

УДК 547:599,451:422,32.36.37

СИНТЕЗ АЦЕТАЛЕЙ АЛКИЛ- И ЦИКЛОАЛКИЛЦИКЛОПЕНТАНОНОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ОТДУШЕК МЫЛ

Х.М.Алимарданов, Э.Т.Сулейманова, С.М.Аббасова, Н.С.Юнусова

*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1025, Баку, пр.Ходжалы, 30; hafiz_alimardanov@yahoo.com*

Изучена конденсация алкилпроизводных циклопентанона формулы $R_1R_2C_5H_6O$ (где $R_1=H, CH_3, R_2=C_5-C_7$ н.алкил, C_5-C_6 циклоалкил, норборнил) и этиленгликоля в присутствии хлорированного КУ-23 (содержание хлора – 9.5%) и найдены оптимальные условия выхода соответствующих спироацеталей. Сопоставлена реакционная способность исходных кетонов и установлена зависимость между органолептическими свойствами и строением синтезированных ацеталей. Показана возможность использования их в качестве отдушек мыл и моющих средств.

Ключевые слова: алкилпроизводные циклопентанона, спироацетали, этиленгликоль

Ацетали, синтезированные на основе C_8-C_{12} алифатических и алициклических соединений, содержащих карбонильные и другие функциональные фрагменты, широко применяются в производстве парфюмерных и косметических изделий, ароматизаторов, моющих средств и т.д.[1-3].

Ранее нами было установлено, что производные циклопентанона с C_5-C_7 -алкильными и циклоалкильными группами в зависимости от строения заместителей обладают запахом жасминного и древесно-ментольного направления с различными

нотами и оттенками и могут быть использованы в составе парфюмерных композиций и отдушек [4,5]. Ацетали этих соединений сохраняют общее направление их запаха, а также увеличивают стойкость к окислению кислородом воздуха [3,6].

В настоящей статье приведены результаты исследования конденсации циклопентанона с C_5-C_7 -алкил- и циклоалкильными боковыми заместителями с этиленгликолем в присутствии хлорированного катионита КУ-23 и рассмотрены органолептические свойства синтезированных ацеталей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах были использованы алкил- и циклоалкилциклопентаноны, синтезированные по ранее разработанной методике [7], а также этиленгликоль и азеотропобразующие растворители - бензол, толуол и изомеры ксилола марки ХЧ.

В качестве катализатора выбран хлорированный КУ-23 (содержание хлора 9.5%), приготовленный по методу [8].

Конденсацию кетонов с этиленгликолем проводили в термостатируемом стеклянном реакторе с объемом 250 см^3 , снабженном насадкой Дина-Старка, холодильником и термометром, в который

загружали заданное количество исходных соединений и растворителя. После азеотропного выделения рассчитанного количества воды, органический слой отделяли от катализатора, промывали дистиллированной водой, сушили над $MgSO_4$ и подвергали атмосферно-вакуумной перегонке.

Чистоту синтезированных ацеталей определяли методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8М-5 с детектором по теплопроводности на колонке $0.3 \times 300\text{ см}$. Неподвижная фаза 5.0 мас % ХЕ-60 на носителе Chromaton N-AW DMCS,

температура колонки от 140 до 200°C, скорость газа-носителя (галлий) 40 мл/мин, ток детектора 100-110 mv. Состав и

строение этих соединений установлены методами ИК- и ЯМР ¹H спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Более подробно исследовали конденсацию 2-гептилциклопентанона с этиленгликолем. Изучали влияние мольного соотношения кетона к диолу, температуры и продолжительности опыта на выход целевого продукта 5-гептил-1,4-диоксаспиро[4,4]нонана. Результаты отдельных опытов приведены в табл.1, из которой видно, что максимальный выход этого соединения (59.3-67.2%) достигается при мольном соотношении кетон:диол=1:2, температуре 120-130°C и продолжительности 6-8 часов. Реакция более интенсивно

протекает с участием толуола и изомеров ксилола, применяемых в качестве азеотропобразующих растворителей. Однако использование бензола оказалось неэффективным, так как реакция в данном случае осуществляется при температуре кипения растворителя, и выделение расчетного количества воды завершается только в течение 18-20 часов. Накопление ацетала в этом случае сопровождается образованием значительного количества полиоксосоединений.

Табл. 1. Зависимость выхода 5-гептил-1,4-диоксаспиро[4,4]нонана от условий конденсации гептилциклопентанона с этиленгликолем в присутствии хлорированного КУ-23 (содерж. хлора - 95%)

Взято, г		Мольн. соотн. А:В	Растворитель	Условия пров. опыта		Получено, г		Конверсия кетона, %	Выход ацетала, %
Кетон А	Гликоль В			Т, °С	τ, час	ацеталь	остаток		
18.2	6.2	1:1	Бензол	80	12	5.4	2.4	33.2	24.0
18.2	12.4	1:2	Бензол	80	12	6.9	2.7	40.7	30.6
18.2	18.6	1:3	Бензол	80	12	6.7	3.0	41.0	29.7
18.2	24.8	1:4	Бензол	80	12	6.3	3.6	41.4	27.8
18.2	12.4	1:2	Толуол	100	12	11.6	6.5	75.5	51.2
18.2	12.4	1:2	М-ксилол	120	12	13.4	8.6	91.3	59.3
18.2	12.4	1:2	М-ксилол	130	12	13.9	9.4	96.2	61.7
18.2	12.4	1:2	О-ксилол	140	12	13.6	10.1	98.0	60.4
18.2	12.4	1:2	М-ксилол	130	10	14.7	8.3	95.4	65.0
18.2	12.4	1:2	М-ксилол	130	8	15.2	6.7	92.0	67.2
18.2	12.4	1:2	М-ксилол	130	6	14.5	6.0	83.0	64.0
18.2	12.4	1:2	М-ксилол	130	4	10.5	2.4	54.5	46.5

Увеличение мольного соотношения кетона и этиленгликоля от 1:1 до 1:3 при 80°C способствует повышению селективности и выходу ацетала до 79.3 и 30.6% соответственно. Дальнейшее повышение количества диола практически не влияет на выход целевого продукта. Более высокие

результаты получены при варьировании температуры и продолжительности опыта. Природа и положение заместителей в молекуле исходного кетона также существенно влияют на выход соответствующих ацеталей (табл. 2).

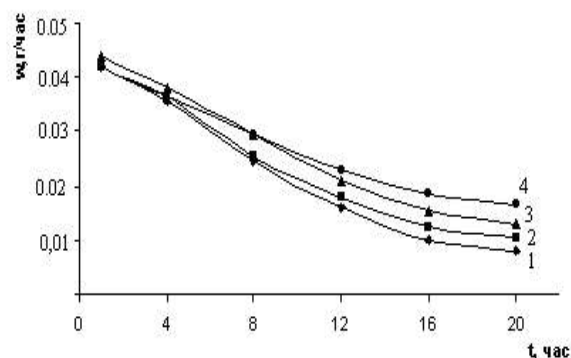
Так, при переходе от C_5 - C_7 н-алкильного к C_5 - C_6 моноциклическому и далее напряженному бициклопептиловому радикалу выходы ацеталей снижаются на 5-9%, что, по-видимому, обусловлено стерическими факторами атаки карбонильных групп адсорбированной молекулой этиленгликоля на поверхностях хлорированного КУ-23.

ИК-спектроскопический анализ синтезированных ацеталей подтверждает отсутствие в их спектрах полос поглощения, характерных для валентных колебаний $>C=O$ групп (в области 1740 - 1720 cm^{-1}) и ассоциированных ОН-групп (широкая полоса поглощения в области 3500 - 3400 cm^{-1}). В отличие от ИК спектров исходных алкил- и циклоалкилциклопентанонов в спектрах ацеталей появляются новые интенсивные полосы поглощения при 1165 - 1150 , 1070 - 1050 , 990 - 950 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний простой эфирной и оксирановой связи, подтверждающие образование спироацетальной структуры [9,10]. Другие полосы, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связи С-Н, фрагментов CH , CH_2 и CH_3 , практически остаются без изменения.

Синтезированные спироацетали обладают приятным запахом, направление которого в зависимости от природы и положения радикалов в циклопентановом фрагменте, меняется в широком диапазоне. Так, из полученных нами ацеталей образцы, содержащие C_5 - C_7 нормальные алкильные фрагменты, характеризуются жасминным, C_5 - C_6 циклоалкильные фрагменты – древесным, а бициклопептиновые фрагменты - камфорно-ментольным или мускусным запахом (табл.2). Интересно то, что характер запаха ацеталей практически не отличается от запаха исходных кетонов, но они проявляют более нежные тона. Некоторые из них были испытаны в качестве компонентов композиций для отдушек мыл и моющих средств.

При этом были изучены стойкости некоторых ацеталей, а также отдушек, приготовленных с введением этих соединений в состав базовых композиций. Для сравнения изучены также стойкости соответствующих кетонов по методике, описанной в работе [11]. Результаты испытаний, приведенные в табл.3 и на рисунке, свидетельствуют о том, что синтезированные нами ацетали характеризуются высокой стойкостью, в качестве меры которой выбрана скорость летучести этих соединений.

Высокая стойкость ацеталей положительно влияет на длительность хранения образцов мыл на открытом воздухе и в упаковке. Кроме того, устойчивость ацеталей, по сравнению с соответствующими исходными кетонами к действию щелочной среды и окислителей [6], также обуславливает их широкое использование в составе композиций, применяемых для отдушки моющих средств и мыл (рис).



Кривые испарения приготовленных композиций на базе «Кармен»:

1. «Кармен»;
2. «Кармен» + 20% 2 гептилциклопентанона;
3. «Кармен» + 20% 5-н.гептил-1,4-диоксаспиро[4,4]нонана;
4. «Кармен» + 20%-5-бицикло [2,2,1] гептил-1,4-диоксаспиро[4,4]нонана.

Табл. 3. Скорость летучести кетонов и синтезированных ацеталей (температура воздушного потока 25°C)

Наименование ацеталей	Скорость летучести, г/час	Наименование кетонов	Скорость летучести, г/час
5-н.пентил-1,4-диокса-спиро-[4,4]нонан	0.051	2-н.пентил-циклопентанон	0.056
5-н.гексил-1,4-диокса-спиро-[4,4]нонан	0.045	2-н.гексил-циклопентанон	0.052
5-н.гептил-1,4-диокса-спиро-[4,4]нонан	0.038	2-н.гептил-циклопентанон	0.040
7-метил-5-н.пентил-1,4-диокса-спиро [4,4]нонан	0.047	3-метил-5-н.пентилциклопентанон	0.051
7-метил-5-н.гептил-1,4-диокса-спиро [4,4]нонан	0.032	3-метил-5-н.гептилциклопентанон	0.036
5-метил-8-н.пентил-1,4-диокса-спиро-[4,4]нонан	0.048	2-метил-5-н.пентилциклопентанон	0.051
5-метил-8-н.гептил-1,4-диокса-спиро- [4,4]нонан	0.032	2-метил-5-н.гептилциклопентанон	0.037
5-циклопентил-1,4диокса-спиро[4.4]нонан	0.022	2-циклопентил-циклопентанон	0.025
5-циклогексил-1,4-диокса-спиро[4.4]нонан	0.019	2-циклогексил-циклопентанон	0.021
5-(Бицикло [2.2.1]гептил) -1,4-диокса-спиро [4.4]нонан	0.015	2-бицикло[2.2.1]-гептилциклопентанон	0.020

ЛИТЕРАТУРА

- Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продукты парфюмерии. М: Химия. 1994. 254 с.
- Войткевич С.А., Хейфиц Л.А. От древних благовоний к современным парфюмерии и косметике. М.: Пищ. промышленность. 1997. 596 с.
- Выглазов О.Г., Чайко В.А., Изотова Л.В., Винтарская М.В., Юденко Р.А. // ЖПХ. 2001. Т.74. 1829.
- Аббасов М.Ф., Адимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т. Каталическое окисление алкил- и циклоалкилцикланонов в лактоны. // ЖПХ. 1997. Т. 70. Вып. 4. С. 648-655.
- Suleimanova E.T., Alimardanov Kh.M., Abbasov M.F. Alkylcyclohexanones as synthetic aroma substances and intermediates. 4th Wartburg Aroma Symposium. Eisenach. 1994. Potsdam-Rehbrücke. pp.325-337.
- Белов В.Н., Хейфиц Л.А., Варезуб С.И. Окисление карбонильных соединений перекисью водорода и надкислотами М: Госхимиздат. 1961. С. 38-48.
- Мехтиев С.Д., Мусаев М.Р., Бабазаде С.С., Алимарданов Х.М., Пашаева Ф.А. Алкилирование циклопентанона и 3-метилциклопентанона C₅-C₇ альфаолефинами. // Азерб. хим.ж. 1973. №4. С. 29-36.
- Садыгов О.А., Чалабиев Ч.А. А.С. 1728250 (1990) СССР. Б.И.1991. №15.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир.1963.
- Гордон М.Ф., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541с.
- Гасанов А.П., Алимарданов Х.М., Аббасова С.М. Определение стойкости кетонов в мыльных отдушках. // Химические проблемы. 2004. №4 С.48-51.

**ALKİL- VƏ TSİKLOALKİLTSİKLOPENTANON ASETATLARININ
SİNTEZİ VƏ SABUN ƏTİRLƏNDİRİCİSİ KİMİ İSTİFADƏSİ**

H.M.Əlimərdanov, E.T.Süleymanova, S.M.Abbasova, N.S.Yunusova

Xlorlaşdırılmış KU-23 (xlorun miqdarı - 9.5%) iştirakı ilə tsiklopentanon $R_1R_2C_5H_6O$ formullu (burada $R_1=H, CH_3$, $R_2=C_5-C_7$ n.alkil, C_5-C_6 tsikloalkil, norbornil) alkiltörəmələrinin və etilenqlikolun kondensləşməsi tədqiq olunmuş və müvafiq spiroasetatların çıxımının optimal şəraiti müəyyən edilmişdir. Kondensləşməyə götürülmüş ketonların reaksiyaya girmə qabiliyyəti müqayisə olunmuş və sintez edilmiş asetatların quruluşu ilə onların orqanoleptik xassələri arasında asılılıq öyrənilmişdir. Bu maddələrin sabun və yuyucu vasitələrin istehsalında ətirləndirici kimi istifadə olunmasının mümkünliyi göstərilmişdir.

Açar sözlər: tsiklopentanonun alkiltörəmələri, spiroasetatlar, etilenqlikol

**SYNTHESIS OF ACETALS OF ALKYL- AND CYCLOALKYLCYCLOPENTANONES AND
THEIR APPLICATION AS SOAP ODORANTS**

Kh.M.Alimardanov, E.T.Suleymanova, S.M.Abbasova, N.S.Yunusova

The condensation of alkyl derivatives of cyclopentanone of $R_1R_2C_5H_6O$ formula (where $R_1=H, CH_3$, $R_2=C_5-C_7$ n.alkyl, C_5-C_6 cycloalkyl, norbornyl) and ethylene glycol in the presence of chlorated KU-23 (Cl content – 9.5%) has been studied and the optimum conditions of yield of the corresponding spiroacetals has been found. The reactivities of the initial ketones have been compared, a dependence between the organoleptic properties and the structure of the synthesized acetals has been established. The possibility of using them as soap and detergent odorants has been shown.

Keywords: *alkyl derivatives of cyclopentanone, spiroacetals, ethylene glycol.*

Поступила в редакцию 03.08.2012.