

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНОВ НИТРИЛАМИ И РОДАНИДАМИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 V 1977

Показано, что при взаимодействии 4,4-диметил-1,3-диоксанов с нитрилами и роданидами происходит рециклизация с образованием 2-замещенных 4,4-диметил-5,6-дигидрооксазинов-1,3.

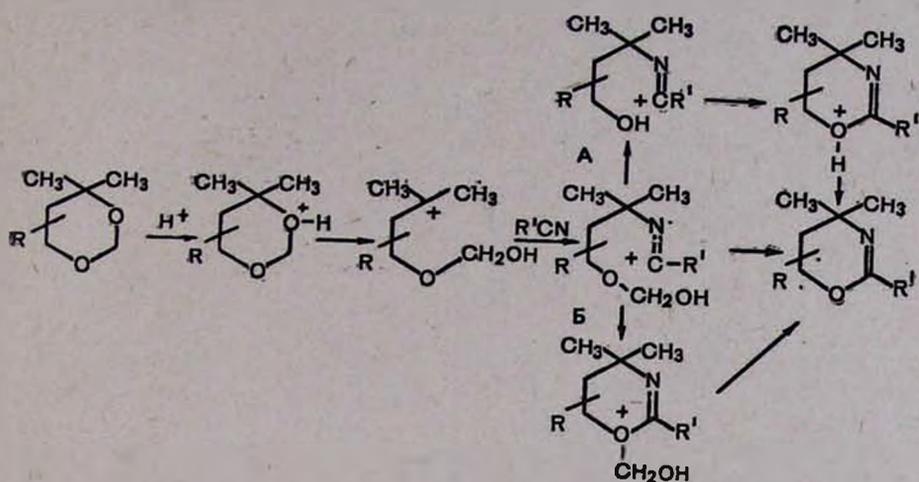
Табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Недавно было показано, что 4,4-диметил-1,3-диоксаны под влиянием хлористого водорода рециклизуются в 4-метил-4-хлортетрагидропираны [1], а при взаимодействии с серной или фосфорной кислотами дают ди- и тетрагидропираны [2] или изомеризуются в 4-метилтетрагидропиранолы [3]. Аналогичная реакция рециклизации наблюдалась также при нагревании 4,4-диметил-1,3-диоксана с кетонами [4].

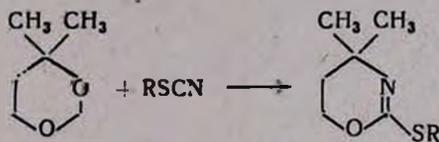
В продолжение этих работ нами показано, что 4,4-диметил-1,3-диоксаны могут рециклизоваться также при взаимодействии с нитрилами, в результате чего получают 2-замещенные 4,4-диметил-5,6-дигидро-1,3-оксазины [5].

Общность реакции была доказана на многочисленных примерах нитрилов и различно замещенных 1,3-диоксанов (табл.).

Представляется, что, как и при рециклизации 4,4-диметил-1,3-диоксанов в ди- и тетрагидропираны, реакция начинается с расщепления связи O_2-C_4 1,3-диоксана с образованием карбокатиона, алкилирующего азот нитрилов до алкилиминоильного иона, способного циклизироваться в 1,3-оксазины двумя сходными путями (А и Б). Образование 5,6-дигидро-1,3-оксазинов гидролизом оксиметильной группы (путь А) сходно схеме, предложенной для реакции 1,3-гликолей [6] и металлалкарбинолов [7] с нитрилами. Другой вероятный путь (Б), включающий расщепление $C-O-C$ связи аналогичен разрыву $C-S$ связи, имеющему место при циклизации 4-бензилглю-2-метилбутанола-2 бензонитрилом под влиянием серной кислоты [8].



Аналогично реагируют с 4,4-диметил-1,3-диоксанами алкилроданиды, приводя к 2-алкилтио-4,4-диметил-5,6-дигидро-1,3-оксазинам.



Строение синтезированных 2-замещенных 4,4-диметил-5,6-дигидро-1,3-оксазинов доказано встречным синтезом из соответствующих гликолей по [6]. Образцы соединений, полученных двумя схемами, идентичны по физико-химическим константам и ГЖХ.

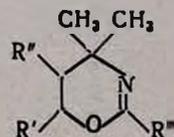
Экспериментальная часть

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

Производные 4,4-диметил-5,6-дигидро-1,3-оксазина. К 10 мл 96% серной кислоты при перемешивании и 4—6° прикапывали 0,1 моля нитрила (роданида), затем при 6—7° 0,1 моля 4,4-диметил-1,3-диоксана (или его производных). 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 поташом. После отгонки эфира остаток разгоняли в вакууме (табл.).

Таблица

5,6-Дигидро-1,3-оксазины



R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	C, %		H, %		N, %		S, %	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	H	H	H	50	44—46/20	1,4450	1,0105	66,35	66,14	10,80	10,23	11,50	11,02		
C ₄ H ₉	H	H	H	39	82—84/14	1,4462	0,9673	70,89	71,00	11,38	11,24	8,58	8,28		
CH=CH ₂	H	H	H	40	54/10	1,4745	0,9320	69,28	68,06	9,28	9,35	10,56	10,07		
CH ₂ COOC ₂ H ₅	H	H	H	27	117—119/10	1,4730	1,1320	60,17	60,3	8,75	8,54	6,81	7,03		
CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	12	98—100/9	1,4562	0,9963	66,83	66,66	11,34	11,11	24,30	24,24		
C ₆ H ₅	H	H	H	33	97—98/0,5	1,5390	1,1202	76,64	76,20	8,33	7,90	7,34	7,35		
CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	H	25	111—112/3	1,5110	1,1104	76,36	76,84	8,47	8,37	6,80	6,89		
C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	36	145—146/9	1,5360	—	76,90	76,84	8,25	8,37	7,10	6,89		
C ₆ H ₅	H	CH ₃	H	24	99—100/0,5	1,5370	1,1207	76,80	76,84	8,25	8,37	6,58	6,89		
C ₆ H ₅	H	H	<i>изо</i> -C ₆ H ₅	55	114—115/2	1,5360	—	76,38	76,20	8,23	7,90	7,60	7,35		
C ₆ H ₅	CH ₃	H	<i>изо</i> -C ₆ H ₅	47	145—146/9	1,5360	—	76,40	76,84	8,35	8,37	6,51	6,89		
SCH ₃	H	H	H	33	84—86/11	1,4910	1,1220	52,50	52,83	8,39	8,17	8,30	8,80	19,80	20,11
SC ₂ H ₅	H	H	H	22	99—101/10	1,4890	1,0988	57,49	57,75	9,06	9,09	7,54	7,48	17,25	17,11
SC ₄ H ₉	H	H	H	28	120—122/12	1,4861	1,0534	59,15	59,20	9,20	9,45	6,85	6,96	15,61	15,92

4,4-ԴԻՄԵԹԻԼ-1,3-ԴԻՕՔՍԱՆՆԵՐԻ ՌԵՑԻԿԼԻՆԻՄԸ
ՆԻՏՐԻԼՆԵՐՈՎ ևՎ ՌՈԴԱՆԻԿՆԵՐՈՎ

Ա. Ա. ԴԵՎՈՐԿՅԱՆ, Գ. Գ. ԹՈՔՄԱԶՅԱՆ և Լ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ 4,4-դիմեթիլ-1,3-դիօքսանները նիտրիլների և կոդանիդների հետ փոխազդելիս ենթարկվում են ռեցիկլման՝ առաջացնելով 4,4-դիմեթիլ-5,6-դիհիդրո-1,3-օքսազինների ածանցյալներ: Բերված են ռեակցիայի մեխանիզմը հաստատող փորձնական տվյալներ:

RECYCLIZATION OF 4,4-DIMETHYL-1,3-DIOXANES
BY NITRILES AND CYANIDES

A. A. GUEVORKIAN, G. G. TOKMAJIAN and L. A. SAHAKIAN

It was shown that recyclization of 4,4-dimethyl-1,3-dioxanes occurs with the formation of 4,4-dimethyl-5,6-dihydro-1,3-oxazine derivatives when the former are treated with nitriles and cyanides. Further the mechanism of the reaction was discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Л. А. Саакян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, П. И. Казарян, ХГС, 1975, 1573.
2. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 278 (1976).
3. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, Арм. хим. ж., 30, 165 (1977).
4. Д. А. Рахманкулов, Е. А. Кантор, Р. С. Мусавилов, Н. А. Романов, Я. М. Пауш՝ кин, ДАН СССР, 233, 383 (1977).
5. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, Л. А. Саакян, Арм. хим. ж., 30, 269 (1977).
6. E. J. Tillmans, J. Ritter, J. Org. Chem., 22, 839 (1957).
7. S. P. McManus, J. T. Carroll, Org. Prepr. Proced, 1970, 2 (1); А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, Л. А. Саакян, Тезисы II Всес. симпозиума по орг. синтезу (алифатические непредельные соединения), М., 1976, стр. 34.
8. D. S. Tarbell, D. A. Buckley, P. P. Broevlee, R. Thomas, J. S. Todd, J. Org. Chem., 29, 3314 (1964).