

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ 2,2'-ДИАМИНОДИЭТИЛАМИНА В АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МАСЛЯНОГО АЛЬДЕГИДА

И. В. Мельниченко, Н. Я. Козлова, А. А. Ясников

Диамины — этилендиамин, три-, тетра- и гексаметилендиамины — специфично катализируют альдольную конденсацию масляного альдегида, причем наиболее активным является тетраметилендиамин [1, 2]. В зависимости от рН реакция протекает через различные промежуточные соединения. В щелочной области ($\text{pH} > 8$) конденсация проходит через енол масляного альдегида, а в более кислой — через енамины, образованный молекулами альдегида и диаминна.

Задача настоящего исследования — поиски нового специфического катализатора альдольной конденсации. Среди полифункциональных органических катализаторов был найден 2,2'-диаминодиэтиламин, который вызывает быструю альдольную конденсацию в мягких условиях. Действие диэтилентриаминна, обладающего тремя основными группами, может рассматриваться как модель соответствующих ферментов.

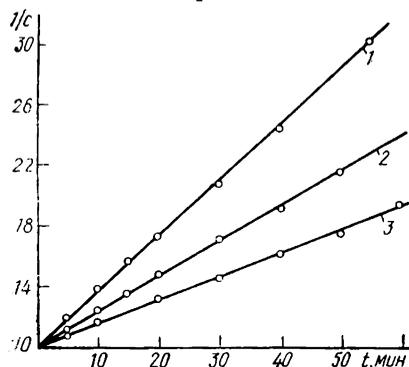
Конденсацию *n*-масляного альдегида исследовали в 50 %-ном водно-спиртовом растворе в интервале рН 6—10 в фосфатных или боратных буферных солях при 50°. Конденсация альдегидов в присутствии аминов может протекать по типу альдольной или кротоновой конденсации. Для определения продуктов реакции был использован спектрофотометрический и полярографический методы, а также проведены специальные препаративные опыты по методике, описанной в работе [2]. Концентрация масляного альдегида в этих исследованиях составляла 0,025—0,1 моль/л, аминодиэтиламина 0,025—0,05, буферных солей 0,025—0,1 моль/л.

При спектроскопическом исследовании было обнаружено, что сразу после смешения растворов на кривых поглощения наблюдается максимум при 235 нм. Этот максимум может соответствовать бутиральдолю или этилгексеналю (или шиффову основанию, образованному диаминодиэтиламином и продуктами конденсации). С течением времени величина максимума растет. Это свидетельствует о том, что диаминодиэтиламин катализирует конденсацию масляного альдегида.

Препаративные опыты были поставлены при различном соотношении реагентов и различных значениях рН. 6 г масляного альдегида (0,07 моля) смешивали с соответствующим количеством (0,014—0,035 моля) диаминодиэтиламина и 0,02 моля фосфата в 40 мл 50 %-ного спирта. Смесь нагревали 1,5—2,5 ч при 50°. Затем раствор подкисляли до рН ~ 1,5, разбавляли водой и экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки сушили сульфатом натрия, эфир отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Продукты реакции идентифицировали по показателю преломления, УФ-спектрам поглощения, а также методом бумажной хроматографии. В реакционной смеси обнаружены непрореагировавший масляный альдегид (60—40 %) и этилгексеналь (30—50 %). Были получены динитрофенилгидразоны продуктов реакции, которые хроматографировали на бумаге, предварительно пропитанной диметилформамидом, в циклогексане, насыщенном диметилформамидом. На хроматограммах, проявленных этилатом натрия, были обнаружены пятна, соответствующие динитрофенилгидразонам масляного альдегида и 2-этилгексенала — продукта кротоновой конденсации. Однако при полярографическом исследовании, методика которого описана в работе [3], в тех же реакционных смесях препаративных опытов были найдены лишь следы этилгексенала. Очевидно, при конденсации масляного альдегида в присутствии диаминодиэтиламина возникает бутиральдол, который дегидратируется при условиях выделения продукта конденсации в препаративных опытах, превращаясь в этилгексеналь.

Такие же случаи наблюдались ранее [3]. Таким образом, мы установили, что конденсация масляного альдегида в присутствии диаминодиэтиламина протекает по альдольному типу.

Методика кинетических измерений описана в работе [3]. Кинетические опыты были проведены при концентрациях масляного альдегида 0,1 моль/л, диаминодиэтиламина 0,025—0,05, буферных солей 0,025—0,18 моль/л. Конденсация масляного альдегида протекает как реакция второго порядка, скорость которой выражается уравнением $v = k_2[M]^2$, где $[M]$ — концентрация масляного альдегида. Справедливость этого положения подтверждает рис. 1, на котором представлена зависимость $1/C - 1/C_0$ от времени. Конденсация масляного альдегида была исследована в фосфатных буферных солях при pH 6—8,5 и в боратных в интервале pH 7,5—10,5. На рис. 2 показана зависимость константы скорости от pH. Точками показана зависимость k_2 от pH для реакции в



фосфатных буферных солях при pH 6—8,5 и в боратных в интервале pH 7,5—10,5. На рис. 2 показана зависимость константы скорости от pH. Точками показана зависимость k_2 от pH для реакции в

Рис. 1. Зависимость $1/C$ от времени для конденсации масляного альдегида (M) в присутствии 2,2'-диаминодиэтиламина (A): 1 — $[\Phi] = 0,10$, pH 8,1; 2 — $[\Phi] = 0,10$, pH 7,4; 3 — $[B] = 0,025$ моль/л, pH 8,7. ($t = 50^\circ$; $[A] = 0,05$; $[M] = 0,10$ моль/л.)

фосфатных буферных солях (Φ), а крестиками — в боратных (B). Кроме того, отдельные точки на рисунке относятся к опытам, проведенным при различных концентрациях компонентов. Видно, что скорость

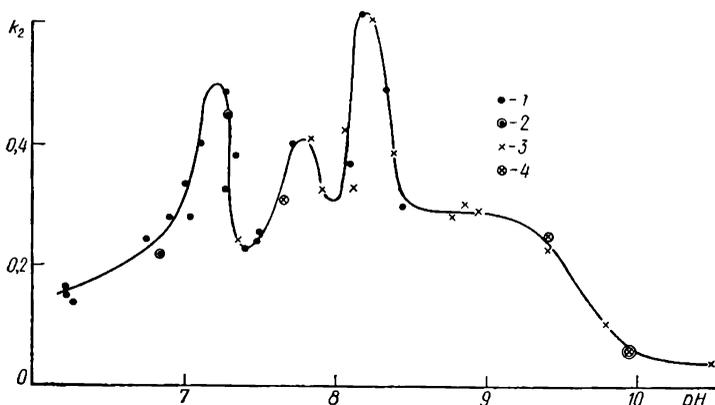
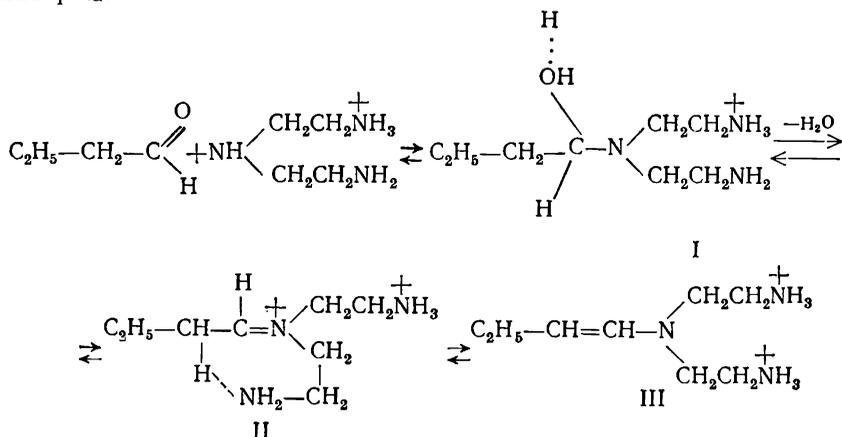


Рис. 2. Зависимость константы скорости конденсации от pH: 1 — $[\Phi] = 0,10$; 2 — $[\Phi] = 0,05$; 3 — $[B] = 0,025$; 4 — $[B] = 0,0125$ моль/л. ($t = 50^\circ$; $[M] = 0,10$ моль/л.)

конденсации не зависит от природы и концентрации буферных солей. Зависимость k_2 от pH описывается довольно сложной кривой. В интервале pH 6—7 скорость конденсации возрастает, затем она проходит через три максимума в интервале pH 7—8,5 соответственно при 7,2, 7,8 и 8,2. При pH 8,5—9,4 конденсация протекает с неизменной скоростью, а при pH > 9,4 реакция замедляется.

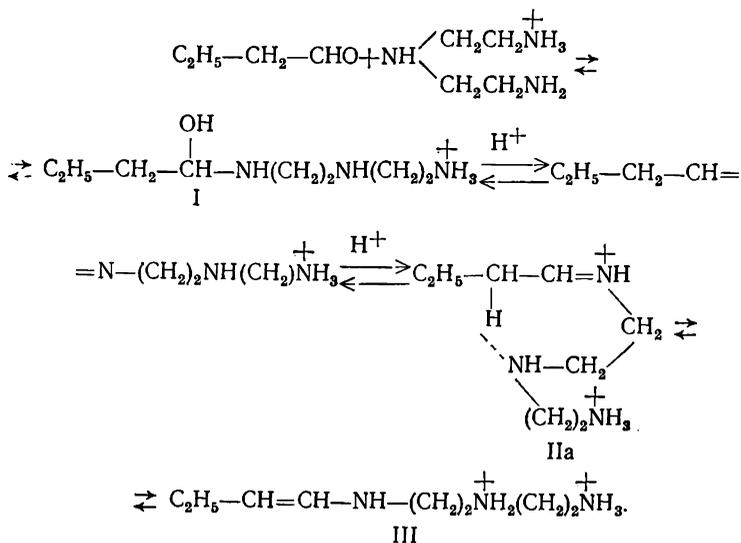
Исследования показали, что найден новый мощный катализатор альдольной конденсации масляного альдегида. Природа каталитического действия диаминодиэтиламина оказалась более сложной, чем в случаях, наблюдаемых нами ранее [1—3]. Диаминодиэтиламин обладает тремя функциональными группами основного характера, имеющими значения pK_a соответственно 4,3, 8,9 и 9,9 [4]. Это дает возможность для проявления бифункционального катализа аминогруппами в различных сочетаниях. Принципы бифункционального каталитического

действия аминов в альдольной конденсации сформулированы в работе [1]. Можно установить, что при конденсации масляного альдегида в присутствии диаминодиэтиламина наблюдается четыре различных механизма в интервалах рН 6—7,4, 7,4—8, 8—8,5 и рН > 8,5 соответственно. Наличие максимума на кривой зависимости скорости реакции от рН является характерным для конденсации, протекающей через имин и енамин как промежуточные активные соединения. Имин II возникает в реакции в соответствии со схемой Дженкса [5] через аминоспирт I, енамин III — по циклическому механизму, связанному с переносом протона. Образование имина в интервале рН 6—7,4, по-видимому, происходит при взаимодействии карбонильной группы альдегида со средней вторичной аминогруппой катализатора, имеющей наименьшее значение pK_a :



Роль протоноакцептора при образовании енамина может выполнять одна из первичных аминогрупп, значение pK_a которой понижено вследствие того, что в имине II имеется четвертичная аммониевая группа. Падение скорости может быть объяснено тем, что на одной из стадий реакции принимает участие протон, концентрация которого понижается с ростом рН.

Имин может быть образован при реакции карбонильной группы с первичной аминогруппой катализатора, что, по-видимому, наблюдается в интервале рН 7,4—8, где на кривой зависимости k_2 от рН имеется второй максимум:



Енамин III и в этом случае образуется через аминоспирт I, имин II и иммоний-ион IIa, причем протоноакцептором при возникновении

Как было показано для конденсации масляного альдегида в присутствии бутиламина, концентрация енола не зависит от рН растворов [6]. По этой причине и в интервале рН 8,5—9,4 не наблюдается изменения k_2 от рН для реакции, катализируемой диаминодиэтиламино. Однако при $\text{pH} > 9,4$ скорость конденсации снижается. Вероятно, это связано с тем, что образование енола идет через соль аминок спирта, концентрация которой резко падает в связи с уменьшением концентрации протона. Это не позволяет поддерживать нужную концентрацию енола. В дальнейшем енол конденсируется с молекулой масляного альдегида, и эта стадия лимитирует общую скорость реакции.

1. Бойко Т. С., Волкова Н. В., Ясников А. А. Специфическое действие аминокислот и аминов в альдольной и кротоновой конденсациях масляного альдегида.— Укр. хим. журн., 1963, 29, № 11, с. 1179—1187.
2. Кошечкина Л. П., Ясников А. А. Катализ диаминами альдольной конденсации масляного альдегида.— Там же, 1974, 40, № 9, с. 948—957.
3. Мельниченко И. В., Ясников А. А. Каталитическое действие гистидина и гистамина в альдольной конденсации *n*-масляного альдегида.— Там же, 1964, 30, № 7, с. 838—847.
4. Perrin D. D. Dissociation constants of organic bases in aqueous solution.— London, 1965, p. 18.
5. Дженкс У. Р. Механизм и катализ простых реакций карбонильной группы.— В кн.: Современные проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1967, с. 346.
6. Кошечкина Л. П., Ясников А. А. Катализ бутиламино альдольной конденсации *n*-масляного альдегида.— Укр. хим. журн., 1972, 38, № 6, с. 786—789.

Институт органической химии
АН УССР

Поступила
5 июля 1982 г.

УДК 547.26'297:541.128

КАТАЛИЗ УКСУСНОЙ И МАСЛЯНОЙ КИСЛОТАМИ РЕАКЦИИ БУТИРИЛФТОРИДА С БУТАНОЛОМ В СРЕДЕ ТОЛУОЛА

Н. П. Жильцов, Г. В. Семенюк, Л. М. Литвиненко

В реакциях хлорангидридов ароматических карбоновых кислот со спиртами [1]



как и с аминами [2], карбоновые кислоты выступают в роли бифункциональных катализаторов, эффект которых обусловлен наличием в их молекулах электронодонорного (C=O-группа) и электроноакцепторного (ОН-группа) центров. При этом монофункциональный 3,4-динитрофенол, содержащий лишь гидроксильную группу, каталитически неактивен, что подтверждает бифункциональный механизм катализа карбоновыми кислотами. В реакции алифатического хлорангидрида (бутирилхлорида) со спиртом [3] каталитическую активность проявляет и 3,4-динитрофенол, что, вероятно, связано с некоторыми отличиями переходных состояний для алифатического и ароматического субстратов. Бифункциональный механизм катализа предложен и для бутирилхлорида [4], где каталитическая активность уксусной кислоты в два раза выше, чем 3,4-динитрофенола, хотя кислотность последних практически одинакова [5]. Но поскольку отличие в катализе небольшое, интересно было изучить их каталитическую активность и в реакции с фторангидридом, так как фторангидриды особенно чувствительны к воздействию бифункциональных катализаторов [6].

В настоящей работе исследовано влияние добавок 3,4-динитрофенола, уксусной и масляной кислот на кинетику реакции бутирилфторида с бутанолом в толуоле при 25°. Расчет констант проводили по началь-