

ЦИКЛИЗАЦИЯ ЭФИРОВ АЛЛИЛКАРБИНОЛОВ И  
 СПИРТОВ АЦЕТОНИТРИЛОМ В  
 5,6-ДИГИДРО-1,3-ОКСАЗИНЫ

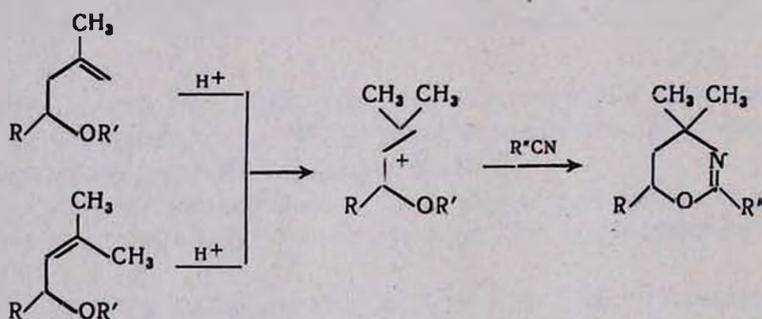
А. А. ГЕВОРКЯН и Г. Г. ТОКМАДЖЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XI 1977

Рециклизация 1,3-диоксанов и родственные ей реакции получения 1,3-оксазинов из диолов и металилкарбинолов [1] представляются идущими через третичные карбокатионы, содержащие в  $\gamma$ -положении различные кислородные функции.

Исходя из этого можно было ожидать, что эфиры аллилкарбинолов и спиртов, образующие при протонировании третичные  $\gamma$ -алкоксикарбокатионы, также должны приводить к 1,3-оксазилам.



Нами установлено, что, действительно, указанные эфиры легко реагируют с ацетонитрилом с образованием 5,6-дигидро-1,3-оксазинов. Строение полученных продуктов доказано данными ИК спектроскопии и сравнением их физико-химических констант с известными образцами. Кроме того, показано, что по ГЖХ они идентичны с соединениями, полученными встречно, исходя из соответствующих спиртов, гликолей или диоксанов и ацетонитрила [1].

Описываемая схема получения производных 1,3-оксазинов выгодно отличается от всех известных: многие из эфиров аллиловых спиртов и эфиров аллилкарбинолов легко синтезируются на основе доступных соединений— $\alpha$ -хлорэфиров, изопрена и изобутилена [2].

## Экспериментальная часть

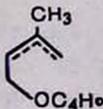
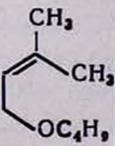
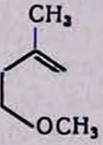
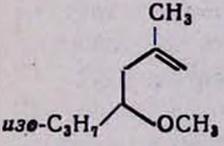
Идентичность и индивидуальность полученных продуктов определяли на хроматографе «Хром-4» с катарометром. Колонка: 2 м с 5—7% апиезона-Л или -М на хроматоне при 120—150°, скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин. ИК спектры сняты на приборе UR-20.

Производные 2,4,4-триметил-5,6-дигидро-1,3-оксазина. К 10 мл 96% серной кислоты при перемешивании и 4—6° прикапывали 0,1 моля ацетонитрила. Затем при 7—9° прикапывали 0,1 моля эфира аллилового спирта (или эфира аллилкарбинола, или их смеси). Реакционную смесь выливали на 100 г измельченного льда, обрабатывали 40% раствором едкого натра до щелочной реакции. Выделившееся органическое масло отделяли, экстрагировали эфиром и сушили над поташом. После отгонки эфира остаток разгоняли в вакууме.

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

Таблица

2,2,4-Триметил-5,6-дигидро-1,3-оксазины, получаемые из эфиров аллилкарбинолов и аллиловых спиртов и ацетонитрила

Исходный эфир	Выход оксазина, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	С, %		Н, %		N, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
	36	44—46/20	1,4440	1,0105	66,00	66,14	10,25	10,23	11,05	11,02
	40	40—42/17	1,4450	1,0111	66,20	66,14	10,25	10,23	11,00	11,02
	31	76—78/10	1,4415	0,8633	70,80	71,00	11,24	11,24	8,05	8,28
	32	67—69/10	1,4420	0,8923	71,25	71,00	11,20	11,24	8,25	8,28

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, Л. А. Саакян, Арм. хим. ж., 30, 748 (1977).
2. Ш. Мамедов, ЖОХ, 27, 1499 (1957); Б. А. Арбузов, О. Н. Нуретдинова, Изв. АН СССР, 1963, 2137; А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ, 26, 1635 (1956); С. А. Вартамян, А. А. Геворкян, Изв. АН Арм. ССР, сер. хим. 14, 133 (1961).