ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 3, 1975

УДК 542.91+543.51+547.787.1

СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ОКСАЗОЛИНА

М. А. ИРАДЯН, Р. Г. МИРЗОЯН и А. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

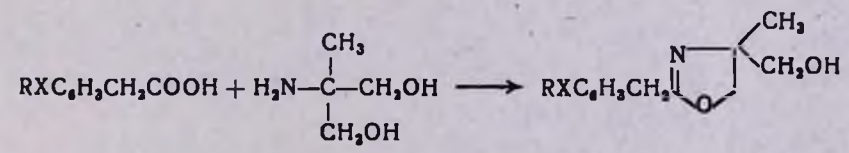
Поступило 5 V 1974

Взаимодействием 4-галогено- и 4-алкокси(3-хлор)фенилуксусных кислот с 2-метил-2-аминопропандиолом-1,3 получены 2-бензилзамещенные 4-метил-4-оксиметил-2-оксазолины. Проведено масс-спектрометрическое исследование последних.

Табл. 2, библ. ссылок 5.

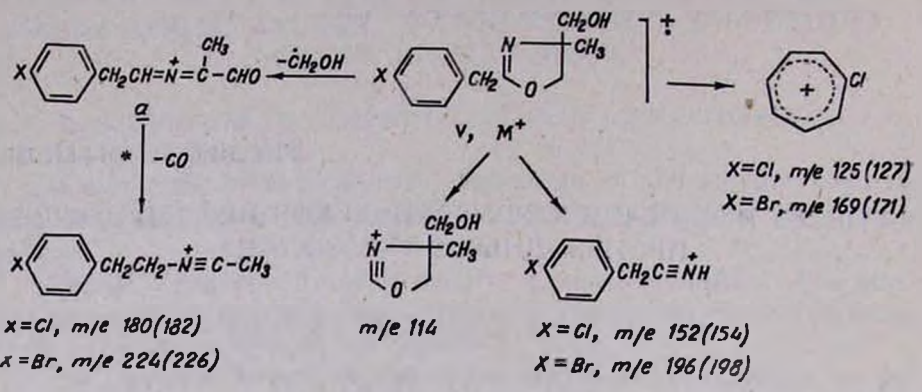
Производные 2-оксазолина обладают ценными фармакологическими свойствами [1, 2]. Неменьший интерес представляют они и для органического синтеза [3—5].

В настоящей работе описан синтез 4-галогено- и 4-алкокси(3-хлор)-бензил-2-оксазолинов и их производных, содержащих метильный и оксиметильный заместители в оксазолиновом цикле. Опыты с 4-метокси- и 4-пропоксифенилуксусными кислотами и этаноламином показали, что в условиях [2] вместо ожидаемых оксазолинов получаются амидоэфиры. В отличие от этаноламина 2-метил-2-аминопропандиол-1,3 с арилуксусными кислотами дает оксазолины с высокими выходами.



R=H, $CH_3O\cdots C_4H_9O$; X=H, Cl, Br.

Изучение масс-спектров (табл. 1) показало, что оксазолины обладают малой устойчивостью к электронному удару. Пик молекулярного иона в спектрах имеет незначительную интенсивность. Основные пики отвечают фрагментам, пути образования которых представлены на схеме



Элиминирование окиси углерода из иона *a* подтверждается соответствующим пиком метастабильного иона (X=Cl, m* найдено—155,6, вычислено—155, 66) и включает миграцию двух атомов водорода. По-видимому, миграция одного из атомов водорода происходит на стадии образования иона $(M\text{-}CH_2OH)^+$ и сопровождается раскрытием оксазолинового кольца (ион *a*).

Таблица 1

Масс-спектры оксазолинов

R (X)	Масс-спектры
4-C_2H_5O(Cl)	249 (23,3)*, 219 (16,6), 219 (66,6), 204 (13,3), 190 (6,6), 189 (3,3), 188 (3,3), 162 (8,3), 135 (8,3), 135 (100), 134 (5), 107 (43,3), 106 (3,3), 105 (3,3).
H(4-Cl)	241 (5), 239 (1,6), 210 (40), 209 (14), 208 (100), 207 (3,3), 204 (5), 188 (8,3), 181 (5), 180 (18,3), 153 (5), 152 (11,2), 127 (25), 126 (11,6), 125 (100), 116 (3,3), 114 (16,6), 99 (11,6)
H(4-Br)	285 (6,6), 283 (3,3), 255 (20), 254 (91,6), 253 (20), 252 (100), 251 (21,6), 226 (23,6), 224 (23,6), 205 (6,6), 204 (33,3), 198 (13,3), 196 (16,6), 172 (16,6), 171 (66,6), 170 (15), 169 (80), 168 (13,3), 116 (3,3), 114 (20)

* Цифры перед скобками обозначают массы ионов, а в скобках — относительные интенсивности, %.

Достаточная характеристичность спектров позволяет однозначно определить структуру оксазолинов.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизиации при энергии ионизирующих электронов 40 *эв* и температуре напуска 90—110°.

β-(*4-Метоксифенилацетилокси*)*этиламид-4-метоксифенилуксусной кислоты.* Смесь 8,3 *г* (0,05 моля) 4-метоксифенилуксусной кислоты, 3 *г* (0,05 моля) этаноламина и 80 *мл* ксилола кипятилась 16 час. Выпавший осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из абс. этанола. Выход 4,5 *г* (50,5%), т. пл. 127—128°. Найдено %: C 67,50; H 6,70; N 4,20. $C_{20}H_{23}NO_5$. Вычислено %: C 67,21; H 6,48; N 3,91.

ИК спектр, *см*$^{-1}$: сложноэфирная C=O 1730, сложноэфирная C—O—C 1260, амидная C=O 1650. Масс-спектр: M^+–357, m/e 192, 191, 149, 121.

β-(*4-Пропоксифенилацетилокси*)*этиламид-4-пропоксифенилуксусной кислоты.* Получен аналогично из 5 *г* (0,026 моля) 4-пропоксифенилуксусной кислоты, 1,6 *г* (0,026 моля) этаноламина в 40 *мл* ксилола. Выход 3,3 *г* (61,4%), т. пл. 112—113° (из этанола). Найдено %: C 69,42; H 7,83; N 3,70. $C_{24}H_{31}NO_5$. Вычислено %: C 69,71; H 7,55; N 3,38.

Таблица 2

Оксазолины

R	X	Выход, %	Т. кип., °C/2 *мм*	Т. пл., °C*	R_f**	Анализ, % найдено C	H	N	вычислено C	H	N	Т. пл.*** оксалата, °C
4-CH_3O	H	74,3	164—166	95—96	0,64	66,58	7,10	6,03	66,36	7,28	5,95	136—137
4-C_2H_5O	H	75,5	170—172	74—75	0,70	67,41	7,40	5,91	67,44	7,68	5,61	142—143
4-C_3H_7O	H	67,2	185—187	79—80	0,68	68,21	7,88	5,58	68,41	8,04	5,32	146—147
4-*изо*-C_3H_7O	H	66,4	169—171	85—87	0,66	68,70	7,82	5,61	68,41	8,04	5,32	131—132
4-C_4H_9O	H	68,1	191—193	76—77	0,69	68,96	8,58	5,21	69,28	8,36	5,05	145—146
4-CH_3O	3-Cl	80,0	—	138—139	0,64	57,66	5,71	5,50	57,88	5,98	5,19	144—145
4-C_2H_5O	3-Cl	84,5	—	87—88	0,65	59,10	6,15	4,78	59,25	6,39	4,93	130—131
4-C_3H_7O	3-Cl	85,6	197—199	74—75	0,70	60,30	6,50	4,61	60,50	6,77	4,70	136—137
2-C_2H_5O	4-Cl	65,2	172—174	90—92	0,66	59,45	6,15	5,10	59,25	6,39	4,93	149—150
H	4-Cl	81,6	149—151	112—113	0,70	59,93	5,62	5,73	60,12	5,88	5,84	162—163
H	4-Br	74,2	169—170	119—120	0,66	50,68	5,27	4,69	50,89	4,98	4,94	148—149
H	2-Cl	78,8	146—148	110—111	0,69	60,22	5,75	5,73	60,12	5,88	5,84	161—162

* Из смеси метилэтилкетона и петролейного эфира.
** ТСХ на силуфоле в системе абс. эфир—метанол, 20:1.
*** С разложением.

β-*Оксиэтиламид-4-метоксифенилуксусной кислоты.* Смесь 4 *г* (0,024 моля) хлорангидрида 4-метоксифенилуксусной кислоты, 3 *г* (0,05 моля) этаноламина и 50 *мл* абс. бензола нагревалась на водяной бане 6 час.

Осадок гидрохлорида этаноламина отфильтровывался. Из фильтрата отгонялся бензол и полученные кристаллы отсасывались. Выход 2,5 *г* (50,0%), т. пл. 74—76°. Найдено %: C 62,96; H 7,10; N 6,50. $C_{11}H_{15}NO_3$. Вычислено %: C 63,14; H 7,22; N 6,70.

2-Замещенные бензил-4-метил-4-оксиметил-2-оксазолины. Смесь 0,05 моля арилуксусной кислоты, 5,2 *г* (0,05 моля) 2-метил-2-аминопропандиола-1,3 и 60 *мл* ксилола кипятилась 16 час. в колбе, снабженной водоотделителем и холодильником. Растворитель отгонялся в вакууме водоструйного насоса, остаток перегонялся в вакууме (табл. 2).

2-ՕՔՍԱԶՈԼԻՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԱՄԵՏՐԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Ռ. Հ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ արիլքացախաթթուների փոխազդեցությունից էթանոլամինի, ինչպես նաև 2-մեթիլ-2-ամինո-1,3-պրոպանդիոլի հետ ստացվում են ամիդոէսթերներ։ 4-Հալոգենոֆենիլ- և 4-ալկօքսի(3-հալոգենո)ֆենիլքացախաթթուները 2-մեթիլ-2-ամինո-1,3-պրոպանդիոլի հետ առաջացնում են 2-դիրքում տեղակալված 4-մեթիլ-4-օքսիմեթիլ-2′-օքսազոլիններ։ Բերված են վերջիններիս մասս-սպեկտրամետրիկ հետազոտության արդյունքները։

SYNTHESIS AND MASS-SPECTROMETRIC STUDIES OF 2-OXAZOLINE DERIVATIVES

M. A. IRADIAN, R. G. MIRZOYAN and H. A. HAROYAN

The reactions of arylacetic acids with ethanolamine and 2-methyl-2-aminopropanediol-1,3 have been studied. It has been shown that interaction of arylacetic acids and ethanolamine leads to the formation of amidoesters. The reactions of 4-alkoxyphenyl-, 4-halophenyl- and 4-alkoxy-3-halophenylacetic acids with 2-methyl-2-aminopropanediol-1,3 proceed with the formation of 2-(4-alkoxy-, 4-halo- and 4-alkoxy-3-halobenzyl)-4-methyl-4-hydroxymethyl-2-oxazolines.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нем. пат. 2,151,799 (1972); [C. A., 77, 34482p (1972)].
2. *J. H. Billman, E. E. Parker*, J. Am. Chem. Soc., 67, 147 (1945).
3. *M. T. Leffler, R. Adams*, J. Am. Chem. Soc., 59, 2252 (1937).
4. *H. Adkins, R. M. Ross, D. C. Schroeder, C. L. Manoney, W. W. Gilbert*, J. Am. Chem. Soc., 76, 147 (1954).
5. *P. Oxley, W. F. Short*, J. Chem. Soc., 1950, 1100.