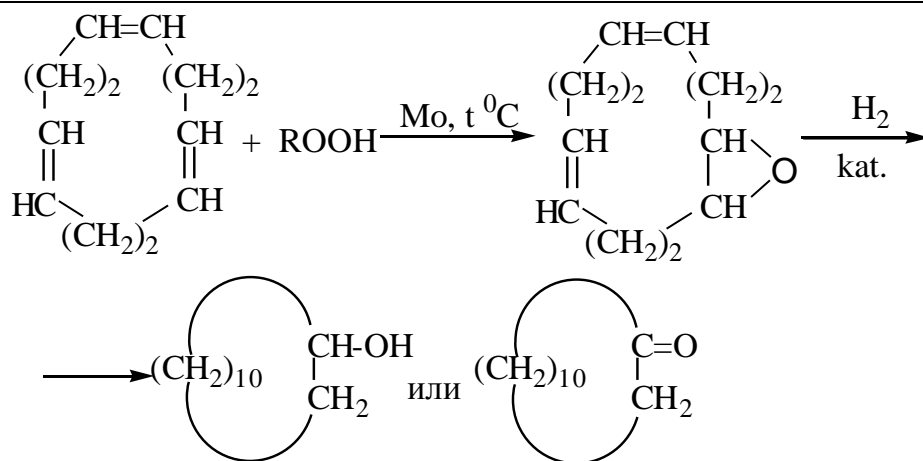
Синтезированный зарубежом 1-циклододецилэтанол-1 получается гидрированием 1-ацетил-1(2)-циклододецена в присутствии катализаторов - боргидрид натрия и никеля Ренея [1]. Исходный 1-ацетил-1(2)-циклододецен синтезируется перегруппировкой Рупе из 1-этинил-1-циклододекан-1-ола при -10°C взаимодействием циклододеканона с ацетиленом. Этот сложный путь получения 1-циклододецилэтанола-1 из циклододекана можно представить следующей схемой:



где кат: NaBH_4 , Ni-Rенея , $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$

Альтернативным методом получения спиртов циклододеканового ряда может служить каталитическое эпосидирование циклододекатриена-1,5,9 органи-

ческими гидропероксидами [2] с последующим превращением 1,2-эпосициклододекадиена-5,9 в циклододеканол или циклододеканон [3] по схеме:



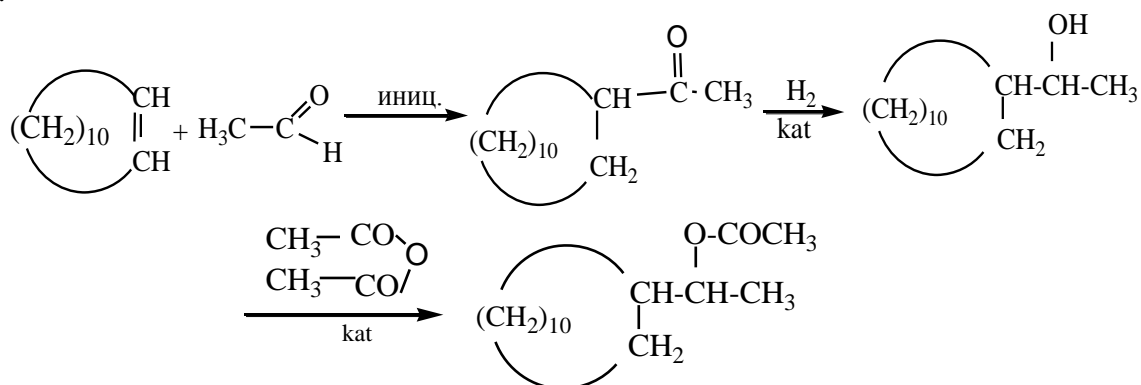
В последние годы разработан процесс получения кислородсодержащих продуктов циклодеканового ряда:

- свободнорадикальным присоединением циклододецена и циклододекатриена с низкомолекулярными насыщенными

альдегидами и кетонами в присутствии органических пероксидов;

- гидрированием кетонв циклодеканового ряда в соответствующие одно- и трехатомные спирты;

- этерификацией спиртов циклодеканового ряда



Как видно, вышеизложенные способы, в основном завершаются получением одноатомных спиртов циклодеканового ряда и обладают некоторыми недостатками, что делает продукт дорогим и усложняет технологическое осуществление процесса.

Однако с ростом потребности в парфюмерной продукции, а также в ароматизаторах для пищевой, табачной, фармацевтической и других отраслей народного хозяйства возрастают потребности в новых синтетических душистых веществах, полученных на базе доступного сырья [9-13], чему в последние годы способствует освоение производства получения циклододецена (ЦД) [8] и промышленное производство циклододекатриена-1,5,9 (ЦДТ) из многотонажного нефтехимического сырья - бутадиена, позволяющая создать промышленную

сырьевую базу для получения ценных химических продуктов.

В связи с этим представлялось целесообразным разработать методы синтеза соединений с различными функциональными группами циклодеканового ряда на основе циклододецена и циклододекатриена.

Учитывая вышесказанное, было предпринято исследование реакции свободнорадикального присоединения алифатических предельных спиртов к циклододецену и циклододекатриену в присутствии органических пероксидов с целью получения одно- и трехатомных спиртов одностадийным способом.

Введение в циклододекатриеновый цикл сразу трех гидроксильных групп удалось методом гидроалюминирования циклоолефина [9,10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

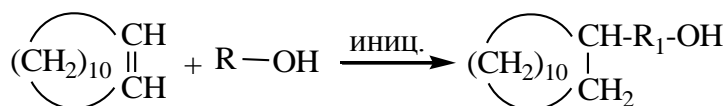
Исходное сырье циклододецен получен на проточной установке [8] дегидратацией циклододеканола с использованием в качестве катализатора природного цеолита при температуре 320°C и объемной скорости 0,5 ч⁻¹, составом цис- : транс-изомеров (30:70).

Циклододекатриен синтезирован путем тримеризации бугадиена-1,3 [9,12,13,14].

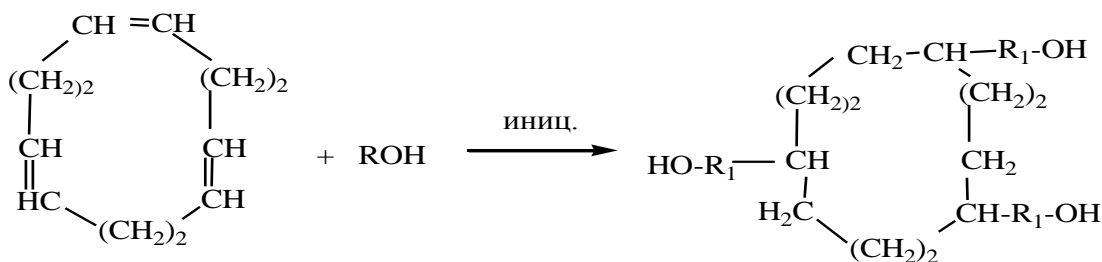
Полученные олефины подвергались повторной ректификации. В работе использовали циклододекатриен-1,5,9 чистотой 99.5%. Чистота олефинов и синтезированных продуктов определялась на хроматографе «Цвет-100» по теплопроводности при температуре 110-170°C, газ носитель гелий 10-18 мл/мин., длина колонки 2000x0,3 мм с применением в качестве неподвижной фазы полиэтиленгликольсукцината, нанесенного в количестве 5-10 мас.% на носитель хромосорб W (60/80).

Структура полученных спиртов доказана ИК, ПМР-спектроскопией на приборах UR-20 (между двумя пластинками из NaCl в области 700-4000 см⁻¹) и «Bruker-WM-250» с рабочей частотой для водорода 250,13 МГц в растворе CDCl₃ с ГМДС в качестве внутреннего стандарта.

В результате исследования реакции свободнорадикального присоединения алифатических предельных спиртов C₁-C₄ к циклододецену и циклододекатриену в присутствии промышленных пероксидных катализаторов - пероксида третбутила и третбутилпербензоата, получены одно- и трехатомные спирты циклододеканового ряда с гидроксильной группой в боковой цепи. Реакция была проведена в следующих условиях: мольное соотношение алифатического спирта : олефина и инициатора 25-30 : 1 : 0,45, соответственно, температура 150-160°C, продолжительность опыта 4-5 часов. Реакция протекает по схеме:



Или,



где R= CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇; R₁= CH₂, =CH-CH₃, C(CH₃)₂.

Реакции с первичными и вторичными алифатическими спиртами приводят к образованию, соответственно вторичных

и третичных циклических спиртов. Результаты опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты опытов по инициированному присоединению алифатических спиртов C₁-C₄ к циклододецену (ЦД) и циклододекатриену-1,5,9 (ЦДТ) в присутствии трет. бутилпероксида

Наименование исходного спирта	Структурная формула и выход одно- и трехатомных спиртов, мас.% на исходный			
	ЦД		ЦДТ	
Метанол	C ₁₂ H ₂₃ CH ₂ OH	19.9	C ₁₂ H ₂₁ [CH ₂ OH] ₃	11.1
Этанол	C ₁₂ H ₂₃ CH(OH)CH ₃	35.6	C ₁₂ H ₂₁ [CH(OH)CH ₃] ₃	26.7
Пропанол-2	C ₁₂ H ₂₃ C(OH)(CH ₃) ₃	38.2	C ₁₂ H ₂₁ [C(OH)(CH ₂) ₂] ₃	35.0
Пропанол-1	C ₁₂ H ₂₃ CH(OH)C ₂ H ₅	37.5	C ₁₂ H ₂₁ [CH(OH)C ₂ H ₅] ₃	34.6
Бутанол-1	C ₁₂ H ₂₃ CH(OH)C ₃ H ₇	42.4	C ₁₂ H ₂₁ [CH(OH)C ₃ H ₇] ₃	40.2

Как видно из таблицы 1, выход циклических спиртов, полученных на основе циклододецена в зависимости от строения исходного спирта составляет 19.9-42.4мас.% и на основе циклододекатриена 11.2-40.2мас. % от теоретического. По реакционной способности к инициированному аддуктообразованию с циклододеценом и циклододекатриеном в присутствии трет. бутилпероксида алканола C₁-C₄ могут быть расположены в нижеследующий убывающий ряд: бутанол-2 > пропанол-2 > этанол > метанол. Необходимо отметить, что циклические

непредельные соединения в реакцию свободнорадикального присоединения со спиртами ранее не вовлекались.

С алифатическими углеводородами наблюдается аналогичная картина. В таблице 2 представлены данные реакции свободнорадикального присоединения алифатических предельных спиртов C₁-C₃ к октену-1, а также результаты реакции инициированного присоединения пропанола-2 к додецену-1 в присутствии трет. бутилпероксида, составленные на основе работ Уоллинга Ч. и Хайзера Э. [16].

Табл.2. Выход высших спиртов, полученных инициированным присоединением алифатических спиртов C₁-C₃ и некоторых олефинов в присутствии трет. бутилпероксида.

Наименование олефинов	Наименование исходного спирта	Структурная формула аддукта	Выход аддуктов 1:1, мас.% на исходный олефин
Октен-1	Метанол	C ₈ H ₁₇ CH ₂ OH	16
Октен-1	Этанол	C ₈ H ₁₇ CH(OH)CH ₃	28
Октен-1	Пропанол-2	C ₈ H ₁₇ C(CH ₃) ₂ OH	46
Додецен-1	Пропанол-2	C ₁₂ H ₂₅ C(CH ₃) ₂ OH	51

Из табл.2 видно, что с увеличением молекулярной массы исходного спирта растет выход соответствующих аддуктов, что также указывает на рост реакционной способности спирта в ряду от метанола к бутанолу-2 в реакции свободнорадикального присоединения к олефинам.

Сравнение выходов реакций свободнорадикального присоединения пропанола к циклододецену (табл.1) и к его алифатическому аналогу додецену-1 (табл.2) показывает, что реакционная способность линейного олефина с числом

углеродных атомов 12 выше реакционной способности его циклического аналога.

Физико-химические свойства синтезированных спиртов приведены в табл.3.

Табл. 3. Физико-химические характеристики спиртов циклододеканового ряда.

Название соединения	Молек. вес в у.е.	Темп. кип. °С / мм рт.ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Запах
Циклододецилметанол	198.3	123-125/1.5	0.9536	1.4957	Древесный, с жирным оттенком
1-циклододецилэтанол-1	212.4	130-134/3	0.9508	1.4942	Слабый древесный запах с сандаловым оттенком и камфорной нотой
Аддукт ЦДД 1:1 с изопропанолом (смесь изомеров 1,1-метилциклододецил-этанола-2 и 1-циклододецилпропанола-2 в соотношении 1:1)	226.4	110-113/1.5	0.9372	1.4922	Древесный запах средней интенсивности с жирным оттенком, мускусной и цветочной нотами
1(2), 5(6), 9(10)-три-метанолциклододекан	258.4	130-135/5	1.0412	1.5074	смолистый
1(2),5(6),9(10)триэтан-1-олциклододекан	300.3	119-124/1	1.0160	1.5062	скипидарный
1(2), 5(6), 9(10)-три-изопропанолциклододекан	342.6	136-138/2	0.9869	1.5052	Древесный, со скипидарным оттенком

Спирты, полученные инициированным присоединением алифатических спиртов C₁-C₄ к углеводородам, представляют собой прозрачные бесцветные жидкости. Из них 1-циклододецилэтанол-1 и 1-циклододецилпропанол-2 являются душистыми веществами [4-5].

На хроматограмме синтезированных одноатомных спиртов наблюдается один

пик, указывающий на индивидуальность полученных соединений, а на хроматограмме трехатомных спиртов наблюдаются, по меньшей мере, три пика, отвечающие изомерам тризамещенных циклододеканов.

Структура синтезированных спиртов доказана ПМР и ИК спектроскопией.

Табл. 4. Данные ПМР спектров синтезированных спиртов

Структурная формула соединений	Спектр ПМР, хим.сдвиг в м.д., мультиплетность, число протонов
$C_{12}H_{23}CH_2OH$ 3 1 2	H ₁ -3.48 (J=6.5 ^H 2), D, 2H; H ₂ -3.68, уш.С, 1H; H ₃ -обл. 1.9-0.9, M, 23H
$HC_{12}H_{21}CHON(CH_3)_2$ 4 5 2 3 1	H ₁ -1.12 (J=6.34 H ₂), D, 3H; H ₂ -3.72, K, 1H; H ₃ -2.05, уш.С, 1H; H ₄ -1.75,D,1H; H ₅ -1.5-1.0, M, 22H
$C_{12}H_{22}COH(CH_3)_3$ 3 2 1	H ₁ -1.15, C, 6H; H ₂ -2,11, уш.С, 1H; H ₃ -обл. 1.6-1.2, M, 23H
$C_{12}H_{23}CH_2CHONCH_3$ 5 4 3 2 1	H ₁ -1.17,D, 3H; H ₂ -2.11, уш.С, 1H; H ₃ -4.67, M, 2H; H ₅ -обл. 1.6-1.2, M., 23H
$C_{12}H_{21}[CH_2OH]_3$ 3 1 2	H ₁ -3.3,D, 6H; H ₂ -3.64, уш.С, 3H; H ₃ -обл. 2,2-0,8, M, 21H
$C_{12}H_{21}[CH(OH)CH_3]_3$ 4 3 2 1	H ₁ -1.14, u1,17,D,9H; H ₂ -2.47, уш.С, 3H; H ₃ -3.5-3.8, M,3H; H ₄ 2.2-0.8, M, 21H
$C_{12}H_{21}[C(OH)(CH_3)_2]_3$ 3 2 1	H ₁ -1.14, 1.16u 1.18, C, 18H; H ₂ -2,46, уш.С, 3H; H ₃ -обл. 2.2-0.8, M, 21H

В ПМР-спектрах синтезированных соединений для протона гидроксильной группы характерен сигнал в виде уширенного синглета в области 2.05-3.69 м.д. для одноатомных спиртов и 2.46-3.64 м.д. для трехатомных спиртов. По данным спектра ПМР, аддукт 1:1 циклододецена с изопропанолом представляет собой смесь спиртов 1:1 метил-циклододецилэтанола-2 и 1-циклододецилпропанола-2 в соотношении 1:1.

Тризамещенность циклододекана в случае трехатомных спиртов также доказывается отсутствием сигнала соответствующего протонам при двойной связи $>C=C<$, большой величиной интегральной интенсивности сигнала протонов гидроксильной группы, а также большей величиной или числом сигналов протонов метиленовых и метильных групп, расположенных в различных положениях в цикле, по отношению тех же сигналов в одноатомных спиртах.

В ИК-спектрах синтезированных спиртов видны характеристичные полосы поглощения с частотой 3660-3645 $см^{-1}$ соответствующие валентным колебаниям гидроксильных групп 1125-1110 $см^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям С-О в группе -С-О-Н, а также в области 1275-1255 $см^{-1}$ свойственные деформационным и плоскостным колебаниям С-О-Н группы.

1-циклододецилэтанол-1 получен в вращающем автоклаве емкостью 160 мл с загрузкой 6.3г (0.05 моль) циклододецена, 57.5г (1.25 моль) этилового спирта и 3.3г (0.023 моль) трет.бутилпероксида (молярное соотношение олефин: спирт:пероксид - 1:25:0.46) в течение 5 часов при 160°C. После охлаждения продукт реакции подвергается разгонке, - сначала атмосферной, для удаления непрореагировавшей части исходного спирта и продукта распада пероксида, а затем вакуумной, для выделения не вступившего в реакцию циклододецена и целевого продукта - 1-циклододецилэтанола-1 с т.кип.130-134°C/3-4, $n_d^{20} = 1,4942$, $d_4^{20} = 0,9508$, $MR_D^{найд.} = 65,05$, $MR_D^{выч.} = 65.68$. Выделенный продукт имеет запах свежий, цветочный, с оттенком зелени.

Аддукт циклододекатриена получен взаимодействием 8.1г (0.05 моль) циклододекатриена и 40г (1.25 моль) метилового спирта в присутствии 3.29г (0.023 моль) трет.бутилпероксида (молярное соотношение 1:25:0.46), получен аддукт 1.43г (11.1% от теоретического) с т.кип. 128-130/3, $n_d^{20} = 1.5074$, $d_4^{20} = 1.0412$, $MR_D^{найд.} = 73.90$, $MR_D^{выч.} = 73.30$. Имеет запах смолистый.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США. 4301303. Hoffman N., Fraunberg K., Bavmann M. // С.А. 1982. v.96.10372 b.
2. О.С. Щетинская, С.М. Седова, Л.Т. Весельчакова и др. //Хим. пром-ть, 1979. №1. С. 8
3. Л.И. Захаркин, В.В. Гусева. // Успехи химии. 1978 т. 47. вып. 10. С. 1774.
4. А.с. 1089083. СССР. 1984. Б.И. № 16. С.75.
5. А.с. № 1151534 (СССР). 1984. Б.И. 1985. №15. С.68.
6. М.Ф.Аббасов. // Азерб.хим.журн. 1999. №3. С.18.
7. М.Ф.Аббасов. // Азерб.хим.журн. 2003. №22. С.62.
8. М.Ф.Аббасов. //Азерб.хим.журн. 2003. №4. С.145.
9. В.Ш.Фельдман. Синтез и применение непредельных циклических углеводородов. М.: Химия. 1982. 208 с
10. Г.А.Толстикова, В.П.Юрьев./ Алюминийорганический синтез. М.:Наука. 1979. 290с.
11. Э.Т.Сулейманова, А.С.Подберезина, М.Ф.Аббасов и др. // Доклады АН Азербайджана. 1989. №8. С. 32.
12. W.B.Reed. //J.Chem. Soc., 1954. P.1931.
13. G.Wilke angew Chem., 1957. Bd 69. № 11. S.397-398. 1959. Bd 71. № 17 S.558.
14. G.Wilke. //J.Polymer Sci., 1959. V.38.№ 133. P. 45-50.
15. Вильке Г.// Успехи химии.1964. т. 33. вып. 6. С. 687.

16. Ч. Уоллинг, Э. Хейзер. // Органи-
ческие реакции. Сб. 13/ М. Мир. 1966. С. 103-169.

BİR- VƏ ÜÇATOMLU TSİKLODODEKAN SIRASI SPİRTLƏRİNİN SİNTEZİ

M.F.Abbasov, E.T.Suleymanova, N.Ə.Jəfərova

Yeni ətirli maddələr almaq məqsədilə alifatik doymuş C₁-S₄ spirtlərin, üçlü-butilperoksidin və üçlü-butilperbenzaatın iştirakı ilə tsiklododesenə və tsiklododekatrienə sərbəst radikallar vasitəsilə birləşmə reaksiyaları aparılmışdır. Nəticədə bir- və üçatomlu tsiklododekan sırası spirtləri alınmışdır. Onların fiziki və orqanoleptik xassələri öyrənilmişdir. Alınan maddələrdən ən çox 1-tsiklododesil-etanol-1 və 1-tsiklododesilpropanol-2 ətirli maddə kimi əhəmiyyət kəsb edirlər. Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşları ¹HMR, İQS və kütlə spektroskopiyası, eləcə də QMX analiz üsulları ilə təsdiq olunmuşdur.

SYNTHESIS OF MONO AND THREE ATOMIC ALCOHOLS OF CYCLODODECANE SERIES

M.F.Abbasov, E.T.Suleymanova, N.A.Jafarova

The reaction of free radical addition of aliphatic saturated alcohols C₁-C₄ to cyclododecene and cyclododecatriene in the presence of organic peroxides have been investigated. It has been discovered that yields of mono and three atomic alcohols depend on the structure of initial cyclic olefin and of saturated alcohol as well as on the nature of initiator.