

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.71

РЕАКЦИЯ 1-БРОМ-3-МЕТИЛ-2,3-ЭПОКСИБУТАНА СО СПИРТАМИ И СИНТЕЗ 3-АЛКОКСИ-3-МЕТИЛ-1,2-ЭПОКСИБУТАНОВ

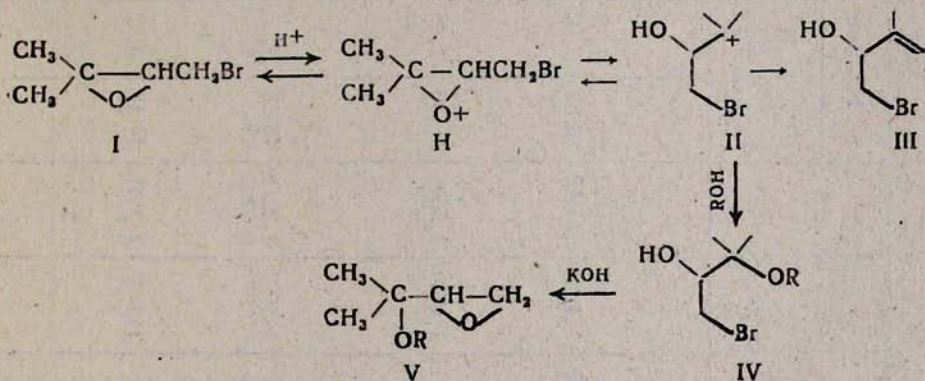
П. И. КАЗАРЯН, О. В. АВАКЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 XI 1985

В ряду галогенэпоксидов одним из наиболее доступных и интересных по уникальности свойств является 1-бром-3-метил-2,3-эпоксибутан (I). На его примере удалось выявить ряд новых высокорегиселективных реакций [2—6], не свойственных другим простейшим эпоксидам. Так, нами было показано, что 1-бром-3-метил-2,3-эпоксибутан со спиртами (в присутствии оснований) и аминами реагирует необычно: дает непосредственное замещение галогена на нуклеофил без затрагивания эпоксидного цикла [3, 4]. По-видимому, аналогично идет и реакция с С-нуклеофилами [2].

В связи с этим заслуживает внимания сообщение [7], согласно которому, метанол взаимодействует с соединением I с раскрытием эпоксидного цикла. Кроме теоретического, этот факт кажется интересным и в синтетическом аспекте: проведение аналогичного синтеза с гомологами метанола и последующие превращения образующихся спиртоэфиров позволяют разработать способ получения реакционноспособных функционализированных эпоксидов V, имеющих изопреноидное строение.

IV, V, R: а. CH_3 ; б. C_2H_5 ; в. C_3H_7 ; г. C_4H_9 ; д. $CH_2=CHCH_2$.

Однако выяснилось, что аналоги метанола—этанол, пропанол, бутанол—дают с эпоксибутаном I всего лишь 20—25% бромгидринов III. Казалось, причиной тому является падение кислотных свойств спиртов в гомологическом ряду. Но проведенные исследования показали, что аллиловый и бензиловый спирты, наделенные даже большей, чем ме-

Некоторые характеристики соединений IV, Va-д

Таблица

некоторые характеристики соединений IV, Va-д

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			ПМР, δ , м. д.	
					C	H	Br		C	H	Br		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
IVa (7)*													1,13 и 1,21 с [6H, (CH ₃) ₂], 3,23 с (3H, OCH ₃), 3,27 т (1H, J=10,6 Гц, CH), 3,30 ш (1H, OH), 3,71 д.м (2H, J=10,6 и 1,2 Гц, CH ₂ Br)
IVб	80	89-91/12	1,4719	1,3112	39,60	7,02	37,55	C ₇ H ₁₃ BrO ₂	39,81	7,11	37,91		1,01-1,20 м [9H, (CH ₃) ₂], 2,81 ш (1H, OH), 3,26 т (1H, J=1,2 Гц, CHOH), 3,37 кв (2H, J=6,6 Гц, CH ₂ O), 3,68 д.м (2H, J=10,6 Гц, CH ₂ Br)
IVв	82	100-102/11	1,4720	1,2696	42,50	7,46	35,42	C ₈ H ₁₇ BrO ₂	42,67	7,56	35,56		0,90 т (3H, J=7,3 Гц, CH ₃ из Pr), 1,10 и 1,17 с [6H, (CH ₃) ₂], 1,34-1,95 м (2H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1,83 ш (1H, OH), 3,29 т (1H, J=10,6 Гц, CH), 3,34 т (2H, J=6,5 Гц, CH ₂ O), 3,70 д.м (2H, J=10,6 и 1,3 Гц, CH ₂ Br)
IVг	48	115/10	1,4680	1,2215	45,23	7,85	33,25	C ₉ H ₁₉ BrO ₂	45,19	7,96	33,47		0,91 м (3H, CH ₃ из Bu), 1,12 и 1,20 с [6H, (CH ₃) ₂], 1,40 м [4H, (CH ₂) ₂], 2,83 ш (1H, OH), 3,08-3,56 м (3H, CH ₂ O + CH), 3,69 д.м (2H, J=10,1 Гц, CH ₂ Br)
IVд	64	106/12	1,4865	1,3081	43,18	6,62	35,58	C ₈ H ₁₅ BrO ₂	43,05	6,73	35,87		1,18 и 1,34 с [6H, (CH ₃) ₂], 3,0 ш (1H, OH), 3,30 т (1H, J=10,6 Гц, CHOH), 3,80 д.м (2H, J=10,6 и 1,1 Гц, CH ₂ Br), 3,96 д.т (2H, J=4,8 и 1,1 Гц, OCH ₂), 5,12 и 5,48 м (2H, P=CH ₂), 5,63-6,26 м (1H=CH)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Va	81	127/650	1,4170	0,9599	62,61	10,79	—	C ₆ H ₁₂ O ₂	62,07	10,35	—	1,05 и 1,10 с [6H, (CH ₃) ₂], 2,55 (2H, J _{AB} ^{**} = 5,8 Гц, CH ₂ O), 2,86 (1H, J _{AX} ^{**} = 2,2, J _{BX} ^{**} = 4 Гц, CHO), 3,27 с (3H, OCH ₃)
V6	61	130/650	1,4180	0,9302	64,51	10,63	—	C ₇ H ₁₄ O ₂	64,62	10,77	—	1,10 τ (3H, J = 7,3 Гц, CH ₃ CH ₂), 1,05 и 1,10 с [6H, (CH ₃) ₂], 2,53 (2H, J _{AX} ^{**} = 5,4 Гц, CH ₂ O), 2,81 (1H, J _{AX} ^{**} = 2,1, J _{BX} ^{**} = 4 Гц, CHO), 3,50 кВ (2H, J = 7,3 Гц, CH ₂ CH ₃)
Vв	62	50—52/10	1,4220	0,9201	66,49	11,03	—	C ₈ H ₁₆ O ₂	66,67	11,11	—	0,91 τ (3H, J = 7,3 Гц, CH ₃), 1,08 и 1,14 с [6H, (CH ₃) ₂], 1,26—1,78 м (2H, CH ₂), 2,54 (2H, J _{AB} ^{**} = 5,4 Гц, CH ₂ O), 2,54 (1H, J _{AX} ^{**} = 2,8, J _{BX} ^{**} = 4 Гц, CHO), 3,41 τ (2H, J = 7,3 Гц, CH ₂ O из Pr)
Vr	67	66—68/10	1,4240	0,9006	68,17	11,18	—	C ₉ H ₁₈ O ₂	68,35	11,39	—	0,91 м (3H, CH ₃ из Bu), 1,05 и 1,09 с [6H, (CH ₃) ₂], 1,42 м [4H, (CH ₂) ₂], 2,51 (2H, J _{AB} ^{**} = 5,4 Гц, CH ₂ O), 2,81 (1H, J _{AX} ^{**} = 2,1, J _{BX} ^{**} = 4 Гц, CHO), 3,42 м (2H, CH ₂ O из Bu)
Vд	73	56—58/12	1,4370	0,9424	67,48	9,63	—	C ₈ H ₁₄ O ₂	67,61	9,86	—	1,10 и 1,16 с [6H, (CH ₃) ₂], 2,52 (2H, J _{AB} ^{**} = 5,4 Гц, CH ₂ O), 2,88 (1H, J _{AX} ^{**} = 2,11, J _{BX} ^{**} = 4 Гц, CHO), 4,02 м (2H, CH ₂ O), 5,06 и 5,37 м (2H, =CH ₂), 5,63—6,15 м (1H, =CH)

*Приводим только данные спектра ПМР, т. к. вещество известно. ** Система АВХ.

танол, кислотностью, с эпоксидом I также дают низкие выходы бромгидринов III. Еще более низкие выходы получаются при применении фенола и органических кислот. Как было установлено, такие результаты в изучаемой реакции получаются вследствие того, что промежуточная карбкатионная частица II наряду с захватом аниона гидроксилсодержащего реагента подвергается депротонированию преимущественно по *p*-эффекту [6].

Эту побочную реакцию удается существенно подавить за счет алкилирования, проводя процесс в присутствии кислот Льюиса—*p*-толуолсульфокислоты, эфирата трехфтористого бора и ангидрона. Выходы спиртоэфиров IV достигают 82% (табл.). Последние легко реагируют с едким кали с образованием искомым эпоксиэфиров V (табл.) с высокими выходами.

Строение синтезированных соединений IV, V установлено при помощи спектроскопии, ПМР, ИК, данных ГЖХ и элементного анализа

Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены на приборе «Perkin-Elmer R-12B» (60 МГц) в CCl_4 (внутренний стандарт ГМДС). Чистоту синтезированных соединений определили ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром на 2 и 3 м колонках с 10% ПЭГ-20М, на инертоне AW-HMDS и 5% SE-30 на хроматоне N-AW-HMDS, скорость газа-носителя (гелий) 40–60 мл/мин, температура 100–180°.

Получение 3-алкокси-1-бром-2-гидрокси-3-метилбутанов IVб-д. Смесь 16,5 г (0,1 моля) I, катализатора (0,01–0,02% от веса эпоксида I) и 20–25 мл спирта нагревают до кипения в течение 10–12 ч. Затем отгоняют избыток спирта и производят разгонку в вакууме. Выходы, данные спектров ПМР и некоторые физико-химические константы соединений IV приведены в таблице.

Получение 2-алкокси-2-метил-3,4-эпоксибутанов Va-д. К суспензии 12 г (0,3 моля) едкого натра в 80 мл сухого эфира медленно прикапывают 0,1 моля соединения IV, перемешивают 12–15 ч при 20°, декантируют и перегоняют. Выходы, данные спектров ПМР и некоторые физико-химические константы соединений V приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А. А. — ЖОХ, 1945, т. 15, с. 931.
2. Ершов Б. А. — Сб. Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. Л., Изд. ЛГУ, 1971, с. 70.
3. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В., Паносян Г. А. — ХГС, 1981, № 7, с. 878.
4. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В. — ХГС, 1983, № 9, с. 1173.
5. Казарян П. И., Авакян С. В., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 12, с. 801.
6. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В. — ХГС, 1985, № 4, с. 450.
7. Winstein W., Goodman L. — J. Am. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 4373.