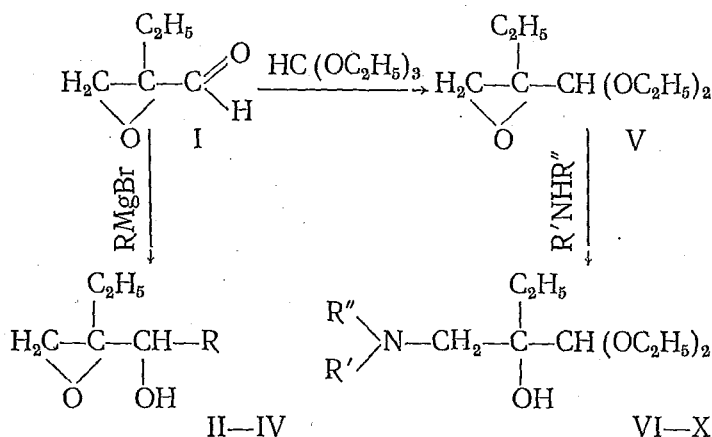


НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ α -ЭТИЛЭПОКСИАКРОЛЕИНА

Известно, что α -эпоксинальдегиды способны к реакциям как по карбонильной группе, так и по окисному циклу [1—4], что свидетельствует о широкой возможности их применения в органическом синтезе.

В настоящей работе взаимодействием описанного нами ранее [5] α -этилэпоксиакролеина (I) с реагентами Гриньяра и ортомуравьиным эфиром, получены соответствующие эпоксиспирты (II—IV) и диэтилацеталь (V). Последний, реагируя с аминами, претерпевает раскрытие эпоксицикла, образуя диэтилацетали 1-окси-2-аминопропаналя (VI—X).



$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ II; $\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$ III; C_6H_5 IV; $\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}''=\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9$ VI;
 H , C_3H_5 VII; H , $\text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7$ VIII; H , $\text{трет}-\text{C}_4\text{H}_9$ IX; C_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$.

Реакцию α -этилэпоксиакролеина с магнийорганическими соединениями проводили при $-70 \div -50^\circ\text{C}$, медленно добавляя последние к эфирному раствору эпоксинальдегида, что позволило осуществить избирательное взаимодействие магнийорганических реагентов по карбонильной группе с образованием α -эпоксиспиртов (II—IV). Последние выделены фракционированной перегонкой в виде одного из возможных диастереомеров, образующегося в преобладающем количестве. Stereoхимия проведенной реакции требует дальнейшего исследования.

Строение эпоксиспиртов (II—IV) подтверждается элементарным анализом, ПМР и ИК спектрами.

В ПМР спектрах соединений (II—IV) неэквивалентные протоны эпоксигрупп дают два дублета в области 2,4—2,8 м. д., аналогичные исходному α -этилэпоксиакролеину. Протоны метиленовых групп указанных соединений дают мультиплеты в области 1,2—1,8 м. д., метильные протоны — триплеты в области 0,7—1,0 м. д.; протоны ароматического кольца соединения (IV) дают слаборазрешенный мультиплет при 7,14 м. д.

В ИК спектрах соединений (II—IV) имеются узкие полосы средней интенсивности в области $3540\text{—}3560\text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями свободных гидроксильных групп. В качестве плеча к ним в более длинноволновой области выступают широкие и менее интенсивные полосы, которые относятся к связанным водородной связью оксигруппам.

Строение диэтилацетали α -этилэпоксиакролеина (V) подтверждается элементарным анализом и ПМР спектром. Протоны эпоксицикла дают два дублета с химическим сдвигом 2,54—2,73 м. д.; метиленовые протоны этоксигрупп — мультиплет в области 3,3—3,8 м. д.; протон диэтоксиметильной группы — сигнал (синглет) с химическим сдвигом 4,24 м. д.

Характеристика полученных соединений (II—X)

Номер соеди- нения	Название	Вы- ход, %	$t_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}/p, \text{ ГПа}$	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
						найдено	вычислено	С	Н	N		С	Н	N
II	1,2-эпокси-2-этил-3-пентанол	66	91/46,5	0,9772	1,4392	35,11	36,15	64,30	10,92	—	$C_7H_{14}O_2$	64,61	10,76	—
III	1,2-эпокси-2-этил-3-гексанол	60	65—67/15,9	0,9709	1,4412	39,18	40,76	65,98	11,52	—	$C_8H_{16}O_2$	66,66	11,11	—
IV	1-фенил-2,3-эпокси-2-этил-1-про- панол	70•	116/1,86	1,0920	1,5298	50,34	51,00	74,05	7,89	—	$C_{11}H_{14}O_2$	74,15	7,86	—
V	2-диэтоксиметил-1,2-эпоксибутан	80	70—72/15,9	0,9274	1,4190	47,37	47,20	62,02	10,43	—	$C_9H_{18}O_3$	62,06	10,34	—
VI	1-н-бутиламино-2-диэтоксима- тил-2-бутанол	91	126—128/13,3	0,9190	1,4360	70,26	70,46	63,54	11,63	5,97	$C_{13}H_{29}NO_3$	63,16	11,74	5,66
VII	1-аллиламино-2-диэтоксима- тил-2-бутанол	83	120—123/17,3	0,9378	1,4440	65,42	65,37	62,48	10,91	6,05	$C_{12}H_{25}NO_3$	62,33	10,82	6,06
VIII	1-изопропиламино-2-диэтоксима- тил-2-бутанол	85	107—108/14,6	0,9145	1,4285	65,58	65,84	61,58	11,75	5,92	$C_{12}H_{27}NO_3$	61,80	11,59	6,00
IX	1-трет-бутиламино-2-диэтокси- метил-2-бутанол	90	112—113/15,9	0,9061	1,4280	70,12	70,46	63,25	11,74	5,61	$C_{13}H_{29}NO_3$	63,16	11,74	5,66
X	1-диэтиламино-2-диэтоксима- тил-2-бутанол	87	112—113/13,3	0,9110	1,4350	70,73	70,46	63,26	11,84	5,53	$C_{13}H_{29}NO_3$	63,16	11,74	5,66

Продукты аминолитического соединения (V) имеют структуру диэтилацеталей 1-окси-2-аминопропаналя, что подтверждается элементарным анализом ПМР и ИК спектрами. Метиленовые протоны этоксигрупп дают мультиплет в области 3,2—4,0 м. д., аналогичный мультиплету этих протонов в исходном диэтилацетале α -этилэпоксипропанола. Протоны диэтоксиметильных групп дают сигналы (синглеты) в области 4,1—4,5 м. д.; неэквивалентные протоны группы $-\text{CH}_2-\text{N}<—$ два дублета в области 2,05—3,11 м. д. Сигнал неэквивалентных метиленовых протонов группы $-\text{CH}_2\text{OH}$, который мог бы проявиться при раскрытии эпоксидного цикла соединения (V) с замещенной стороны в области 3,0—4,5 м. д. отсутствует, что подтверждает указанное направление аминолитического соединения.

В ИК спектрах соединений (VI—X) имеются слабые узкие полосы вблизи 3570 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями несвязанных гидроксильных групп. В области $3200—3500\text{ см}^{-1}$ отмечаются широкие полосы, относящиеся к связанным гидроксильным группам. У соединений (VI—IX) на широкую полосу гидроксильных групп накладывается более интенсивная и узкая полоса вблизи 3340 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями $-\text{NH}-$ групп.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в жидкой пленке или в растворе CCl_4 , спектры ПМР — на приборе Varian-NA-100, 100 МГц (5%-ные растворы в CHCl_3), внутренний стандарт — тетраметилсилан.

Синтез α -эпоксиспиртов (II—IV). К раствору 0,2 г-моля 2-этил-2,3-эпоксипропаноля в 100 мл эфира при температуре -70°C медленно добавляли при перемешивании 0,2 г-моля реактива Гриньяра в 100 мл эфира. Образовавшийся твердый магниорганический комплекс гидролизвали охлажденным насыщенным хлористым аммонием при температуре -25°C . После обычной обработки реакционной смеси продукты реакции (см. таблицу) выделяли перегонкой в вакууме.

Синтез диэтилацетала 2-этил-2,3-эпоксипропаноля (V) (см. таблицу). Смесь 2-этил-2,3-эпоксипропаноля (I) 0,20 моля и ортомуравьиного эфира (0,22 моля) нагревали до $100—110^{\circ}\text{C}$ с последующей отгонкой образующегося этилформиата. Остаток без дальнейшей обработки подвергали перегонке в вакууме.

Синтез диэтилацеталей 2-этил-2-окси-3-алкиламинопропаноля (VI—X). Смесь (0,05 моля) диэтилацетала 2-этил-2,3-эпоксипропаноля и амина (0,052 моля) нагревали в ампуле при температуре $120—130^{\circ}\text{C}$ в течение 25 часов. Продукты реакции (см. таблицу) выделяли перегонкой в вакууме.

ЛИТЕРАТУРА*

1. Payne G. B.—J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 250.
2. Williams P. H., Payne G. B., Sullivan W. J., Vann Ess P. R.—J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 4883.
3. Яновская Л. А., Козыркин Б. И., Кучеров Л. К.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, № 9, с. 1595.
4. Яновская Л. А., Козыркин Б. И., Кучеров Л. К.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, № 5, с. 919.
5. Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Гринкевич В. Г., Субоч В. П.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1978, № 1, с. 28.

Поступила в редакцию
17.03.80.

Кафедра органической химии