

## КОНДЕНСАЦИЯ $\alpha$ -ОКИСЕЙ С БЕНЗОНИТРИЛОМ

### НАПРАВЛЕНИЕ РАСКРЫТИЯ ОКИСНОГО КОЛЬЦА ПРИ СИНТЕЗЕ $\Delta^2$ -ОКСАЗОЛИНОВ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН, Э. В. МАРТИРОСЯН и  
 М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 XI 1976

Алкилглицидилмалоновые эфиры конденсируются с бензонитрилом в среде четыреххлористого углерода в присутствии хлорного олова, образуя оксазолины. Бензонитрил раскрывает окисное кольцо со стороны первичного атома углерода, как стерически доступного атома углерода.

Табл. 2, библиографические ссылки 9.

Известно, что в присутствии кислотных катализаторов  $\alpha$ -окиси алифатического ряда реагируют с нитрилами, образуя  $\Delta^2$ -оксазолины [1, 2].

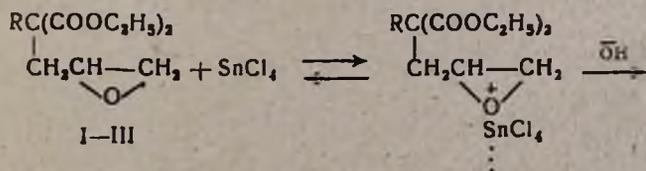
В настоящей работе изучалась реакция бензонитрила с алкилглицидилмалоновыми эфирами (I—III) с целью получения новых 2-оксазолинов и изучения направления раскрытия окисного цикла.

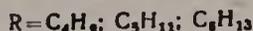
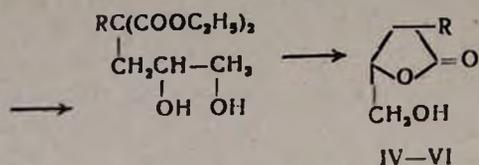
В начале проводили реакцию в диэтиловом эфире, прибавляя окись к комплексу  $\text{SnCl}_4$  с бензонитрилом. Соотношение окись: бензонитрил:  $\text{SnCl}_4 = 2:2:1$  и  $1:1:1$ .

Бензонитрил образует с  $\text{SnCl}_4$  комплексы состава  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  [3,4] и часть остается в растворе.

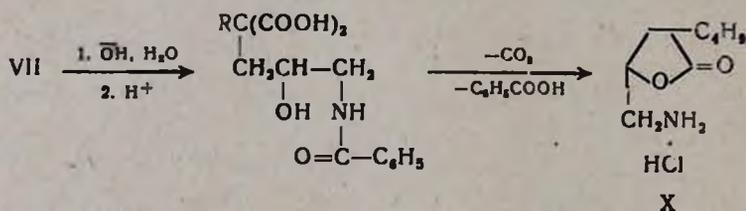
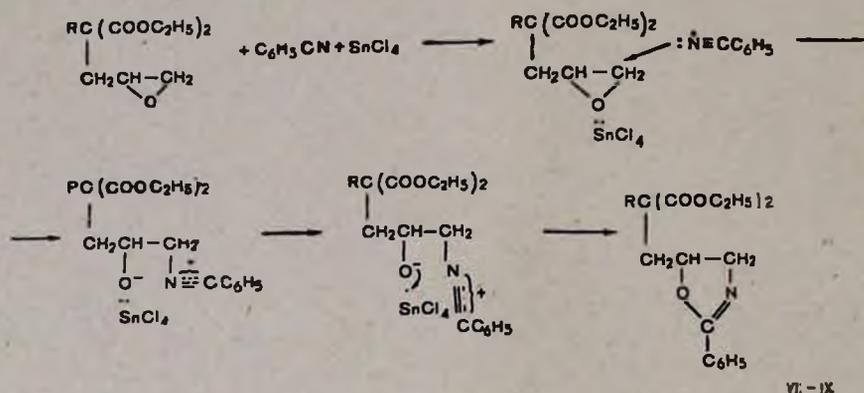
Оказалось, что соответствующие  $\Delta^2$ -оксазолины в эфире не получаются. При разложении реакционной массы насыщенным раствором соды в качестве основного продукта были выделены 2-алкил-4-оксиметил-4-бутанолиды, физико-химические данные которых совпадают с литературными [5].

Судя по экспериментальным данным, можно предположить, что оксираны с  $\text{SnCl}_4$ , образуя ионы оксония, при температуре кипения эфира не взаимодействуют с бензонитрилом, с которым реакции протекают с трудом и медленно [9].





Заменяв эфир четыреххлористым углеродом, получили  $\Delta^2$ -оксазолины с 20% выходом: при этом были получены индивидуальные оксазолины (VII—IX). Для доказательства их строения оксазолин VII был гидролизован водным раствором щелочи. Подкислением и выпариванием получена хлористоводородная соль 2-бутил-4-аминометил-4-бутанолида (X) [8].



### Экспериментальная часть

Синтез окисей описан ранее [7, 8]. ИК спектры сняты на приборе ИКС-22. ИК спектры VII—IX,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1600 (фенильная группа), 1660 ( $-\text{N}=\text{C}$ ), 1730 (сложноэфирная  $\text{C}=\text{O}$ ). ПМР спектры сняты на приборе «Hitachi Perkin-Elmer» R—20B с рабочей частотой 60 МГц при  $34 \pm 1^\circ$ , растворитель  $\text{CCl}_4$ , внутренний стандарт ГМДС. Спектры ПМР оксазолинов VII—IX,  $\delta$ , м. д.: 1,2 ( $\text{CH}_3$ ), 3,6 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4,1 ( $\text{OCH}$ ), 0,8 ( $>\text{CH}_2$ ), 7,4 (ароматич. цикл).

**2-Алкил-4-оксиметил-4-бутанолиды.** К раствору 0,025 г-моля бензонитрила в 50 мл эфира прибавили раствор 0,0125 г-моля  $\text{SnCl}_4$ . Смесь перемешивали 30 мин., затем прибавили 0,025 г-моля соответствующей окиси в растворе 25 мл эфира. После чего перемешивали еще час при  $40^\circ$ , затем разлагали насыщенным раствором соды, экстрагировали эфиром, промывали водой и сушили над сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Взятое количество бензонитрила отгоняется обратно в первой фракции.

Физико-химические константы и данные элементного анализа высококипящих соединений (IV—V) приведены в табл. 1.

Таблица 1

## 2-Алкокси-4-оксиметил-4-бутанолиды

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
					C	H	C	H
VI	$\text{C}_4\text{H}_9$	70	150—151	53	62,65	9,50	62,79	9,30
V	$\text{C}_3\text{H}_{11}$	80	156—158	59	64,44	9,54	64,51	9,67
VI	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	85	158—160	61	66,03	10,07	66,00	10,00

## 2-Фенил-4-[(4"-алкил-4"-диэтоксикарбонил)этил]-2-оксазолины.

К раствору 0,05 моля бензонитрила в 50 мл четыреххлористого углерода прибавили раствор 0,0125 г-моля  $\text{SnCl}_4$ . После 30 мин. перемешивания прибавили 0,025 г-моля соответствующей окиси, растворенной в 25 мл четыреххлористого углерода. Реакционную смесь перемешивали 6 час. при  $70^\circ$ . Затем разлагали насыщенным раствором соды, экстрагировали четыреххлористым углеродом, промывали водой, сушили над сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Первая низкокипящая фракция представляет собой бензонитрил. Физико-химические данные 2-оксазолинов VII—IX приведены в табл. 2.

Таблица 2

## Функционально замещенные оксазолины (VII—IX)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/0,5 мм	$n_D^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
VII	$\text{C}_4\text{H}_9$	15	100—106	1,4720	66,90	8,20	3,88	67,28	7,73	3,73
VIII	$\text{C}_5\text{H}_{11}$	18	111—116	1,4720	68,3	8,20	3,88	67,86	7,96	3,60
IX	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	20	130—135	1,4712	68,54	8,75	3,69	68,48	8,18	3,47

**Гидролиз VII.** Хлористоводородная соль 2-бутил-4-аминометил-4-бутанолида (X) получена гидролизом VII 50% раствором едкого натра. Из

щелочного раствора после подкисления была выделена бензойная кислота. Остаток выпаривали на водяной бане. Полученные кристаллы хлористоводородной соли 2-бутил-4-аминометил-4-бутанолида промывали абс. эфиром [6]. Выход 50%, т. пл. 154—155°. Найдено %: С 52,17; Н 8,50; N 7,05; Cl 16,80.  $C_9H_{18}O_2NCl$ . Вычислено %: С 52,04; Н 8,87; N 6,73; Cl 17,10.

### $\alpha$ -ՕՔՍԻՐԱՆՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑԻԱՆ ԲԵՆՉՈՆԻՏՐԻԼԻ ՉԵՏ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ, Է. Վ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ  
և Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Ալկիլգլիցիդիլմալոնատների դիէթիլէսթերների և բենզոնիտրիլի կոնդենսացիոն տետրաքլոր ածխածնի միջավայրում անագի տետրոքլորիդի ներկայությամբ ստացվում են համապատասխան  $\Delta^2$ -օքսազոլիններ:

### GONDENSATION OF $\alpha$ -OXYRANES WITH BENZONITRILE

E. G. MESROPIAN, G. B. HAMBARTZOUMIAN, E. V. MARTIROSSIAN  
and M. T. DANGHIAN

The corresponding  $\Delta^2$ -oxarolines have been obtained by the condensation of diethyl alkylglycidylmalonates with benzonitrile in carbon tetrachloride medium in the presence of stannic chloride.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Oda, M. Okano, S. Toki, F. Misumi, Bull. Chem. Soc., Japan, 35, 1219 (1962).
2. В. Н. Яндовский, Т. И. Темникова, ЖОрХ, 9, 1376 (1973).
3. T. Z. Brown, M. Kubota, J. Am. Chem. Soc., 83, 331, 4175 (1961).
4. Р. А. Савинская, И. Г. Литван, Н. Н. Харенова, ЖОХ, 39, 487 (1969).
5. Э. Г. Месропян, М. Г. Есикян, Э. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 11, 1178 (1965).
6. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Ж. Г. Бояджян, Арм. хим. ж., 22, 322 (1969).
7. Э. Г. Месропян, Э. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 305 (1969).
8. Э. Г. Месропян, Э. Т. Карапетян, Дж. В. Аветисян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 45 (1970).
9. N. Kornblum, D. E. Hardies, J. Am. Chem. Soc., 88, 1707 (1966).