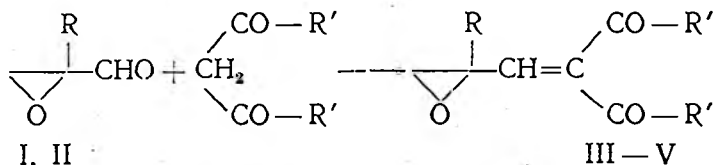


И. Г. ТИЩЕНКО, И. Ф. РЕВИНСКИЙ,
ПРАДИП НАХАР, Н. М. ЖУК

КОНДЕНСАЦИЯ 2-ФОРМИЛОКСИРАНОВ С НЕКОТОРЫМИ КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

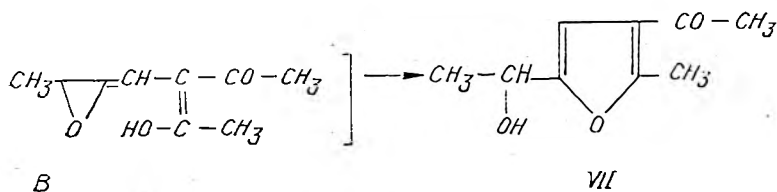
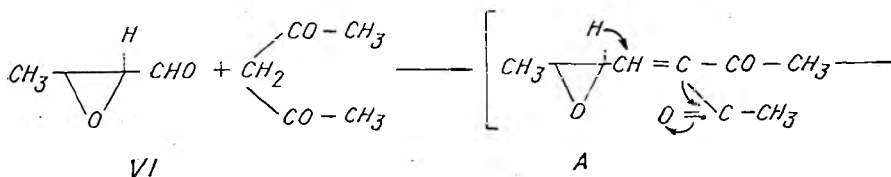
В работе [1] показано, что глицидный альдегид при конденсации с малоновым эфиром образует обычный продукт реакции Кневенагеля, а с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром продукты конденсации циклизуются в производные фурана. Некоторые реакции альдольной конденсации 2,3-эпоксибутанала с карбонильными соединениями изучены в работе [2].

В настоящей работе нами исследованы конденсации 2-алкилзамещенных 2-формилоксиранов с карбонильными соединениями. Так, установлено, что 2-этил-2-формилоксиран с малоновым эфиром и с ацетилацетоном дает только продукты реакции Кневенагеля. Аналогично, без последующей циклизации до производного фурана реагирует и 2-изопропил-2-формилоксиран (II) с ацетилацетоном.



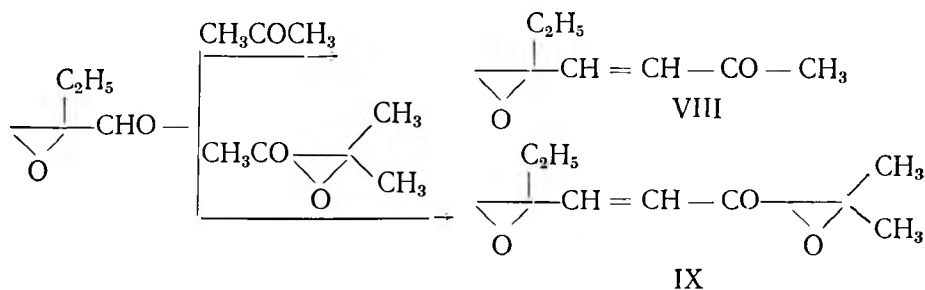
I, III — R = C₂H₅, R' = OC₂H₅; IV — R = C₂H₅, R' = CH₃; II, V — R =
= изо — C₃H₇, R' = CH₃.

Однако 3-метил-2-формилоксиран (VI), у которого в α-положении к альдегидной группе имеется атом водорода, реагирует аналогично глицидному альдегиду [1] с образованием производного фурана (VII).



При взаимодействии 2-алкилзамещенных 2-формилоксиранов (I, II) с ацетилацетоном образуются только продукты реакции Кневенагеля (IV, V), так как их дальнейшее превращение по приведенной схеме невозможно из-за отсутствия в положении два оксиранового цикла протона, принимающего участие в образовании енольной формы типа (B).

Взаимодействие 2-этил-2-формилоксирана с ацетоном и окисью окиси мезитила в слабощелочных средах приводит к продуктам альдольной конденсации (VIII, IX).



По сравнению с незамещенными в положении два формилоксиранами для протекания реакции в данном случае требуются более жесткие условия. Наряду с продуктами альдольной конденсации (VIII, IX) при этом образуется заметное количество веществ альдольного присоединения. Выделить их в чистом виде нам не удалось, так как в процессе очистки всегда идет их частичная дегидратация.

Синтезированные соединения

Соединение	Выход, %	$t_{\text{кип}}^*$, °С (мм)	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
					С	Н		С	Н
III	60*	104—105 (3)	1,0897	1,4612	59,18	7,54	$C_{12}H_{18}O_5$	59,49	7,49
IV	78*	90—91 (10)	1,0260	1,4450	65,51	7,40	$C_{10}H_{14}O_3$	65,91	7,74
V	75*	69—70 (2)	1,0065	1,4790	67,17	8,29	$C_{11}H_{16}O_3$	67,32	8,22
VII	73	135 (4)	1,1153	1,5054	63,93	7,05	$C_9H_{12}O_3$	64,27	7,19
VIII	40	79—80 (2)	0,9720	1,4606	68,12	8,85	$C_8H_{12}O_2$	68,54	8,63
IX	45	112 (2)	1,0515	1,4703	67,27	8,30	$C_{11}H_{16}O_3$	67,32	8,22

* Выход рассчитан, исходя из количества прореагировавших исходных соединений.

Строение синтезированных соединений (III—IX) подтверждено элементным анализом (см. таблицу), ПМР и ИК спектрами.

В ПМР спектре 2-этил-2,3-эпоксипропилиденмалоната (III) геминальные протоны оксиранового цикла дают синглет с δ 2,70 м. д. Аналогично указанные протоны проявляются в ПМР спектре и исходного 2-этил-2-формилоксирана [3]. Протон двойной $C=C$ связи дает синглет с δ 6,84 м. д. Этильные протоны сложноэфирных групп являются эквивалентными и проявляются как триплет с δ 1,27 м. д. и кватрет с δ 4,20 м. д. ($J=7,5$ Гц).

В ИК спектре соединения (III) полосы поглощения при 1658 и 1735 cm^{-1} обусловлены валентными колебаниями соответственно двойной $C=C$ связи и карбонильной группы. Поглощение эпоксидного цикла проявляется при 870 cm^{-1} .

В спектрах ПМР соединений (IV) и (V) следует отметить наличие двух сигналов (синглетов) метильных протонов ацильных групп с δ 2,23, 2,43 и 2,20, 2,46 м. д. соответственно. Это явление связано с неэквивалентностью ацильных групп, обусловленной наличием в растворе, по крайней мере, двух конформеров со значительным энергетическим барьером вращения. Причиной этого могут быть либо стерические препятствия вращению одной из ацильных групп, либо увеличение ковалентности между двойной $C=C$ связью и карбонильной группой за счет сопряжения. Плоскостное строение и высокая степень сопряжения кратных связей в 2-этил- и 2-изопропил-2,3-эпоксипропилиденацетилацетонах

(IV, V) подтверждается смещением их ИК поглощения в длинноволновую область ($\nu_{C=O}$ 1670, $\nu_{C=C}$ 1590 см^{-1}). Протоны при двойной связи соединений (IV, V) дают синглеты с δ 6,14 и 6,02 м. д. Геминальные протоны эпоксицикла указанных соединений проявляются в виде двух дублетов с δ 2,48, 2,59 и 2,70, 2,82 м. д. ($J=6,0$ Гц).

В ПМР спектре 2-метил-3-ацетил-5-(1-оксиэтил)-фурана (VI) три метильные группы дают два синглета с δ 2,20, 2,40 и дублет с 1,36 м. д. ($J=7$ Гц). Протон, связанный с циклом, протон оксигруппы и метиловый протон дублет соответственно два синглета с δ 6,24, 4,03 и кватреть с δ 4,60 м. д. ($J=7$ Гц).

В ИК спектре поглощение при 1725 см^{-1} соответствует карбонильной группе. Широкая полоса поглощения с максимумом при 3440 и узкая при 3610 см^{-1} обусловлены наличием связанной и свободной оксигрупп.

Конденсация 2-этил-2-формилоксирана с ацетоном и окисью окиси мезитила идет с высокой степенью стереоселективности с образованием непредельных эпоксикетонов транс-конфигурации, о чем свидетельствуют их ПМР спектры. Так, протоны двойных связей 2-этил-1,2-эпокси-3-гексен-5-она (VIII) и 2-этил-1,2,6,7-диэпокси-3-октен-5-она (IX) дают соответственно два дублета с δ 6,20, 6,51 и 6,42, 6,75 м. д. ($J=16$ Гц). В ПМР спектре непредельного диэпоксикетона (IX) один из протонов двойной связи, протоны трех метильных групп и протон оксиранового цикла дают по два характерных для них сигнала. Связано это, вероятно, с образованием двух диастереомеров в соотношении примерно 1:1, что следует из интегральной кривой.

В ИК спектрах соединений (VIII, IX) полосы поглощения при 1680, 1610 и в области 860—880 см^{-1} относятся соответственно к валентным колебаниям $C=O$ групп двойных $C=C$ связей и эпоксициклов.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР записаны на спектрометре Varian-NA-100, 100 МГц (10 %-ные растворы в CCl_4 , внутренний стандарт — тетраметилсилан), ИК спектры — на спектрофотометре UR-20 в растворе CCl_4 .

Исходные 2-формилоксираны получены окислением соответствующих непредельных альдегидов щелочной перекисью водорода. Их физико-химические константы соответствовали литературным [3—5].

Конденсацию 2-этил-2-изопропил- и 3-метил-2-формилоксиранов с ацетилацетоном проводили по ранее описанной методике [1]. Выход и физико-химические константы полученных соединений (IV, V, VII) приведены в таблице.

2-Этил-2,3-эпоксипропилиденмалонат (III). Смесь 0,1 моля 2-этил-2-формилоксирана, 0,12 моля малонового эфира и 0,5 мл пиперидина в 30 мл бензола оставляли при комнатной температуре на двое суток. После отгонки бензола продукты реакции выделяли перегонкой в вакууме.

2-Этил-1,2-эпокси-3-гексен-5-он (VIII) и 2-этил-7-метил-1,2,6,7-диэпокси-3-октен-5-он (IX). К смеси 0,1 моля 2-этил-2-формилоксирана и 0,5 моля ацетона или 0,1 моля окиси окиси мезитила при перемешивании добавили в течение 30 мин 5 мл 5 %-ного метанольного раствора едкого натра. Реакционную смесь перемешивали еще 1 ч, нейтрализовали 5 %-ной уксусной кислотой и экстрагировали эфиром. После обычной дальнейшей обработки продукты выделили перегонкой в вакууме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Williams P. H., Payne G. B., Sullivan W. J., Vann Ess P. R.— J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 4883.
2. Садых-Заде С. И., Курбанов С. Б., Пашаев З. М., Абдулаева Л. С.— Докл. АН АзССР, 1977, т. 33, № 9, с. 19.
3. Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Гринкевич В. Г., Субоч В. Л.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1978, № 1, с. 28.
4. Payne G. B.— J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4901.
5. Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Нахар Прадип.— ДАН БССР, 1982, т. 25, № 1, с. 53.

Поступила в редакцию
10.12.81.

Кафедра органической химии