

## РЕАКЦИЯ 2-МЕТИЛБУТАНДИОЛА-2,4 С НИТРИЛАМИ И РОДАНИДАМИ

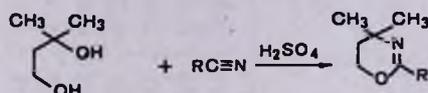
А. А. ГЕВОРКЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН и Л. А. СААКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 V 1977

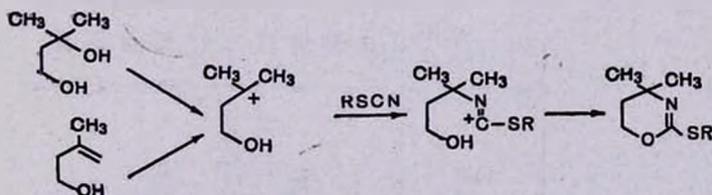
Недавно нами было показано, что 2-метилбутандиол-2,4 является удобным реагентом для выделения и идентификации альдегидов, с которыми он образует ацетали с высокими выходами [1]. В отличие от альдегидов кетоны с 2-метилбутандиолом-2,4 циклических кеталей не образуют; в результате реакции образуются ди- и тетрагидропираны [1].

В продолжение этих исследований осуществлена реакция 2-метилбутандиола-2,4 с нитрилами. Показано, что в присутствии конц.  $H_2SO_4$  он, аналогично 2-метилпентандиолу-2,4 [2], реагирует с нитрилами с образованием замещенных 4,4-диметил-5,6-дигидрооксазинов-1,3.



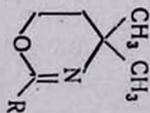
Строение полученных соединений доказано встречным синтезом— взаимодействием 2-метилбутен-1-ола-4 с нитрилами [3] получены оксазины, по физико-химическим константам и ГЖХ идентичные образцам, образующимся из 2-метилбутандиола-2,4 (табл.). Отметим, что реакция с металлкарбинолом идет значительно легче и с более значительными выходами, чем с гликолем.

Исследования показали, что аналогично нитрилам реагируют роданиды. В результате образуются 2-алкилтио-4,4-диметил-5,6-дигидро-1,3-оксазины—представители малодоступного класса соединений



В ИК спектрах 2-замещенных 4,4-диметил-5,6-дигидро-1,3-оксазинов имеется характерное для  $C=N$  связи поглощение в области  $1680 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица



2-Замещенные 4,4-диметил-5,6-дигидрооксазинил-1,3

R	Выход, %		Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	С, %		Н, %		N, %		S, %	
	из гли- коля	из кар- бинола				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH <sub>3</sub>	44	66	40-42/17	1,4451	1,0105	66,17	66,14	10,90	10,23	10,85	11,02		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	39	40	82-83/14	1,4460	0,9669	71,32	71,00	11,48	11,24	8,59	9,28		
CH=CH <sub>2</sub>	35	58	48-50/8	1,4742	0,9318	59,15	69,06	9,20	9,35	10,48	10,07		
CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	28	47	116-119/10	1,4731	1,1315	59,80	60,30	8,86	8,54	7,22	7,03		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	11	35	96-98/8	1,4580	0,9963	66,68	66,65	11,27	11,11	24,30	24,24		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	32	48	113-114/2,5	1,5392	1,1210	76,74	76,20	8,24	7,90	7,30	7,35		
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	45	30	108-110/2	1,5111	1,1104	76,38	76,84	8,26	8,37	6,35	6,89		
CH <sub>3</sub> S	39	43	82-83/9	1,4920	1,1220	52,80	52,83	8,09	8,17	8,38	8,80	19,75	20,12
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S	40	48	99-101/10	1,4890	1,1004	57,70	57,75	9,12	9,09	7,50	7,48	17,17	17,11
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S	39	45	120-121/12	1,4861	1,0534	59,45	59,20	9,20	9,45	6,85	6,96	15,11	15,92

## Экспериментальная часть

Индивидуальность и идентичность синтезированных соединений определялись ГЖХ на приборе «Хром-4» с катарометром, на 2 м колонках, наполненных хроматоном с 5—7% апиезона-М или -L при 120—150°, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин. ИК спектры сняты на приборе UR-20.

*2-Замещенные 4,4-диметил-5,6-дигидрооксазины-1,3.* К 10 мл 96% серной кислоты при перемешивании и 4—6° прикапывали 0,1 моля нитрила (роданида). Затем прикапывали 0,1 моля 2-метилбутандиола-2,4 (или 2-метилбутен-1-ола-4) при 7—10°. Реакционную смесь выливали на 100 г измельченного льда, обрабатывали 40% раствором едкого натра до щелочной реакции. Выделившееся при этом органическое масло экстрагировали эфиром и сушили над поташем. После отгонки эфира остаток разогнали в вакууме.

Выходы и некоторые физико-химические константы синтезированных соединений приведены в таблице.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, Арм. хим. ж., 29, 888 (1976).
2. E.-J. Tillmans, J. Ritter, J. Org. Chem., 22, 839 (1957).
3. S. P. McManus, J. T. Carrol, Org. Prep. Proced, 1970, 2 (1); А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, Л. А. Саакян, Тезисы II Всес. симп. по орг. синтезу (алифатические непредельные соединения), М., 1976, стр. 34.