

3. Ермоленко И. Н., Лазарева Т. Г. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1984. № 4. С. 26.
4. Ермоленко И. Н., Лазарева Т. Г. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29. № 1. С. 62.
5. Ермоленко И. Н., Мазель М. И. // Уч. зап. БГУ. Сер. хим. наук. 1954. Вып. 20. С. 234.
6. Полков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976.
7. Ермоленко И. Н., Лазарева Т. Г., Борисенко Е. М. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1986. № 1. С. 40.
8. Савастенко Г. Н. Исследование фотохимических превращений некоторых целлюлозных материалов: Автореф. дис... канд. хим. наук. Минск, 1968.
9. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л., 1976.

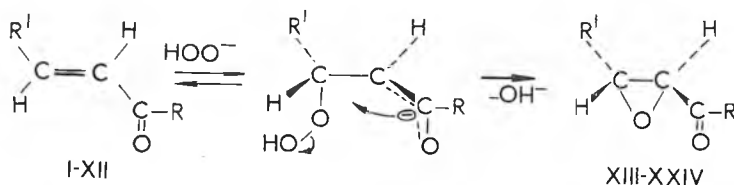
УДК 547.384+541.127

В. Н. СЫТИН, И. Г. ТИЩЕНКО

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ транс-АЛКИЛ-β-АЛКИЛ(АРИЛ)ВИНИЛКЕТОНОВ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Эпокси́дирование α, β-ненасыщенных карбонильных соединений перекисью водорода в щелочной среде является одним из наиболее эффективных методов синтеза ацилоксиранов [1—5]. Широкое применение последних в органическом синтезе обусловлено их доступностью, а также высокой реакционной способностью трехчленной гетероциклической системы и сопряженной с ней карбонильной группы в реакциях с нуклеофильными и электрофильными реагентами.

В последние годы разрабатываются способы получения длинноцепочных алканоилоксиранов, являющихся структурными фрагментами некоторых природных соединений [6]. Ранее нами сообщалось об удобном методе синтеза алкил-β-алкил(арил)винилкетон-ов взаимодействием высших алкил-β-диметиламиновинилкетон-ов с реагентами Гриньяра [7]. В настоящей работе указанные непредельные соединения (I—X), а также не описанные ранее алкил-β-(2-этоксинафтил)винилкетон-ы (XI—XII) действием перекиси водорода в щелочной среде превращены в соответствующие транс-3-алкил(арил)-2-алканоилоксираны (XIII—XXIV) (табл. 1), причем для алкил-β-нафтилзамещенных винилкетон-ов (IX—XII) исследована также кинетика этой реакции:



$R = C_7H_{15}$, $R' = CH_3$ (I, XIII), C_5H_{11} (II, XIV); $R = C_5H_{11}$, $R' = 4-CH_3C_6H_4$ (III, XV), $4-CH_3OC_6H_4$ (IV, XVI), $4-C_2H_5OC_6H_4$ (V, XVII); $R = C_7H_{15}$, $R' = 4-CH_3C_6H_4$ (VI, XVIII), $4-CH_3OC_6H_4$ (VII, XIX), $4-C_2H_5OC_6H_4$ (VIII, XX); $R = C_4H_9$, $R' = 1-C_{10}H_7$ (IX, XXI), $2-C_{10}H_7$ (X, XXII), $2-C_2H_5OC_{10}H_6$ (XI, XXIII); $R = C_5H_{11}$, $R' = 2-C_2H_5OC_{10}H_6$ (XII, XXIV).

При этом оказалось, что эпокси́дирование алифатических гептил-β-алкилвинилкетон-ов (I, II) наиболее гладко протекает в водно-диоксановом растворе. При окислении этих кетон-ов в метаноле в продуктах реакции наблюдалась (по данным ПМР спектроскопии) примесь β-метокси-кетон-ов в количестве 10—15 %. В то же время эпокси́дирование алкил-β-арилвинилкетон-ов (III—XII) до соответствующих ацилоксиран-ов наиболее гладко идет в метанольном растворе, где реакция протекает с высокой степенью региоселективности.

Состав и строение кетон-ов (XI—XII) и 3-алкил(арил)-2-алканоилоксиран-ов (XIII—XXIV) подтверждены элементарным анализом, ИК и ПМР спектрами (табл. 1, 2).

Физико-химические константы синтезированных соединений (XI—XXIV)

Номер соединения	Соединение	Выход, %	$t_{\text{кип.}}$ (р, мм), $t_{\text{пл.}}$, °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
						С	Н		С	Н
XI	1-(2-Этоксинафтил)-1-гептен-3-он	57	39	—	—	80,64	7,99	$C_{19}H_{22}O_2$	80,81	7,85
XII	1-(2-Этоксинафтил)-1-октен-3-он	55	36	—	—	81,23	8,12	$C_{20}H_{24}O_2$	81,04	8,16
XIII	3-Метил-2-октаноилоксиран	81	89—90 (1)	0,9110	1,4405	71,48	10,76	$C_{11}H_{20}O_2$	71,70	10,94
XIV	3-Пентил-2-октаноилоксиран	89	134—135 (1)[10]	0,8938	1,4473	—	—	—	—	—
XV	3-(4-Метилфенил)-2-гексаноилоксиран	89	57	—	—	77,71	8,47	$C_{15}H_{20}O_2$	77,55	8,68
XVI	3-(4-Метоксифенил)-2-гексаноилоксиран	81	93	—	—	72,46	7,94	$C_{15}H_{20}O_3$	72,55	8,12
XVII	3-(4-Этоксифенил)-2-гексаноилоксиран	85	88	—	—	73,29	8,63	$C_{16}H_{22}O_3$	73,25	8,45
XVIII	3-(4-Метилфенил)-2-октаноилоксиран	90	67	—	—	78,63	9,22	$C_{17}H_{24}O_2$	78,42	9,29
XIX	3-(4-Метоксифенил)-2-октаноилоксиран	88	92	—	—	73,97	8,59	$C_{17}H_{24}O_3$	73,88	8,75
XX	3-(4-Этоксифенил)-2-октаноилоксиран	84	86	—	—	74,33	9,09	$C_{18}H_{26}O_3$	74,45	9,02
XXI	3-(1-Нафтил)-2-пентаноилоксиран	79	172—174 (1,5)[10]	—	1,5812	—	—	—	—	—
XXII	3-(2-Нафтил)-2-пентаноилоксиран	93	68—69	—	—	80,09	7,01	$C_{17}H_{18}O_2$	80,28	7,13
XXIII	3-(2-Этоксинафтил)-2-пентаноилоксиран	90	85	—	—	76,40	7,59	$C_{19}H_{22}O_3$	76,48	7,43
XXIV	3-(2-Этоксинафтил)-2-гексаноилоксиран	87	73[10]	—	—	—	—	—	—	—

Спектры ПМР

Номер соедине- ния	Химические сдвиги, δ , м. д.						
	CH ₃	(CH ₂) _n	CH ₂ CO	α -CH(J)	β -CH(J)	Ar	Заместитель в ароматическом кольце (J)
XI	0,83 т	1,03—1,73 м	2,45 т	6,73 д (16)	7,89 д (16)	6,83—8,07 м	4,00 кв (7), 1,34 т (7)
XII	0,82 т	0,97—1,73 м	2,45 т	6,76 д (16)	7,90 д (16)	6,83—8,10 м	4,02 кв (7), 1,37 т (7)
XIII	0,83 т, 1,33 д	0,97—1,63 м	1,90—2,50 м	2,96 д (2)	2,86—3,13 м	—	—
XIV	0,83 т	1,01—1,73 м	1,93—2,56 м	2,90 д (2)	2,80—3,03 м	—	—
XV	0,81 т	0,97—1,62 м	1,93—2,43 м	3,14 д (2)	3,72 д (2)	6,94 с	2,20 с
XVIII	0,83 т	1,02—1,63 м	2,01—2,46 м	3,17 д (2)	3,76 д (2)	6,96 с	2,24 с
XIX	0,83 т	0,99—1,63 м	2,03—2,46 м	3,16 д (2)	3,76 д (2)	6,63 д, 6,99 д	3,66 с
XXI	0,89 т	1,05—1,73 м	2,13—2,57 м	3,23 д (2)	4,36 д (2)	6,97—7,97 м	—
XXII	0,89 т	1,07—1,70 м	2,17—2,50 м	3,32 д (2)	3,94 д (2)	7,02—7,80 м	—
XXIII	0,84 т	1,02—1,70 м	2,11—2,50 м	3,32 д (2)	4,02 д (2)	6,80—8,18 м	3,94 кв (7), 1,30 т (7)
XXIV	0,83 т	1,00—1,70 м	2,13—2,48 м	3,34 д (2)	4,06 д (2)	6,83—8,19 м	3,99 кв (7), 1,33 т (7)

В ИК спектрах алкил-β-(2-этоксинафтил)винилкетонов (XI—XII) две полосы поглощения средней интенсивности в области 1685 и 1660 см⁻¹ отвечают валентным колебаниям С=О группы. Слегка расщепленная интенсивная полоса поглощения при 1600 см⁻¹ характеризует валентные колебания двойных связей еноновой группировки и ароматического цикла. Расщепление полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы связано с происходящей в растворе *s-цис-s-транс*-изомеризацией. Полоса в области 980 см⁻¹ позволяет идентифицировать кетоны (XI—XII) как *транс*-изомеры. *Транс*-конфигурация двойной связи в этих кетонах подтверждается также спектрами ПМР, в которых сигналы винильных протонов группировки —СО—СН=СН— имеют структуру дублетов с константой спин-спинового взаимодействия ~16 Гц.

В ИК спектрах ацилоксиранов (XIII—XX) наблюдается сильная полоса поглощения карбонильной группы в области 1720 см⁻¹. Нафтилзамещенные оксираны (XXI—XXIV) характеризуются более низкой частотой νC=O (1710 см⁻¹). Наличие оксиранового цикла в соединениях (XIII—XXIV) подтверждается полосой поглощения средней интенсивности в области 850—890 см⁻¹. В спектрах ПМР оксиранов (XIII—XXIV) константа спин-спинового взаимодействия протонов эпоксидного цикла, равная 2 Гц, свидетельствует о *транс*-конфигурации оксиранов.

Для выяснения влияния нафтильных заместителей при β-углеродном атоме кетонов: бутил-β-(1-нафтил)винилкетона (IX), бутил-β-(2-нафтил)винилкетона (X), бутил-β-(2-этоксинафтил)винилкетона (XI) и амил-β-(2-этоксинафтил)винилкетона (XII) на реакционную способность их при окислении гидроперекисным ионом была исследована кинетика этой реакции в водно-метанольном растворе. Кинетические измерения и их обработку проводили по методу, описанному нами ранее при изучении реакционной способности серии алкил(арил)стирилкетонов [8].

Таблица 3

Константы скорости эпоксидирования
алкил-β-арилвинилкетонов, 80 %-ный водный
метанол, 15 °С

Кетон	К · 10 ² , л/моль · с
Бутил-β-фенилвинилкетон	2,54*
Бутил-β-(1-нафтил)винилкетон	2,86
Бутил-β-(2-нафтил)винилкетон	2,31
Бутил-β-(2-этоксинафтил)винилкетон	1,16
Амил-β-(2-этоксинафтил)винилкетон	1,07

* См. работу [9].

Реакция имеет первый порядок по непредельному кетону и первый по гидроперекисному иону НО₂. Полученные константы скорости второго порядка приведены в табл. 3. Как следует из этих данных и данных по эпоксидированию бутил-β-фенилвинилкетона [9], бутил-β-нафтилзамещенные α, β-ненасыщенные кетоны эпоксируются примерно с одинаковой скоростью, и только введение этоксигруппы в β-положение нафтильного радикала заметно понижает скорость реакции. Это связано в основном с увеличением пространственного фактора у β-углеродного атома, который на определяющей стадии подвергается атаке ионом НО₂. Кроме того, необходимо учитывать положительный мезомерный эффект этоксигруппы, которая понижает электрофильность β-углеродного атома. Замена бутильного радикала на пентильный у карбонильной группы в кетоне (XII) практически не влияет на скорость реакции.

Экспериментальная часть

Индивидуальность синтезированных ацилоксиранов (XIII—XXIV), а также исходных кетонов (I—XII) установлена методом ТСХ на пластинках «Silufol», элюент эфир — гексан (1:1—1:2) (проявление в парах йода). ИК спектры получены на спектрофотометре «Specord 75 IR» в

растворе CCl_4 (0,15 М растворы образцов, толщина поглощающего слоя 0,23 мм). Спектры ПМР сняты на спектрометре «Tesla BS467 А» в CCl_4 (60 МГц, внутренний стандарт — ТМС).

Синтез алкил-β-алкил(арил)винилкетонов (I—X) проведен по методике, описанной в работе [7].

Алкил-β-(2-этоксинафтил)винилкетоны (XI—XII) получены конденсацией бутил-β-хлорвинилкетона ($t_{\text{кип.}}$ 69,5—70 °С (10 мм), n_D^{20} 1,4638) и амил-β-хлорвинилкетона ($t_{\text{кип.}}$ 87—88 °С (12 мм), n_D^{20} 1,4615 [11]) с этиловым эфиром β-нафтола в условиях реакции Густавсона — Фриделя — Крафта с применением в качестве конденсирующего средства эквивалентных количеств хлорного олова по методике [12]. Полученные алкил-β-(2-этоксинафтил)винилкетоны — желтые кристаллические вещества. Выходы и свойства их представлены в табл. 1.

3-Алкил-2-октаноилоксираны (XIII—XIV) получены окислением кетонов (I, II) щелочной перекисью водорода в растворе диоксана по методике [13]. Выделенные оксираны (XIII—XIV) (см. табл. 1) — бесцветные жидкости с характерным приятным запахом, хорошо растворимы в обычных органических растворителях, устойчивы при хранении.

3-Арил-2-алканоилоксираны (XV—XXIV). К раствору 0,1 моля алкил-β-арилвинилкетона (III—XII) в количестве метанола, необходимом для полного растворения (250—500 мл), добавляли в течение 1 ч 0,15 моля 28 %-ной перекиси водорода и 10 мл 4 н. водного раствора едкого натра при комнатной температуре и перемешивании. После введения окислителя реакцию смесь перемешивали при 30 °С в течение 15—20 мин. При окислении алкил-β-алкоксиарилвинилкетонов (IV, V, VII, VIII, XI, XII) реакцию смесь необходимо подогреть до 40—45 °С. Затем реакцию смесь разбавляли водой, охлаждали, выпавшие кристаллы ацилоксирана отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из метанола, этанола, изопропанола или петролейного эфира. В случае оксирана (XXI) реакцию смесь после разбавления водой экстрагировали петролейным эфиром, вытяжки промывали водой, сушили поташом, и после отгонки растворителя продукт перегоняли в вакууме. Полученные ацилоксираны — белые кристаллические вещества, оксиран (XXI) — жидкость.

Список литературы

1. Weitz E., Scheffer A. // Ber. 1921. В. 54. S. 2327.
2. Назаров И. Н., Ахрем А. А. // Изв. АН СССР. ОХН. 1950. № 6. С. 621.
3. Назаров И. Н., Ахрем А. А. // ЖОХ. 1950. Т. 20. С. 2183.
4. Payne G. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 6461.
5. Тыворский В. И., Тищенко И. Г. Синтез ацилоксиранов нуклеофильным эпосидированием сопряженных енонов / Редкол. ж. «Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.» Минск, 1981. 41 с. Деп. в ВИНТИ 22 12 81. № 5797-81.
6. Haslinger E., Kalchhauser H. // Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. N 25. P. 2553.
7. Сытин В. Н., Тищенко И. Г. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр. 1986. № 3. С. 22.
8. Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Сытин В. Н. // ЖОрХ. 1977. Т. 13. Вып. 2. С. 347.
9. Тищенко И. Г., Сытин В. Н., Ревинский И. Ф. // ЖОрХ. 1971. Т. 7. Вып. 7. С. 1410.
10. Сытин В. Н., Тищенко И. Г. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр. 1986. № 2. С. 26.
11. Несмеянов А. Н., Кочетков Н. К., Рыбинская М. И. // Изв. АН СССР. ОХН. 1950. № 4. С. 350.
12. Беляев В. Ф., Абражевич А. И., Прокопович В. П. // ЖОрХ. 1968. Т. 4. Вып. 9. С. 1647.
13. Тищенко И. Г., Сытин В. Н., Ревинский И. Ф. // ЖОрХ. 1977. Т. 13. Вып. 6. С. 1154.