предъявляемыми к сточным водам, подаваемым на очистку или сбрасываемым в водоприемник.

На основании результатов исследований разработан технологический регламент на стабилизацию осадков сточных вод, который прошел проверку на очистных сооружениях г. Мосты. Промышленные испытания разработанной технологии стабилизации подтвердили достоверность основных результатов работы и свидетельствуют о высокой эффективности предлагаемого варианта стабилизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лихачева А.В., Марцуль В.Н., Магрел Л., Денис Л. Воздействие иловых площадок на окружающую среду // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2001. – №1. – С. 104 – 108.

2. Лихачева А.В., Марцуль В.Н. Оценка воздействия иловых площадок на окружающую среду в системе обращения с избыточным активным илом // Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов: Материалы междун. науч.-технич. конф. – Минск, 2001. – С. 159 – 164.

3. Марцуль В.Н., Лихачева А.В. Методы стабилизации осадков сточных вод / Обзорная информация. – Мн.: ОДО "Лоранж-2", 2001. – 48 с.

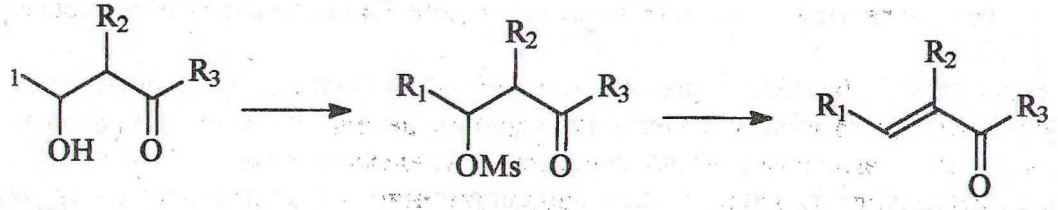
УДК 547.514.4

И.П. Антоневич, доцент

УЛУЧШЕННАЯ МЕТОДИКА ФОРМИРОВАНИЯ ЕНОНОВОГО ФРАГМЕНТА НА ОСНОВЕ β-ГИДРОКСИКЕТОНОВ

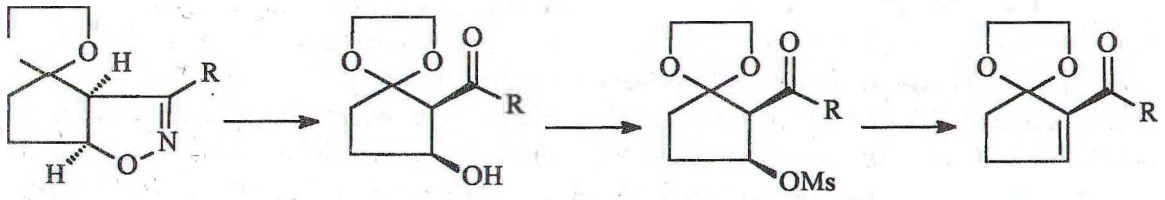
More effective and simple procedure employing the elimination of intermediate mesylate by supported on aluminium oxide triethylamine was used to construct the enone fragement from β-hydroxyketones. The enone products were obtained with higher yields and pure enough for further synthetic transformations.

Задача формирования фрагмента α,β-ненасыщенного кетона часто возникает в многостадийных синтезах различных органических, в том числе природных, соединений и их аналогов, например простагландинов (ПГ) [1,2] и др. Для конструирования молекулы целевого соединения еноновый фрагмент является весьма удобным и гибким инструментом и поэтому важным звеном в структуре ключевых соединений в синтезе многих органических соединений. В схемах синтеза ПГ и их аналогов эта задача решается различными способами, в том числе на основе β-гидроксикетонов путем мезилирования гидроксигруппы с последующим элиминированием промежуточно образующегося мезилата под действием пиридина, триэтиламина или диметиламинопиридина [1].



Ранее этот прием использовался нами для получения 2-ацил-1,1-этилендиоксициклопент-2-енов (4), являющихся новыми синтонами в изоксазольном подходе к синтезу простаноидов [2,3]. Предшествующие β-гидроксикетоны (2) были получены с

высокими выходами из циклопентаноизоксазолинов (1) методом каталитического гидрирования на никеле Ренея в присутствии борной кислоты. Формирование двойной связи в соединениях (2) при проведении реакции по традиционной методике [1] (метод А) приводило с умеренными выходами (около 60% в расчете на исходные β-гидроксикетоны) к целевым продуктам (4), загрязненным примесями. Следует отметить, что еноны (4) являлись основными продуктами восстановительного расщепления циклопентаноизоксазолинов (1) при действии гексакарбонилмолибдена в растворе ацетонитрила, однако выходы в данном случае были ниже, чем по упомянутой выше методике (см. таблицу). Таким образом, превращение β-гидроксикетонов (2) в еноны (4) было в данной схеме наименее эффективной процедурой, затрудняющей получение целевого продукта.



1 2 3 4

R = $(CH_2)_6CH_3$ (а); $(CH_2)_4COOMe$ (б); $(CH_2)_5COOMe$ (в)

Решение данной проблемы оказалось возможным за счет удачной находки, а именно: под действием триэтиламина, осажденного на нейтральном оксиде алюминия (метод Б), образование енонов (4) из соответствующих мезилатов происходит в мягких условиях, со значительно более высокими выходами, чище, эффективнее и методически проще. Так, нагревание мезилата (3а) с пиридином приводило с выходом 62% к енону (4а), загрязненному побочными продуктами, что требовало его выделения методом колоночной хроматографии [2]. С другой стороны, перемешивание при комнатной температуре бензольного раствора мезилата (3а) с триэтиламином, осажденным на нейтральном (Brokmann) оксиде алюминия,с последующим фильтрованием и упариванием дало с выходом 87% соответствующий енон (4а), достаточно чистый для дальнейшего использования в синтезе и не требующий дополнительного хроматографического выделения. Спектральные характеристики (ИК- и ПМР - спектры) этого соединения полностью соответствовали аналогичным характеристикам продукта (4а), полученного ранее по известной методике [2]. Применение такой процедуры для превращения β-гидроксикетонов (2б) и (2в) в соответствующие еноны (4б) и (4в) дало аналогичные результаты (см. таблицу).

Таблица

Физико-химические характеристики синтезированных соединений

№ соединения	Формула соединения	Молекулярная масса	Брутто-формула	Выход, %		Вид
				Мет.А	Мет.Б	
4а	R = C_7H_{15}	252,357	$C_{15}H_{24}O_3$	62	87	масло
4б	R = $(CH_2)_4COOCH_3$	268,35	$C_{14}H_{20}O_5$	63	91	масло
4в	R = $(CH_2)_5COOCH_3$	282,345	$C_{15}H_{22}O_5$	44*)	84	масло

*) По методике с гексакарбонилмолибденом

Таким образом, предложенный метод является простым, удобным и эффективным способом формирования енонового фрагмента и был использован для получения 1,1-этилендиокси-2-ацилциклопент-2-енов, являющихся перспективными ключевыми соединениями в синтезе природных соединений и их аналогов [3]. Отметим, что в настоящее время использование реагентов, осажденных на различных твердых носителях, находит все более широкое применение в органическом синтезе для осуществления самых разнообразных трансформаций [4,5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры синтезированных соединений были записаны на спектрофотометре Specord-IR 75 в тонком слое для маслообразных продуктов. Спектры ПМР растворов веществ в $CDCl_3$ с ТМС в качестве внутреннего стандарта получены на спектрометре Bruker AC-200 (200 МГц). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (элюент – эфир/гексан). Синтез исходных изоксазолинов (1) и их восстановительное расщепление приведено в работах [2,6].

К суспензии 10 г нейтрального (Brokmann) оксида алюминия в абсолютном бензоле (20 мл) добавили 0,4 мл триэтиламина, и смесь перемешивали при комнатной температуре. Затем прибавили бензольный раствор мезилата (3), полученного из 0,5 ммоль β-гидроксикетона (2), и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре, контролируя течение реакции методом аналитической ТСХ. По завершении реакции в результате фильтрования и упаривания получили соответствующий енон (4).

2-(Октаноил)-1,1-этилендиоксициклопент-2-ен (4а).

ИК-спектр, см $^{-1}$: 1680, 1620. Спектр ПМР, δ м.д. (J Гц): 0.89 т (3H, CH_3); 1.30 м (8H, $-(CH_2)_4-$); 2.65 т (2H, $COCH_2$); 3.98 м + 4.25 м (4H, $(CH_2O)_2$); 7.05 т (1H, =CH, J 2.9).

2-(5-Метоксикарбонилпентаноил)-1,1-этилендиоксициклопент-2-ен (4б).

ИК-спектр, см $^{-1}$: 1735, 1680, 1618. Спектр ПМР, δ м.д. (J Гц): 1.66 м (4H,$-(CH_2)_2-$); 2.33 т (2H, $\underline{CH_2}COOCH_3$); 3.68 с (3H, $COOCH_3$); 3.97 м + 4.23 м (4H, $(CH_2O)_2$); 7.03 т (1H, =CH, J 3).

2-(5-Метоксикарбонилпентаноил)-1,1-этилендиоксициклопент-2-ен (4в).

ИК-спектр, см $^{-1}$:1735, 1680, 1615. Спектр ПМР, δ м.д. (J Гц): 1.64 м (6H, $-(CH_2)_3-$); 2.32 т (2H, $\underline{CH_2}COOCH_3$); 3.68 с (3H, $COOCH_3$); 3.94 м + 4.24 м (4H, $(CH_2O)_2$); 7.05 т (1H, =CH, J 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Hazato A., Tanaka T., Watanabe K., et. al. Synthesis of thia-PGE_1 derivatives // Chem. Pharm. Bull. – 1985 – V. 33. – № 5. – P. 1815–1825.
2. Антоневич И.П., Лахвич Ф.А. Синтез 2-ацил-1,1-этилендиоксициклопент-2-енов // ЖОрХ. – 1998. – Т. 34. – Вып. 5. – С. 718–721.
3. Антоневич И.П., Лахвич Ф.А. Формирование ω-цепи простаноидов в 2-ацил-1,1-этилендиоксициклопент-2-енах // Весці НАН Беларусі, сер. хім. навук.– 1999. – № 2. – С. 76–80.
4. F. Guilier, D.Orain, M.Bradly. Linkers and cleavage strategies in solid-phase organic synthesis and combinatorial chemistry // Chem. Rew. – 2000. – V. 100. – № 6. – P. 2091–2158.
5. Wilson R., Clark J. Synthesis of a novel supported solid acid BF_3 catalyst // Chem. Commun. – 1998. – № 19. – P. 2135–2136.
6. Лахвич Ф.А., Хрипач В.А., Антоневич И.П., Янкова Т.В., Королева Е.В., Ахрем А.А. Изоксазолиновый подход к синтезу 7-кетопростаноидов // ХГС. – 1988. – № 7. – С. 966–971.