

Экспериментальная часть

Исходные α -нитрокетоны (I—V) синтезированы по известным методам [1—3] с константами близкими к литературным. ИК-спектры сняты на спектрометре UR-20 в таблетках из KBr, и в растворах CCl_4 , концентрация $1-5 \cdot 10^{-3}$ мол/л, в кюветках CaF_2 , на спектрометре Specord-75 IR. ПМР-спектры сняты на спектрометре Varian HA15AD (100 МГц), Tesla BS467A (60 МГц), в CCl_4 , $CDCl_3$ с внутренним стандартом ГМДС.

Синтез нитроенаминов (VI—XIII). К 0,1 г-моля нитрокетона в 40 мл ледяной уксусной кислоты прибавляют при перемешивании 0,12 г-моля свежеперегнанного амина, наблюдается разогревание. По окончании экзотермической реакции смесь нагревают до кипения и выдерживают 3—5 мин. После охлаждения к реакционной смеси добавляют небольшое количество воды, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизуют из изопропилового спирта (см. таблицу).

ЛИТЕРАТУРА

1. Hurd D., Nilson M. E.— J. Org. Chem., 1955, v. 20, p. 927.
2. Залукаев Л. П. Синтез и реакции α -нитрокетонов.— Рига, 1958, с. 91.
3. Тищенко И. Г., Соколов Н. А., Карпицкая Н. В., Гринкевич В. Т.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1978, с. 18.
4. Rajjappa S.— Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 1453.
5. Фрейманис Я. Ф. Химия enamинокетонов, enamинионов, enamинотионов.— Рига, 1974, с. 72.
6. Паперно Т. Я., Перекалли В. П. Инфракрасные спектры нитросоединений.— Л., 1974, с. 51.
7. Freeman J. D., Emmons W. D.— J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 3405.

Поступила в редакцию
19.12.83.

Кафедра органической химии

УДК 547.422

А. М. ЗВОНКО, И. Г. ТИЩЕНКО, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ

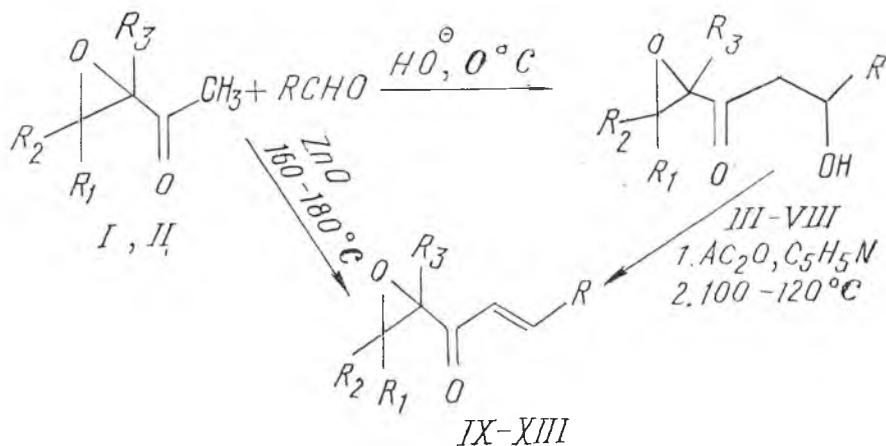
КОНДЕНСАЦИЯ НЕКОТОРЫХ АЦЕТИЛОКСИРАНОВ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ

Конденсация ароматических альдегидов с ацетилоксиранами является удобным методом синтеза моноэпоксидов арилаллифатических дивинилкетонов [1, 2], которые могут быть использованы для синтеза ациклических [3, 4], алициклических [5—7] и целого ряда гетероциклических соединений [8—10], зачастую содержащих α , β -эпоксикетонный фрагмент [11—13]. Распространение указанной конденсации на простейшие алифатические альдегиды позволило бы получать ценные в синтетическом отношении алифатические моноэпоксиды дивинилкетонов, синтез которых из дивинилкетонов селективным окислением одной из двойных связей затруднителен и не всегда возможен. Это ограничение обусловлено легким щелочным эпоксицированием менее замещенной двойной связи дивинилкетонов [14].

В настоящей работе предпринята попытка разработки препаративного метода синтеза моноэпоксидов дивинилкетонов алифатического ряда путем конденсации низших предельных альдегидов с 3,3-диметил- и 2-метил-2-ацетилоксиранами. В отличие от ароматических альдегидов алканальдегиды в щелочной среде способны легко вступать в реакцию самоконденсации с образованием альдолей. Для подавления процесса самоконденсации альдегидов нами использовался трехкратный избыток эпоксикетона и альдегиды вводились в реакционную смесь в виде раствора в эпоксикетоне. В качестве катализатора применен водно-метанольный раствор гидроксида натрия в количестве 0,09 моль на 1 моль альдегида. При уменьшении концентрации щелочи наблюдалось снижение выхода продуктов, в то время как при более высокой концентрации щелочи увеличивалось содержание альдоля в реакционной смеси.

Анализ фракций после перегонки реакционных смесей с помощью ТСХ, ГЖХ, ИК- и ПМР спектроскопии показал наличие целого ряда продуктов, однако основными были α , β -эпокси- β' -гидроксикетоны, обра-

зующиеся с выходом 49—65 %. Все α , β -эпокси- β' -гидроксикетоны содержат примеси соответствующих альдолей и моноэпоксидов дивинилкетонатов; последние образуются при перегонке в результате частичной дегидратации.



I, II, III—VI, IX—XII. $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=H$, $R=CH_3$, C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $i-C_3H_7$. VII, VIII, XIII. $R_1=R_2=H$, $R_3=CH_3$, $R=CH_3$, $i-C_3H_7$.

Таблица 1

Спектральные параметры некоторых эпоксикетолов и эпоксиенонов

Номер соединения	ИК спектр, cm^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д., КССВ, Гц
III	3480 (ОН), 1710 (C=O), 980, 950	0,92 с (3H); 1,30 с (3H); 1,20 д (3H, J6,2); 2,33 с (H); 3,44 с (H); 3,93 к (H, J6,2); 2,33 м (2H, J12)
VII	3480 (ОН), 1710 (C=O) 980	1,33 с (3H); 1,18 д (3H, J7,0); 2,27 дд (2H, J5,0); 2,68 м (3H); 3,57 м (H)
VIII	3450 (ОН), 1700 (C=O), 930, 980	1,37 с (3H); 0,82 д (6H, J6,2); 2,25 дд (2H, J5,0); 2,75 м (2H); 3,12 м (H); 3,63 м (H)
XII	1670(C=O), 1600(C=C), 980	1,10 с (3H); 1,30 с (3H); 0,98 д (6H, J6,2); 2,33 м (2H); 3,40 м (H); 6,15 дд (H, J1,2); 6,80 дд (H, J5,8)
XIII	1680(C=O), 1620(C=C), 980	1,39 с (3H); 1,00 д (6H, J6,2); 2,37 м (H); 2,83 дд (2H, J5,0); 6,12 дд (H, J1,2); 6,85 дд (H, J5,8)

Строение соединений III—VIII подтверждено ИК- и ПМР спектрами (табл. 1). Поглощение карбонильной группы всех эпоксикетолов III—VIII проявляется при $1710-1700\text{ см}^{-1}$, а поглощение гидроксильной группы при $3490-3480\text{ см}^{-1}$. На сохранение эпоксидного цикла указывают полосы валентных колебаний кольца $930, 980\text{ см}^{-1}$, а также параметры спектров ПМР (химические сдвиги протонов $R_3=H$, $R_1=R_2=H$ и величина КССВ $J=5,0$ Гц, $R_1=R_2=H$).

Ацилирование эпоксикетолов III—VII уксусным ангидридом в пиридине приводит к соответствующим β' -ацетокси- α , β -эпоксикетонам, которые при перегонке в вакууме подвергаются пиролизу с образованием моноэпоксидов дивинилкетонатов (эпоксиенонов) IX—XII. Строение сое-

Физико-химические константы полученных соединений

Номер соединения	Выход, %	$t_{\text{кип}}^{\circ\text{C/р мм}}$	20	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
				С	Н		С	Н
III	65	72—80	1,4528	59,8	8,8	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$	60,08	8,86
IV	52	76—81	1,4496	62,5	9,2	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$	62,80	9,30
V	63	86—91	1,4490	64,3	9,6	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$	64,50	9,68
VI	49	94—98	1,4500	64,2	9,5	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$	64,50	9,68
VII	68	69—76	1,4513	58,0	8,3	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$	58,30	8,33
VIII	54	88—95	1,4506	62,6	9,2	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$	62,80	9,30
IX	83(25)*	42—45	1,4646	68,3	8,4	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$	68,60	8,57
X	70	54—57	1,5638	69,9	9,0	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$	70,02	9,09
XI	66	64—68	1,4628	71,1	9,5	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	71,14	9,53
XII	69(41)	66—70	1,4610	69,7	9,4	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	71,14	9,53
XIII	61(38)	59—67	1,4616	67,5	9,6	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	67,60	9,86

* Выход по методике б

динений IX—XII подтверждено ИК- и ПМР спектрами (см. табл. 2). Так, в ИК-спектрах всех эпоксиенонов отсутствуют полосы валентных колебаний гидроксильной группы и наблюдаются характерные полосы поглощения сопряженных карбонильной группы и двойной связи при 1680 и 1620 см^{-1} , относительные интенсивности которых свидетельствуют об S-дис-конформации. Величина КССВ протонов H_α и H_β , равная 16 Гц характерна для транс-замещенной двойной связи. Тонкий характер расщепления протона H_α с $J=1,2$ Гц указывает на наличие дальнего спин-спинового взаимодействия с протонами в аллильном положении. КССВ H_β с протонами алкильной группы равна 5,8 Гц.

Таким образом, моноэпоксиды дивинилкетонных алифатического ряда могут быть получены альдольно-кетоновой конденсацией ацетилоксиранов с насыщенными альдегидами, однако этот путь является не прямым и требует введения в реакцию значительного избытка ацетилоксирана. Представлял интерес поиск непосредственного метода синтеза эпоксиенонов из компонентов. С этой целью нами использован гетерофазный катализатор — окись цинка, предложенный авторами [15] для синтеза различным образом замещенных α , β -ненасыщенных кетонных из соответствующих кетонных и альдегидов. Реакцию проводили в автоклаве при 160—180 $^{\circ}\text{C}$ в течение 5—8 ч при перемешивании. Исследование конденсации 3,3-диметил- и 2-метил-2-ацетилоксиранов с уксусным и изомасляным альдегидами в указанных условиях показало, что как I, так и II вступают в реакцию с изомасляным альдегидом с образованием эпоксиенонов XII, XIII, причем выход продуктов достигает $\sim 40\%$. В случае уксусного альдегида удалось получить только продукт конденсации с 3,3-диметил-2-ацетилоксираном с выходом IX около 25 %.

Экспериментальная часть

ИК спектры растворов веществ в CCl_4 сняты на спектрофотометрах UR-20 и Specord 75 JR. Спектры ПМР 10 %-ных растворов соединений в CCl_4 или смеси CCl_4 и CD_3OD записаны на спектрометре Tesla BS 467A, внутренний эталон — ГМДС. Физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 2.

3,3-диметил-, и 2-метил-2-(β -гидроксиацил) оксираны (III—VI) и (VII, VIII). К 150 г ацетилоксирана I или II, охлажденных до -5°C , прибавили 20 мл 10 %-ного раствора NaOH в 10 %-ном водном метаноле. При интенсивном перемешивании, в течение 20—30 мин прибавляли

по каплям раствор 0,6 моля альдегида в 50 мл ацетилоксирана, поддерживая температуру реакционной смеси около 0 °С. После добавления всего раствора перемешивание продолжали при этой же температуре еще 10—30 мин, щелочь нейтрализовали 10 %-ной уксусной кислотой, разбавили 50 мл воды и проэкстрагировали эфиром или хлористым метиленом. Экстракт сушили сульфатом натрия, растворитель отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Выход и физико-химические константы соединений представлены в табл. 2.

3,3-диметил- и 2-метил-2- (β -алкилакрилоил) оксираны (IX—XII) и (XIII). а. К 20 г эпоксикетолов III—VI прибавили 20 мл уксусного ангидрида в 25 мл пиридина и оставили реакционную смесь на двое суток при комнатной температуре. Затем большую часть пиридина отогнали в вакууме, к остатку добавили 50 мл воды и проэкстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промыли 5 %-ным раствором уксусной кислоты от следов пиридина и сушили сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме.

б. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 150 мл поместили 0,3 моля ацетилоксирана I или II, 0,25 моля соответствующего альдегида, 3 г окиси цинка (ч. д. а.) и якорь магнитной мешалки. Автоклав нагревали при 160 °С с одновременным перемешиванием содержимого на магнитной мешалке в течение 5 ч в случае I и при 180 °С, 8 ч в случае II. После охлаждения до 20 °С раствор фильтровали, отгоняли летучие фракции при нормальном давлении, а остаток перегоняли в вакууме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Гузиков А. Я.—ЖОрХ, 1970, т. 6, с. 1565.
2. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Гузиков А. Я.—ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 73.
3. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Звонок А. М.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1974, № 3, с. 24.
4. Звонок А. М., Кузьменок Н. М., Станишевский Л. С.—ЖОрХ, 1981, т. 17, с. 1191.
5. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Звонок А. М.—Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1974, № 1, с. 59.
6. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Звонок А. М.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1974, № 2, с. 20.
7. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Звонок А. М.—Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол., 1980, т. 23, № 1, с. 44.
8. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Гузиков А. Я.—ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 2612.
9. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Гузиков А. Я.—ЖОрХ, 1972, т. 8, с. 860.
10. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Звонок А. М.—ХГС, 1975, № 5, с. 670.
11. Звонок А. М., Кузьменок Н. М., Станишевский Л. С.—ХГС, 1980, № 7, с. 880.
12. Звонок А. М., Кузьменок Н. М., Станишевский Л. С.—ХГС, 1982, № 8, с. 1025.
13. Звонок А. М., Кузьменок Н. Т., Тищенко И. Г., Станишевский Л. С.—Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1982, № 6, с. 76.
14. Назаров И. Н., Ахрем А. А., Тищенко И. Г.—ЖОХ, 1955, т. 25, вып. 4, с. 725.
15. Пат. Великобритании 1390464, С07С 49/20, 49/45, 49/61.