

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИОЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ. XII

Синтез β -окисей

М. БАРТОК

Кафедра органической химии Университета им. Аттилы Йозефа г. Сегед
(Поступило в редакцию 2-ого мая, 1965 г.)

В статье дается обзор различных методов синтеза β -окисей, механизм образования β -окисного кольца и путь синтезированных автором моно- и диалкилзамещенных производных окиси триметилена.

β -окиси могут быть получены четырьмя основными методами:

а) Синтезы, основанные на 1,3-бифункциональных соединениях алифатического ряда: 1,3-диола, галоидгидриды, галоацетаты, аминоспирты, монозилаты и монобразилаты 1,3-диола, циклические карбонаты 1,3-диола и м-диоксаны.

б) Синтез β -окисей фотокаталитическим присоединением к молекуле олефина соединения с карбонильной группой. Этот путь весьма прост, но еще недостаточно разработан.

в) Синтез β -окисей каталитическим окислением углеводородов.

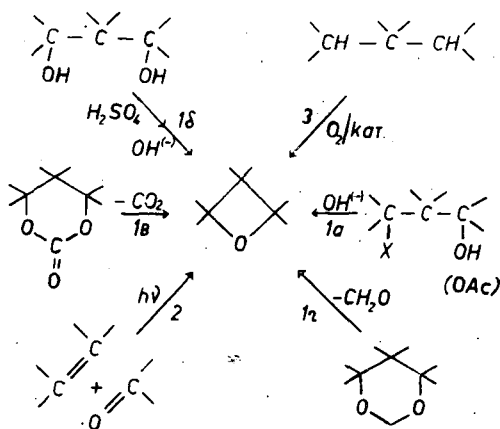
г) Образование β -окисей в результате самых различных химических реакций [1].

Пути синтеза β -окисей приведены ниже на схеме 1. Естественно, что пути синтеза β -окисей не равноценны и в зависимости от выбора того или иного типа β -окиси, наличие исходных веществ, условий проведения синтеза, может быть использован любой из приведенных способов на схеме 1.

Схема 1

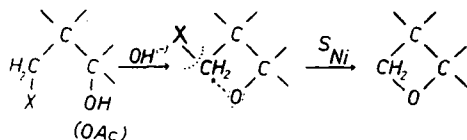
Методы синтеза β -окисей

X: Cl, Br, J, Брозил, Тозил



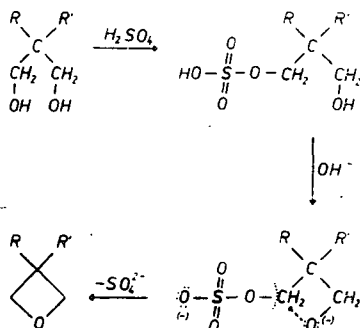
X: Cl, Br, J, $O-SO_2-C_6H_4-CH_3$, $O-SO_2-C_6H_4-Br$

Применение метода 1а. Судя по литературным данным, наиболее высокие выходы получаются при синтезе β -окисей из 1,3-бифункциональных соединений в щелочной среде. При этом механизм реакции следующий:



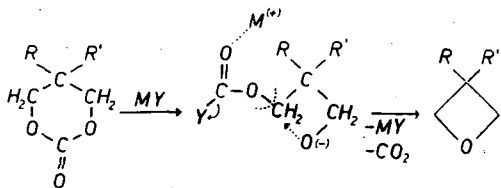
Ниже более подробно будет рассмотрен именно этот метод синтеза.

Метод 1б. Было предпринято много попыток осуществить дегидратацию 1,3-диолов в окись триметилена. Однако, в большинстве случаев положительные результаты не были достигнуты [2—5]. Работа по синтезу β -окисей с помощью непосредственной дегидратации диолов 1,3 на различных катализаторах в газовой фазе проводится в Сегедском институте органической химии. Прямой метод синтеза из 1,3-диолов был разработан Шмойером и Крейсом [6—8]. Этот метод тем не менее нельзя рассматривать как непосредственную дегидратацию, так как в раствор едкого натра добавлялся по каплям сернокислый раствор диолов. Подробно этот метод еще не разработан и до сих пор с его помощью удалось получить в основном лишь 3,3-диалкилзамещенные β -окиси с выходом около 30%. С нашей точки зрения образованию β -окиси предшествует в качестве промежуточного соединения диолмоногидросульфат и таким образом процесс вероятно идет по механизму S_{Ni} :



Метод 1в. Приготовление β -окиси с помощью каталитического пиролиза циклических карбонатов 1,3-диолов. Этот метод дает удовлетворительные результаты только при синтезах 3,3-диалкил- и 3,3-диарилзамещенных окисей триметилена. Были попытки привлечь этот метод для синтеза и других β -окисей. Так, Сирлс с сотрудниками получили 2-метилокись-триметилена с вы-

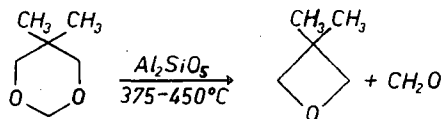
ходом 15%. Этими же авторами был исследован механизм этого процесса [9]:



MY: основной катализатор

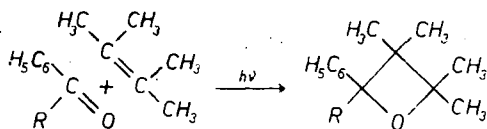
Метод 1г, в котором исходными соединениями служат метадииоксаны, был разработан нами. Суть этого сводится к превращению метадииоксанов в β -окиси на кислое крекирующем катализаторе. Сами м-дииоксаны могут быть получены либо действием формальдегида на 1,3-диолы, либо при взаимодействии олефинов с формальдегидом по реакции Принса [10].

Так, 5,5-диметил-1,3-дииоксан был превращен в 3,3-диметил- β -окись с выходом 25—30%:



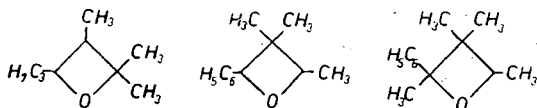
К настоящему времени нет подробных данных о влиянии структуры исходного м-дииоксана на выход β -окиси.

Метод 2, состоящий в фотокаталитическом взаимодействии олефина и карбонильного соединения открыт Патерно и Киефи [11]. Этим методом можно получить полизамещенные β -окиси:

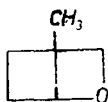


где R = CH₃, C₆H₅.

Бюхи с сотрудниками [12, 13] также воспользовался этим способом и приготовил следующие β -окиси:



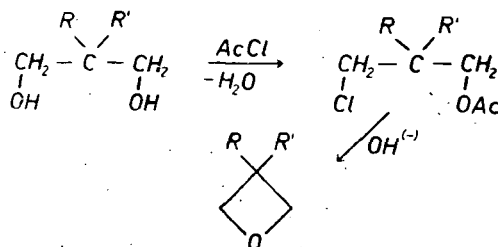
Сринивасан [14] занимался подобным, но внутримолекулярным процессом и получил следующее соединение:



Шмит [15] получил β -окиси фотокалитическим взаимодействием олефинов и хинонов.

Метод 3 — каталитическое окисление углеводородов в проточной системе. В настоящее время исследование этого метода только начато [16—19]. С нашей точки зрения целесообразно заниматься разработкой этого метода, так как он может найти промышленное применение.

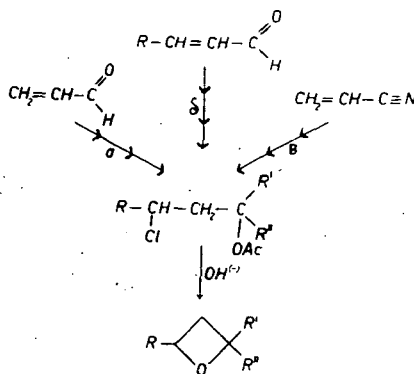
β -окиси в большинстве своем получены нами из соответствующих хлор-ацетатов. Использование реакции может быть представлено схемой:



Этим методом нами были приготовлены следующие β -окиси:

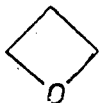
- $R, R' = H$
- $R = \text{алкил, циклоалкил, арил}; R' = H$
- $R, R' = \text{алкил}$
- 2-метилокись-триметилена.

Использованные для синтеза 2-моно, 2,4-ди- и 2,2-ди-замещенных β -окисей хлороацетаты были получены из α, β -ненасыщенных карбонильных соединений и акрилонитрила. В результате диклизации хлороацетатов под действием щелочи были получены соответствующие четырехчленные циклические эфиры:

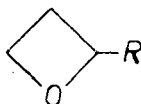


- а) $R, R' = H; R'' =$ алкил, циклоалкил, арил
 б) $R = CH_3; R' = H; R'' =$ алкил, циклоалкил
 в) $R = H; R', R'' =$ алкил.

Нами были синтезированы следующие β -окиси [20—23]
 окись триметилена (I):

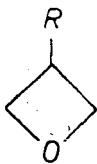


2-монозамещенные β -окиси:



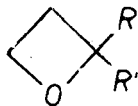
где R = метил (II), этил (III), н. пропил (IV), изопропил (V), н. бутил (VI),
 т. бутил (VII), циклогексил (VIII), фенил (IX), бензил (X).

3-монозамещенные β -окиси:



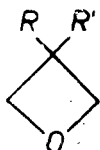
где R = метил (XI), этил (XII), н. пропил (XIII), изопропил (XIV), н. бутил
 (XV), т. бутил (XVI), циклогексил (XVII), фенил (XVIII), бензил (XIX).

2,2-дизамещенные β -окиси:



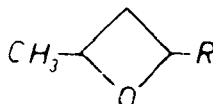
где $R = R' =$ этил (XX).

3,3-дизамещенные β -окиси:



где R, R' = метил, метил (XXI), этил, этил (XXII), метил, н. пропил (XXIII), этил, н. бутил (XXIV).

2,4-дизамещенные β-окиси:



где R: этил (XXV), н. бутил (XXVI), циклогексил (XXVII).

Синтез β-окисей VI—VIII, X, XIII, XIV, XVI—XIX, XXIII, XXVI, XXVII описан впервые нами. Выход в зависимости от положения и длины заместителя: 20—80%.

Литература

- [1] Searles, S.: Oxetanes. A. Weissberger: The chemistry of heterocyclic compounds, **19**, 983—1068 (1964).
- [2] Kadeira, V.: Monatsh. **25**, 332 (1904).
- [3] Юрьев, Ю. К., И. С. Левин: ДАН СССР **78**, 725 (1951).
- [4] English, J., F. V. Brutcher: J. Am. Chem. Soc.: **74**, 4279 (1952).
- [5] Неопубликованные результаты.
- [6] Schroyer, L. F., L. C. Case: Nature **183**, 389 (1959).
- [7] Schroyer, L. F., L. C. Case: Nature, **187**, 592 (1960).
- [8] Ам. пат. 3 006 926; С. А. **56**, 5934 (1962).
- [9] Searles, S., D. G. Hummel, S. Nukina, P. E. Throckmorton: J. Am. Chem. Soc. **82**, 2928 (1960).
- [10] Эрандейл, Э., Л. А. Микешка: Успехи Химии **23**, 223 (1954).
- [11] Paterno, E., G. Chieffi: Gaz. Chim. Ital. **39**, 341 (1909).
- [12] Büchi, G., C. G. Imman, E. S. Lipinsky: J. Am. Chem. Soc. **76**, 4327 (1954).
- [13] Büchi, G., J. T. Kofron, E. Koller, D. Rosenthal: J. Am. Chem. Soc. **78**, 876 (1956).
- [14] Srinivasan, R.: J. Am. Chem. Soc. **82**, 775 (1959).
- [15] Smith, D. B.: Proc. Chem. Soc. **1964**, 87.
- [16] Ам. пат. 2 725 344; С. А. **50**, 13425 (1956).
- [17] Ubbelohde, A. R.: Proc. Roy. Soc. (London) A **152**, 378 (1935).
- [18] Bailey, H. C., R. G. W. Norrish: Proc. Roy. Soc. (London) A **212**, 319 (1952).
- [19] Rust, F. F., D. O. Collamer: J. Am. Chem. Soc. **76**, 1055 (1954).
- [20] Bartók, M., J. Apjok: Acta Phys. et Chem. Szeged **8**, 133 (1962).
- [21] Bartók, M., A. S. Gilde: Acta Phys. et Chem. Szeged, **9**, 25 (1963).
- [22] Барток, М., Б. Козма, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, ОХН **1966**, 1241.
- [23] Шуйкин, Н. И., М. Барток, Б. Козма: Изв. АН СССР, ОХН (в печати).

STUDY OF CHEMICAL CHANGES OF DIOLS AND CYCLIC ETHERS. XII

Synthesis of oxetanes

By M. BARTÓK

The author gives a review of the generally used methods for the synthesis of oxetanes, the mechanism of formation of the oxetane ring and the way of formation, applied by us, of mono- and dialkyl substituted derivatives of trimethylene oxide.