

- [4] М. Б. Ордян, Я. Т. Эадус, Арм. хим. ж., 19, 765 (1966); 20, 34 (1967).
 [5] Я. Т. Эадус, С. Д. Пирожков, К. В. Пузицкий, ЖАХ, 22, 1559 (1967).
 [6] H. Koch, W. Naaf, Lieb. Ann., 618, 251 (1958).

Поступило 17 XII 1980

Ереванский медицинский институт
 Институт органической химии
 имени Н. Д. Зелинского
 Академии наук СССР
 Москва

Журнал органической химии
 том XVII, вып. 12 (1981)

УДК 547.914 : 668.4

О СВОЙСТВАХ И СТРОЕНИИ ДИТЕРПЕНОВЫХ КИСЛОТ РЯДА ПИМАРАНА И ИЗОПИМАРАНА

И. И. Бардышев, А. С. Дегтяренко,
 Т. И. Петк, Г. С. Янковская

Получены пимаровая, сандаларопимаровая, изопимаровая, $\Delta^{8(9)}$ -изопимаровая и $\Delta^{8(9)}$ -пимаровая кислоты, а также их метиловые эфиры; восстановлением экзоциклических двойных связей синтезированы соответствующие дигидрокислоты, а восстановлением карбоксильных групп — спирты.

Из дитерпеновых трициклических кислот наиболее изученными являются пимаровая — 8(14),15-пимарадиен-4-карбоновая (Ia) и изопимаровая — 7.15-изопимарадиен-4-карбоновая (IIa) кислоты. Сандаларопимаровая — 8(14),15-изопимарадиен-4-карбоновая (IIa) и особенно $\Delta^{8(9)}$ -изопимаровая — 8(9),15-изопимарадиен-4-карбоновая (IVa) и $\Delta^{8(9)}$ -пимаровая — 8(9),15-пимарадиен-4-карбоновая (Va) кислоты изучены недостаточно. Не изучены также некоторые производные этих кислот.

Настоящее исследование посвящено выделению кислот (Ia—Va), получению ряда их производных и изучению их свойств и пространственного строения.

Для всех кислот, за исключением кислоты (Va), были получены метиловые эфиры [вещества (Iб—IVб)], спирты [соединения (Iв—IVв)] и дигидрокислоты [вещества (Iг—IVг)]. Как видно из данных табл. 1, температуры плавления дигидрокислот (Iг—IVг) всегда выше, а метиловых эфиров (Iб—IVб) и спиртов (Iв—IVв) значительно ниже, чем кислот (Ia—IVa), из которых они получены.

Изучение оптической активности полученных соединений представляет определенный интерес, поскольку по чувствительности она превосходит многие другие молекулярные постоянные. Дисперсия оптического вращения этанольных растворов кислот (Ia, IVa, Va) имеет вид плавных положительных кривых, а кислот (IIa, IIIa) — плавных отрицательных кривых. Из данных табл. 2 видно, что кислоты (Ia, IVa) и их производные (Iб, в, IVб, в) во всех растворителях имеют сравнительно высокие правое оптическое вращение, численная величина которого относительно мало изменяется в зависимости от природы растворителя. Кислота (IIa) и ее производные (IIб, в) во всех растворителях имеют сравнительно низкое левое оптическое вращение. В отличие от спиртов (Iв, IIIв, IVв) оптическое вращение спирта (IIв) нулевое в бензоле, правое в ацетонитриле и левое в других растворителях. Спирт (IIIв) во всех растворителях имеет левое оптическое вращение. Эфир (IIIб) в диэтиловом эфире недействителен, а во всех других растворителях имеет правое оптическое вращение. Кислота (IIIa) в этаноле недействительна, в диэтиловом эфире имеет левое, а во всех других растворителях — правое оптическое вращение.

Установить общие закономерности изменения величины, а иногда и знака оптического вращения, в зависимости от химического строения кис-

Таблица 1
Кислоты (Ia—Va) и их производные (Iб, в, г—IVб, в, г)

Соединение	Т. пл., °С	[α] _D ^а	Литературные данные	
			т. пл., °С	[α] _D ^а
Пимаровая кислота (Ia)	218—220	+84	219	+82.5 а [1]
Метилпимарат (Iб)	68—69.5	+74.3	68—69	+72 а [1]
Пимарол (Iв)	90—92	+98.6	87.5—89.5	+94 в [2]
Дигидропимаровая кислота (Iг)	242—244	+27	239—244	+23 а [4]
Сандаракопимаровая кислота (IIa)	171—173	—22	173—174	—20 в [2]
Метилсандаракопимарат (IIб)	67—68	—27	68—69	—21 в [2]
Сандаракопимарол (IIв)	64—66	—19.7	63—65	—11 в [6]
Дигидросандаракопимаровая кислота (IIг)	177—179	+23	170—174	+20.8 а [4]
Изопимаровая кислота (IIIa)	163—165	0.0	162—164	0.0 а [3]
Метилизопимарат (IIIб)	61.5—62.5	+2.5	61.5—62	0.0 в [3]
Изопимарол (IIIв)	88—90	—19.3	85—86	—18.6 в [9]
Дигидроизопимаровая кислота (IIIг)	172—174	—8.5	172—175	—7.2 а [4]
Δ ⁸⁽¹⁰⁾ -Изопимаровая кислота (IVa)	114—116	+115	106—107	+113 в [2]
Метил Δ ⁸⁽¹⁰⁾ -изопимарат (IVб)	71—72	+118.2	68—70	+118 в [3]
Δ ⁸⁽¹⁰⁾ -Изопимарол (IVв)	масло	+104.7		
Дигидро-Δ ⁸⁽¹⁰⁾ -изопимаровая кислота (IVг)	117—119	+76	107—108	+73 в [7]
Δ ⁸⁽¹⁰⁾ -Пимаровая кислота (Va)	138—140	+70.5	131—132	+70 а [7]

Примечание. ^а В абсолютном этаноле. ^б В хлороформе. ^в В 95% этаноле.

Таблица 2
Удельное вращение кислот (Ia—IVa) и их производных (Iб, в—IVб, в)
в абсолютных растворителях (с вещества 0.01 г/мл)

№ соединения	[α] _D ^а					
	ацетонитрил (ρ 3.94 Д)	метанол (ρ 1.70 Д)	этанол (ρ 1.68 Д)	диэтиловый эфир (ρ 1.17 Д)	гептан (ρ 0.60 Д)	бензол (ρ 0.60 Д)
Ia	+87.5	+56.9	+84	+78.8	+67	+75.5
Iб	+66.3	+55	+74.3	+87.9	+72.8	+75.2
Iв	+97.9	+95.2	+98.6	+93.7	+108	+110.9
IIa	—11.8	—22.4	—22	—21.8	—27.7	—13.8
IIб	—10.8	—28.2	—27	—12	—8.7	—58.4
IIв	+7.6	—18.6	—19.7	—11.2	—14.4	0.0
IIIa	+14.7	+6.9	0.0	—7.6	+5.2	+26.9
	+10.5 [8]	+4.4 [8]	0.0 [8]	—6.8 [8]	+4.8 [8]	+28.1 [8]
IIIб	+4.1	+3.8	+2.5	0.0	+8.9	+3.4
IIIв	—7.4	—14.8	—19.3	—14.7	—29.2	—29.9
	—2.0 [8]	—13.6 [8]	—18.6 [8]	—15.7 [8]	—20.5 [8]	—28.8 [8]
IVa	+125	+103.6	+115	+128.2	+119.5	+135.7
IVб	+117.6	+102.3	+118.2	+114	+106.7	+99.7
IVв	+110.7	+119.7	+104.7	+112.3	+116.4	+112.7

лот и их производных, а также от природы растворителя (в частности, от его полярности) не всегда представляется возможным. Однако из данных табл. 2 можно сделать полезный вывод. Так, при измерении оптической активности веществ, имеющих два и более асимметрических атома углерода, нельзя ограничиваться применением только одного растворителя, например, этанола. В этом случае обязательно следует применять по меньшей мере два растворителя — полярный и неполярный. Кроме того, данные табл. 2 несомненно могут быть использованы при определе-

нии этим методом количественного состава смесей кислот (Ia—IVa) и их производных путем простого математического расчета.

Для подтверждения структуры соединений (Ia—Va), (Iб, в, г—IVб, в, г) были изучены их спектры ЯМР ^{13}C . Из спектров получена информация о расположении двойных связей, о конфигурации заместителей при атомах C^4 и C^{12} , а также о предпочтительных конформациях циклогексеновых циклов. При отнесении линий были использованы данные работы [8] и общие закономерности в спектроскопии ЯМР ^{13}C [9].

Из данных табл. 3 видно, что во всех изученных соединениях атомы C^{12} и C^{20} дают сигналы при δ 15—20 м. д., следовательно, они находятся в аксиальном β -положении. Если бы они были в экваториальном α -положении, то они дали бы сигналы при δ 29 м. д. [10]. Карбоксильная группа при атоме C^4 во всех изученных соединениях находится в экваториальном α -положении. Химические сдвиги метильной и винильной групп кислот (Ia, IIa) при атоме C^{12} показывают, что основной конформацией кольца C этих соединений является деформированное полукресло—форма (A). Конформация (B) термодинамически невыгодна из-за 1,3-диаксиального взаимодействия между атомами C^{12} и C^{20} .

Как и следовало ожидать, первые углеродные атомы β -заместителей в положении 13 конформации (A) дают сигналы в более высоком поле, чем эти же атомы в случае α -заместителей [11]. Таким образом, по спектрам ЯМР ^{13}C легко определяется положение заместителей при атомах C^4 и C^{12} . Этерификация кислот мало влияет на химические сдвиги атомов углерода, за исключением атома C^{18} , сигналы которого заметно сдвигаются в более высокое поле (табл. 3). Восстановление карбоксильных групп в спиртовые очень сильно влияет на величины химических сдвигов атома C^{18} . Наблюдается также сдвиг в высокое поле для атома C^4 и менее заметные сдвиги в высокое поле для атомов C^6 , C^8 , C^9 (табл. 3). Все это дает дополнительную информацию для отнесения сигналов к этим атомам углерода. Восстановление экзоциклических винильных групп кислот сильно влияет на химические сдвиги атомов C^{12} и C^6 и слабо — на химические сдвиги всех других углеродных атомов.

В кислоте (IIIa) и ее производных (IIIб—г) химический сдвиг углерода в метиле, соединенном с атомом C^{12} , составляет ~ 21 м. д., что свидетельствует о его аксиальном β -положении; предпочтительной в этом случае является конформация (B). В кислоте (IVa) и ее производных (IVб—г) химический сдвиг этого же углеродного атома составляет ~ 28 м. д. и очень близок к сдвигу изомера пимарадиена с α -метильной группой в положении 13 [8]. Следовательно, конформация циклогексенового кольца должна быть такой, чтобы ее метильная группа находилась в экваториальном положении, т. е. конформация (Г). При аксиальном положении химический сдвиг углерода в метиле при атоме C^{12} должен был бы составлять ~ 23 м. д., как это и наблюдается для кислот (Va).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вращательная способность соединений и кривые ДОВ определены на спектрометре «JASKO-J-20». Спектры ЯМР ^{13}C соединений получены на спектрометре «WN-90» фирмы «Bruker», частота 22.62 МГц, при комнатной температуре, внутренний стандарт — TMS.

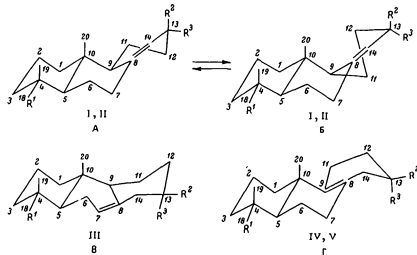
Температуры плавления веществ измерены на микронагревательном столике фирмы «Boetius» (ГДР).

Растворители очищали по методике [12].

Пимаровая кислота (Ia) получена из сосновой живичной канифоли по методике работы [1], $\Delta^{8(9)}$ -пимаровая кислота (Va) получена по методике работы [7]. Получение изопимаровой (IIa), сандаракимаровой (IIa) и $\Delta^{8(9)}$ -изопимаровой (IVa) кислот проведено по методике работы [13].

Метилловые эфиры (Iб—IVб) кислот (Ia—IVa) получали смешением растворов кислот в диэтиловом эфире с раствором диазометана в том же

Т а б л и ц а 3
Спектры ЯМР ^{13}C кислот (Ia—Va) и их производных (Iб, в, г—IVб, в, г)



№ соеди- нения	R ¹ (α)	R ² (β)	R ³ (α)	Растворитель	Химические сдвиги ^{13}C , δ, м. д.							
					C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸
Ia	COOH	CH=CH ₂	CH ₃	CDCl ₃	38.3	18.1	37.2	47.4	48.9	24.0	35.4	138.1
Iб	COOCH ₃	CH=CH ₂	CH ₃	CCl ₄	38.3	18.1	37.0	47.2	49.0	24.7	35.3	137.9
Iв	CH ₂ OH	CH=CH ₂	CH ₃	CCl ₄	38.9	18.4	35.6	38.2	48.0	22.5	35.6	138.0
Iг	COOH	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CDCl ₃	38.8	18.5	37.5	47.4	49.5	25.3	35.9	135.9
IIa	COOH	CH ₃	CH=CH ₂	CHCl ₃	38.4	18.2	37.2	47.2	48.5	24.8	35.5	136.2
IIб	COOCH ₃	CH ₃	CH=CH ₂	CCl ₄	38.7	18.4	37.2	47.6	49.4	25.1	35.7	136.6
IIв	CH ₂ OH	CH ₃	CH=CH ₂	CCl ₄	39.5	18.9	36.0	37.7	48.3	22.9	36.1	137.5
IIг	COOH	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CCl ₄	38.9	18.5	37.4	47.3	49.3	25.0	35.7	136.1

Таблица 3 (продолжение)

№ соеди- нения	R' (α)	R' (β)	R' (α)	Растворитель	Химические сдвиги ^{13}C , δ, м. д.							
					C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸
IIIa	COOH	CH ₃	CH=CH ₂	CDCl ₃	37.8	18.0	36.8	46.4	45.1	25.2	121.2	135.8
IIIб	COOCH ₃	CH ₃	CH=CH ₂	CDCl ₃	39.0	18.1	37.1	46.7	45.5	25.3	121.3	135.8
IIIв	CH ₂ OH	CH ₃	CH=CH ₂	CDCl ₃	39.2	17.8	35.4	36.6	43.6	23.1	121.1	135.5
IIIг	COOH	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CCl ₄	38.8	17.8	37.3	46.0	44.7	20.1	120.6	136.0
IVa	COOH	CH ₃	CH=CH ₂	CCl ₄	36.3	18.0	36.3	46.9	45.6	21.4	31.7	124.3
IVб	COOCH ₃	CH ₃	CH=CH ₂	CDCl ₃	36.8	18.3	35.9	47.9	46.6	21.7	32.0	124.8
IVв	CH ₂ OH	CH ₃	CH=CH ₂	CCl ₄	36.1	18.3	35.0	37.7	45.1	18.5	32.0	124.4
IVг	COOH	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CDCl ₃	37.0	18.4	36.1	47.6	46.2	21.8	32.2	125.2
Va	COOH	CH=CH ₂	CH ₃	CCl ₄	36.2	18.4	37.0	47.4	46.4	21.7	32.2	124.7

Таблица 3 (продолжение)

№ соеди- нения	Химические сдвиги ^{13}C , δ, м. д.										
	C ⁹	C ¹⁰	C ¹¹	C ¹²	C ¹³	C ¹⁴	C ¹⁵	C ²⁰	R ¹ *	R ²	R ³
Ia	51.6	37.9	19.1	35.7	38.7	128.7	16.8	15.1	186.2	147.5 113.0	29.6
IG	51.6	38.0	18.9	35.7	38.6	128.6	17.0	15.0	177.8 51.3	147.1 113.1	29.5
Id	51.5	38.7	19.3	35.9	38.8	128.3	18.1	15.5	72.4	147.7 112.9	29.6
Iг	51.4	38.0	19.0	33.6	33.9	132.1	17.1	15.2	182.0	34.3 8.5	27.5
IIa	50.7	37.8	18.8	34.6	37.4	129.3	16.8	15.3	185.3	26.2	149.0 110.5
IIб	50.9	38.0	18.8	34.9	37.5	129.4	17.1	15.4	178.6 51.3	26.2	148.7 110.4
IIв	51.1	38.6	19.3	36.1	38.1	129.1	18.1	15.9	71.7	26.3	149.3 110.3
IIг	51.8	37.7	19.2	33.9	34.1	131.6	17.1	15.2	181.6	25.8	36.6 8.1
IIIa	52.1	35.1	20.1	36.2	37.1	46.2	17.1	15.3	186.1	21.5	150.4 109.4
IIIб	51.9	35.2	20.1	36.2	36.9	46.2	17.5	15.3	178.4 52.2	21.6	150.6 109.4
IIIв	51.6	34.9	20.0	36.0	37.1	45.9	17.8	15.3	72.0	21.2	150.2 109.0
IIIг	52.3	33.4	24.9	36.9	34.9	46.6	17.0	15.2	183.5	21.0	36.2 7.6
IVa	135.8	36.7	20.9	34.8	35.4	41.8	16.3	19.6	184.6	27.8	145.2 110.6
IVб	136.8	36.8	21.1	35.0	37.1	42.2	16.6	19.7	179.6 51.8	27.8	146.5 111.0
IVв	137.1	37.5	21.1	35.0	35.0	42.1	17.5	19.9	71.7	27.8	146.0 111.0
IVг	136.2	37.0	20.6	33.9	31.2	43.6	16.3	19.7	185.7	25.9	30.9 8.1
Va	136.1	37.1	20.7	34.3	34.9	42.6	16.5	19.7	182.0	148.9 109.8	23.6

Примечание. * Сдвиг углеродного атома в группах COOH и COOCH₃ сильно изменяется в зависимости от растворителя и концентрации вещества.

растворителе. Дигидрокислоты (Iг—Ivг) получали восстановлением винильных групп кислот (Iа—Ivа) по методике работы [4]. Восстановление карбоксильных групп кислот (Iа—Ivа) в спиртовые с получением спиртов (Iв—Ivв) проводили по методике работы [6].

Литература

- [1] И. И. Бардышев, А. Г. Соколов, О. И. Черняева, ЖПХ, 31, 609 (1958).
- [2] N. J. Mason, R. V. Lawrence, J. Chem. Eng. Data, 12, 279 (1967).
- [3] H. Erdman, L. Westfelt, Acta Chem. Scand., 17, 1826 (1963).
- [4] J. W. Apstemon, V. R. Demarco, L. Lemke, Canad. J. Chem., 43, 2793 (1965).
- [5] S. Nagakama, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 886 (1964).
- [6] D. E. Baldwin, V. M. Loeblich, R. V. Lawrence, J. Org. Chem., 23, 25 (1958).
- [7] O. E. Edwards, R. Howe, Canad. J. Chem., 37, 760 (1959).
- [8] E. Wenkert, B. L. Buckwalter, J. Am. Chem. Soc., 94, 4367 (1972).
- [9] J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, L., 404 (1972).
- [10] S. Braun, H. Breitenbach, Tetrahedron, 33, 145 (1977).
- [11] Г. Левин, Г. Нельсон. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. Мпр, 45 (1975).
- [12] А. Вайсбергер, Э. Проскауэр. Органические растворители. ИЛ (1958).
- [13] И. И. Бардышев, А. С. Демьяненко, А. Л. Перцовский, Изв. АН БССР, сер. хим. н., 72 (1980).

Получено 28 I 1981

Журнал органической химии
том XVII, вып. 12 (1981)

УДК 547.841 : 541.128

ОБРАЗОВАНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И ИНГИБИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ФЕНОЛОВ В ОКИСЛЯЮЩИХСЯ 1,1-ДИАЛКОКСИАЛКАНАХ

Г. Я. Эстрина, С. А. Агашева, М. Р. Скурко,
Э. М. Куражикин, У. Б. Иمامов, С. С. Злотский,
Д. Л. Разманкулов

Зарождение цепей в окисляющихся 1,1-диалкоксиалканах протекает по тримолекулярному механизму со скоростью $v_a = k_a [AH]^3 [O_2]$. Из сопоставления значений k_a при одной температуре следует, что замеситель, способный стабилизировать несвязанный электрон на атоме углерода, смежном с двумя атомами кислорода, заметно увеличивает реакционную способность 1,1-диалкоксиалкана. Исследованы кинетические закономерности ингибированного окисления 1,1-дибутоксизтана в присутствии производных фенола, найденные стехиометрические коэффициенты ингибирования f близки к 2. Наиболее эффективными антиоксидантами являются серосодержащие производные 3,5-дитрет-бутил-4-оксибензальдегида, сочетающие ингибирующую активность с каталитической способностью разрушать гидропероксиды без образования свободных радикалов.

Линейные ацетаты широко применяются в качестве растворителей смол и лаков [1], присадок к смазочным маслам [2], фторореагентов [3] и эмульгаторов [4]. Окисление — наиболее существенный фактор, вызывающий ухудшение ценных свойств ацетатов.

Ранее было установлено, что 1,1-диалкоксиалканы легко окисляются в жидкой фазе по радикально-цепному механизму с квадратичным образом цепей на пероксирадикалах [5, 6]. Цепной процесс включает в себя элементарные реакции зарождения, продолжения, обрыва и вырожденного разветвления цепей. К настоящему времени достаточно подробно изучены реакции трех последних типов [6, 7], в то время как вопрос о механизме зарождения цепей остается неясным. Выбор способа стабилизации 1,1-диалкоксиалканов неразрывно связан с изучением механизма