

Методом рентгеноструктурного аналізу монокристалу досліджено будову 2,5-диметил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-карбонової кислоти (I). Встановлено, що молекула I перебуває в виді *ендо*-діастереомера та існує як рацемічна суміш двох енантіомерних форм *R*-I і *S*-I.

## РЕЗЮМЕ

Методом рентгеноструктурного аналізу монокристалла исследовано строение 2,5-диметил-3,4-дигидро-2*H*-пиран-2-карбоновой кислоты (I). Установлено, что молекула I находится в виде *ендо*-диастереомера и существует как рацемическая смесь двух энантиомерных форм *R*-I и *S*-I.

## SUMMARY

The structure of 2,5-dimethyl-3,4-dihydro-2*H*-pyran-2-carboxylic acid (I) was determined by single-crystal X-ray diffraction. It is set, that molecule I is as *ендо*-diastereomer and exists as a racemic mixture of two *R*-I and *S*-I enantiomers.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Бельский М.Ф. Гетероциклы в органическом синтезе. К.: "Техніка", 1970. - С. 246-254.
2. Маршалок Г.А., Карпьяк Н.М., Польожин И.П., Ятчишин И.И. Кинетика димеризации  $\alpha$ -этилакролеина по реакции Дильса-Альдера // Вопросы химии и химической технологии. - 2005. - № 3. - С.78-80.
3. Sheldrick G. M. SHELX. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
4. Steiner T. The Hydrogen Bond in the Solid State // Angew. Chem Int. Ed. - 2002. - V. 41. - P.48-76.

Поступило до редакції 03.07.2007 р.

*Н.М. Карп'як, Я.П. Ковальський, М.Д. Федеевич, Й.Й. Ятчишин  
Національний університет "Львівська політехніка"*

УДК 547.812.7

## ОДЕРЖАННЯ ПОХІДНИХ 2,5-ДІЕТИЛ-3,4-ДИГІДРО-2*H*-ПІРАН-2-КАРБАЛЬДЕГІДУ ЗА РЕАКЦІЄЮ КАННІЦАРО

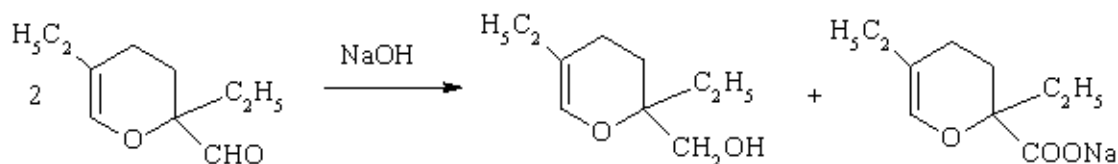
Похідні димерів  $\alpha$ -алкілакролеїнів, як і самі димери, є вихідними речовинами для синтезу барвників, пластифікаторів, ефірів, поверхнево-активних речовин і лікарських препаратів. Ефіри 2,5-диметил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-метанолу та двоосновних кислот, таких як себацінова, азелаїнова, адипінова, застосовуються як розчинники та пластифікатори. А ефір цього спирту і тіоціаноцтової кислоти є сильним інсектицидом [1-3].

Окиснення альдегідної групи до карбоксильної, зазвичай, можна проводити дією органічного чи неорганічного окисника, зокрема, киснем повітря чи озonom в присутності катализатора, а також оксидом срібла, пероксидом водню та органічними надкислотами. Окиснення дигідропіран-2-карбальдегідів до відповідних дигідропіран-2-карбоксикислот киснем повітря чи озonom, пероксидом водню та органічними надкислотами супроводжується утворенням тільки різних побічних продуктів та небажаним розкладом реагентів. Так не було одержано 2,5-диметил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-карбонової кислоти при окисненні 2,5-диметил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-карбальдегіду молекулярним киснем. Основними ідентифікованими продуктами, одержаними внаслідок такого окиснення, були: близько 30% ацетоніацетону, 25% оцтової кислоти і 15% мурашиної кислоти.

Відповідний спирт – 2,5-диметил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-метанол – отримували гідрогенізацією 2,5-диметил-3,4-дигідро-2-форміл-2*H*-пірану, пропускаючи через нього водень під тиском в присутності катализатора [3]. А 3,4-дигідро-2*H*-піран-2-метанол одержували за реакцією Тищенко, використовуючи розчин 3,4-дигідро-2-форміл-2*H*-пірану в бутиловому спирті [4], з сумарним виходом 3,4-дигідро-2*H*-піран-2-метанолу і бутилового ефіру 3,4-дигідро-2*H*-піран-2-карбонової кислоти біля 40%.

Тому синтез 2,5-диметил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-карбонової кислоти і 2,5-диметил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-метанолу з виходом ~80% проводили за реакцією Канніцаро з димеру метакролеїну [5, 6]. Відомості про синтез натрієвої солі 2,5-діетил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-карбонової кислоти (Na-сіль ДЕА) і 2,5-діетил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-метанолу (спирт ДЕА) з димеру етакролеїну відсутні.

Реакцією Канніцаро нами було одержано 2,5-діетил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-метанол і натрієву сіль 2,5-діетил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-карбонової кислоти.



Для синтезу спирту ДЕА та Na-солі ДЕА використовували свіжоперегнаний 2,5-діетил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-карбальдегід (ДЕА), одержаний з  $\alpha$ -етилакролеїну реакцією Дільса-Альдера [7].

Na-сіль ДЕА – біла порошкоподібна речовина, а спирт ДЕА – безбарвна прозора рідина, фізико-хімічні характеристики яких наведені в таблиці. Для підтвердження структури 2,5-діетил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-метанолу та натрієвої солі 2,5-діетил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-карбонової кислоти проведено елементний аналіз і записані ІЧ-спектри. В ІЧ-спектрі спирту ДЕА є смуги поглинання, характерні для сполук з відповідними функціональними групами: широка смуга ( $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ ) відповідає за утворення міжмолекулярних водневих зв'язків групи  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ; розщеплена смуга ( $1260, 1240\text{ см}^{-1}$ ) відповідає за асиметричні валентні коливання групи  $=\text{C-O-C}$ ; смуги ( $2952, 2890, 2850, 1460, 1376, 1256\text{ см}^{-1}$ ) характерні для валентних і деформаційні коливання  $-\text{CH}$  і  $-\text{CH}_2$  груп, відповідно; смуги поглинання при  $1164, 1084, 1048\text{ см}^{-1}$  були віднесені до коливань піранового кільця  $-\text{C-O-C-}$ , а смуга  $1668\text{ см}^{-1}$  відповідає за валентні коливання подвійного зв'язку в кільці, а смуги  $852, 780\text{ см}^{-1}$  – за деформаційні коливання групи  $-\text{CH}$  в кільці.

Таблиця

Фізико-хімічні характеристики 2,5-діетил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-метанолу та натрієвої солі 2,5-діетил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-карбонової кислоти

Брутто-формула	Молярна маса, г/моль	$t_{\text{зм}}^{\text{пл}}$ , °C/1мм рт.ст.	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	MR <sub>D</sub>		Елементний аналіз			
					знайдено	обчислено	знайдено		обчислено	
							C, %	H, %	C, %	H, %
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	170.24	83-85	1.4768	0.994	48.35	48.88	71.09	10.10	70.55	10.66
$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Na}$	206.21	-	-	-	-	-	58.12	7.18	58.24	7.33

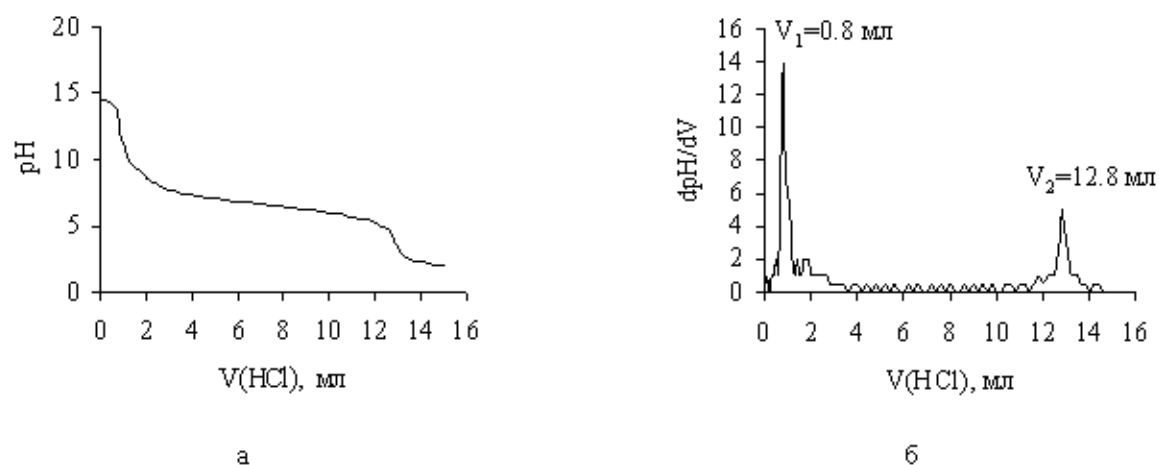
#### Експериментальна частина

В скляний реактор завантажували 26.6 г (0.1581 моль) димеру і повільно протягом 30 хв. додавали 5.5 мл ( $v_{\text{NaOH}}=0.0791$  моль) 40%-ного водного розчину NaOH при температурі  $20^\circ\text{C}$ . Після завершення взаємодії до реакційної суміші, яка перетворилась на густу однорідну масу, додавали 35 мл води і переносили в ділительну лійку. Діетилловим етером порціями по 25 мл з реакційної суміші екстрагували 2,5-діетил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-метанол. Ефір відокремлювали відгонкою і отримали 12.9 г (0.0760 моль) спирту, який аналізували методом газо-рідинної хроматографії. З водного шару після сушіння при  $35\text{--}40^\circ\text{C}$  отримали 12.9 г (0.0625 моль) Na-солі ДЕА.

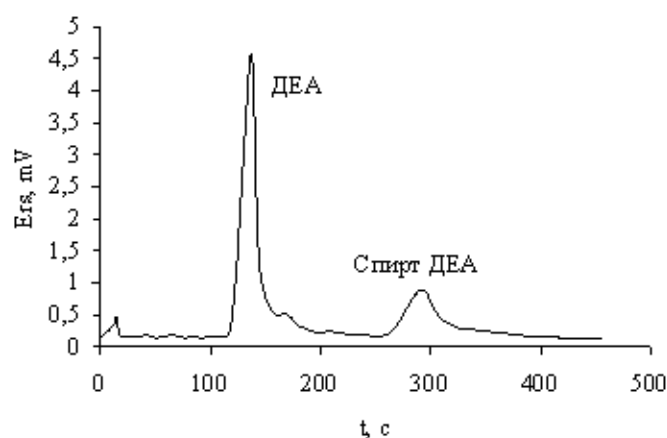
Вміст непрореагованого NaOH і утвореної солі визначали потенціометричним титруванням проби реакційної суміші в етанолі. За результатами потенціометричного титрування реакційної суміші до розділення продуктів реакції (крива та перша її похідна на рис. 1 а та б) було визначено вміст непрореагованого луку та солі. Для потенціометричного титрування використовували універсальний йонмір моделі ЭВ-74, обладнаний скляним індикаторним рН-електродом марки ЭСЛ-63-07 та хлорид-срібним електродом порівняння марки ЭВЛ-1М3. Калібрування потенціометричної системи здійснювали за буферними розчинами з рН=4.01 (0.05 М розчин гідрофталату калью) та рН=9.18 (0.01 М розчин тетраборату натрію). Титрування проводили розчином HCl (0.0944 моль/л) в етиловому спирті з кроком 0.1 мл.

Аналіз органічної частини проби на вміст непрореагованого димеру етакролеїну і утвореного спирту проводили хроматографічно на приладі GCHF 18.3 з комп'ютерною реєстрацією (IBM PC-286) аналітичного сигналу. Детектор за теплопровідністю – ДТП, струм детектора 200 мА, температури колонки  $140^\circ\text{C}$ , детектора  $150^\circ\text{C}$ , випарника  $200^\circ\text{C}$ . Газ-носієй – водень з витратою 25 мл/хв, об'єм проби, введеної в хроматограф, становив 1 мкл. За таких умов одержано повне розділення речовин в ізотермічному режимі протягом 6 хвилин (рис. 2).

ІЧ-спектри спирту ДЕА записували у тонкому шару між пластинами KBr ( $\sim 0.02\text{ мм}$ ) в діапазоні  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  на ІЧ-спектрофотометрі Specord M-80.



**Рис. 1.** Крива титрування (а) та її перша похідна (б) натрієвої солі 2,5-діетил-3,4-дигідро-2H-піран-2-карбонової кислоти в етанолі спиртовим розчином HCl [C(HCl)=0.0944 моль/л; наважка реакційної суміші: 0.6016 г]



**Рис. 2.** Хроматограма органічного шару реакційної суміші

Після розділення продуктів реакції 2,5-діетил-3,4-дигідро-2H-піран-2-метанол очищали ректифікацією, а Na-сіль ДЕА перекристалізацією.

## РЕЗЮМЕ

Розглянуто методики синтезу похідних димерів  $\alpha$ -алкілакролеїнів. Синтезовано похідні димеру  $\alpha$ -етилакролеїну. Визначено їх фізико-хімічні характеристики.

## РЕЗЮМЕ

Рассмотрено методики синтеза производных димеров  $\alpha$ -алкилакролеинов. Синтезировано производные димера  $\alpha$ -этилакролеина. Установлены их физико-химические характеристики.

## SUMMARY

The synthesis methods of  $\alpha$ -alkylacrolein dimers derivatives were observed.  $\alpha$ -ethylacrolein dimer derivatives were synthesized. The physico-chemical characteristics of them were determined.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Abdelaal M.Y., Abbas Y.A. Synthesis and Characterization of Polyesters Based on 3,4-Dihydro-2H-Pyran-2-yl-methanol // Monatshefte fur Chemie. - 1996. - Bd. 127. - S.1131-1134.
2. Бельский М.Ф. Гетероциклы в органическом синтезе. Киев: «Техніка», 1970. - С.246-254.
3. Bortnick N.M. Unsaturated Heterocyclic Alcohol. Pat. USA. 2473497. Cl/260-333/ patented June 21, 1949.
4. Schulz H., Wagner H. Synthese und Umwandlungsprodukte des Acroleins. // Angew. Chem. - 1950. - Bd.62. - N 5. - S.105-132.
5. Pat. USA 2479283 (1949).
6. Stoner G.G., McNulty J.S. Methacrylaldehyde Dimer. Derivatives Obtained through the Cannizzaro Reaction. // J. Am. Chem. Soc. - 1950. - V.72. - P.1531-1533.
7. Декл. патент України на корисну модель №8374 (2005).

Поступило до редакції 02.07.2007 р.