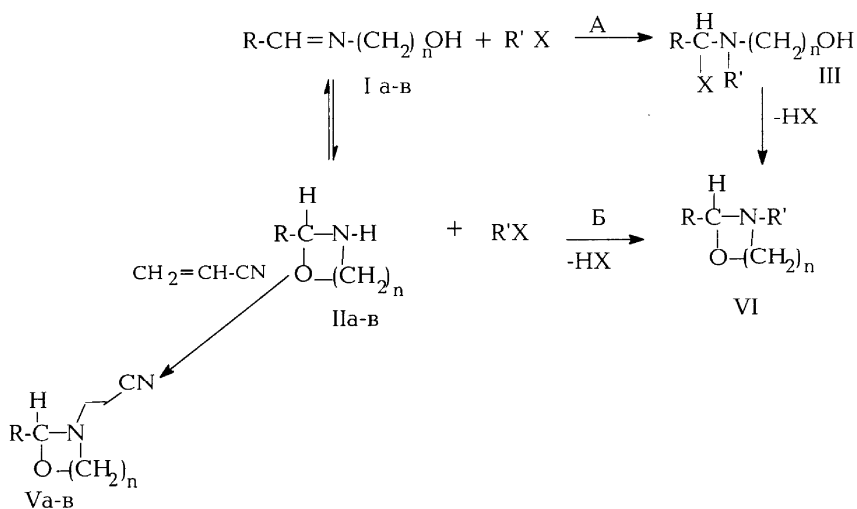


СИНТЕЗ 3-ЦИАНЭТИЛ-1,3-ОКСАЗАЦИКЛОАЛКАНОВ. НОВЫЕ ДАННЫЕ О СУЩЕСТВОВАНИИ КОЛЬЧАТО-ЦЕПНОЙ ТАУТОМЕРИИ В РЯДУ β- ИЛИ γ-ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ИМИНОВ

Существование кольчато-цепной таутомерии в ряду β- или γ-гидроксилсодержащих иминов известно давно [1]. Химическое доказательство этого явления основано на том, что при взаимодействии указанных иминов с ангидридами или хлорангидридами кислот образуются продукты, соответствующие циклическим таутомерам [2,3].

Однако, поскольку все применяемые реагенты способны реагировать с C=N двойной связью, однозначно трудно утверждать, каким из нижеприведенных двух путей (А и Б) образуются 1,3-оксазациклоалканы IV.



R=C₆H₅, n=2 (a); R=C₆H₅, n=3 (á); R=n-NO₂C₆H₄, n=2 (â).

Нами найдено, что акрилонитрил при взаимодействии с β- или γ-гидроксилсодержащими аральдимидами I, не содержащими, по данным ЯМР спектроскопии, в растворе органических растворителей циклических

таутомеров II, при температуре 70-80°C в среде абсолютного этилового спирта с выходами 75-80% образуют N-цианэтил-1,3-оксазациклоалканы (V).

Исходя из того, что акрилонитрил не реагирует с C=N двойной связью, ясно, что кольчатый таутомер II все же в каком-то количестве существует в растворе. Эта реакция интересна не только с теоретической точки зрения, но и тем, что ее продукты могут служить исходными для синтеза различных функционально замещенных 1,3- оксазолидинов и тетрагидро- 1,3-оксазинов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР сняты на приборе "Mercury 300" (300 МГц на протонах) при 300 К. В качестве стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на приборе "Specord 75-R".

3-Цианэтил -2-фенил-1,3-оксазолидин (Va). Раствор 3 г (0,02 моля) β-гидроксиэтилбензальдимины (Ia) и 2,12 г (0,04 моля) акрилонитрила, стабилизированного гидрохиноном, в 10 мл абсолютного этанола нагревают с обратным холодильником 8 ч. После отгонки спирта получают 3,1 г (76%) 3-цианэтил -2-фенил-1,3-оксазолидина (Va) с т. кип. 152-153°C/3 мм, n_D^{20} 1.5330. Найдено, %: C 72,00; H 7,11; N 14,15. $C_{12}H_{14}N_2O$. Вычислено, %: C 71,28; H 6,093; N 13,86. ЯМР 1H спектр, б, м. д. (ДМСО- d_6 +CCl $_4$ 1:3): 2,54 т (2H, CH $_2$ CN); 2,67 ддд (1H, NHCHCH $_2$ CN); 2,76-2,84 м (2H, NCHCH $_2$ CN и NCHCH $_2$ O); 3,30 д т (1H, NCHCH $_2$ O); 3,94 д д (2H, OCH $_2$); 4,99 с (1H, NCHO); 7,30-7,50 м (5H, C $_6$ H $_5$). ИК спектр, ν cm^{-1} : 2260 (C=N), 1130, 1180 (C-O-C).

3-Цианэтил-2-фенилтетрагидро-1,3-оксазин (Vб). Аналогично из 3,2 г (0,02 моля) γ-гидроксипропилбензальдимины (Iб), 2,12 г (0,04 моля) акрилонитрила и 10 мл абсолютного этанола получают 3,5 г (81%) 3-цианэтил-2-фенилтетрагидро-1,3-оксазина (Vб) с т. кип. 160-161°C/3 мм, n_D^{20} 1,5344. ЯМР 1H спектр, б, м. д. (ДМСО- d_6): 1,40 д квн и 2,02 м (2H, CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$); 2,23 т д (2H, CH $_2$ CN); 2,60 д т и 2,73 д т (2H; NCH $_2$ CH $_2$ CN); 3,04 д д д и 3,24 м (2H, NCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O), 3,80 т д и 4,13 д квн (2H, CH $_2$ O); 5,13 с (1H, NCHO); 7,24-7,44 м (5H, C $_6$ H $_5$). ИК спектр, ν cm^{-1} : 2240 (C=N), 1120, 1160 (C-O-C).

3-Цианэтил-2-п-нитрофенил-1,3-оксазолидин (Vв). Аналогично из 2 г (0,01 моля) имины Ib, 1,03 г (0,02 моля) акрилонитрила и 6 мл абсолютного этанола получают 1,77 г (71,6%) Vв с т. кип. 220-224°C/2 мм, n_D^{20} 1,5564. ЯМР 1H спектр, б, м. д. (ДМСО- d_6): 2,61 т (2H, CH $_2$ CN); 2,78 т и 2,88 м (2H; NCH $_2$ CH $_2$ CN); 2,92 м и 3,20 д д д (2H, NCH $_2$ CH $_2$ O), 3,94 м (2H, CH $_2$ O); 5,26 с (1H, NCHO); 7,70 д и 8,17 д (4H, C $_6$ H $_4$). ИК спектр, ν cm^{-1} : 2245 (C=N), 1110, 1170 (C-O-C).

**3-ՑԻԱՆԷԹԻԼ-1,3-ՕՔՍԱԶԱՑԻԿԼՈԱԼ ԿԱՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ: ՆՈՐ ՏՎՅԱԼՆԵՐ
ՕՂԱԿԱ-ԳԾԱՑԻՆ ՏԱՌԻՏՈՄԵՐԻԱՑԻ ԳՈՅՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ β -ԿԱՍ
 γ -ՀԻԴՐՕՔՍԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԻՄԻՆՆԵՐԻ ՇԱՐՔՈՒՄ**

**Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Գ. Մ. ԱԲՈՎՅԱՆ, Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Է. ԲԱԴԱՏՅԱՆ,
Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ**

Ցույց է տրվել, որ ակրիլոնիտրիլի և β - կամ γ - հիդրօքսիլ խումբ պարունակող արալդիմինների փոխազդեցությունից գոյանում են N-ացետիլ-1,3-օքսազացիկլոալկաններ: Քանի որ ակրիլոնիտրիլը չի ռեակցում $N=C$ կրկնակի կապի հետ, հետևաբար ցիկլիկ արգասիքի առաջացումը հաստատում է օղակային տաուտոմերի առկայությունը նշված իմիններում:

**THE SYNTHESIS OF THE 3-CYANETHYL-1,3-OXAZACYCLOALKANES.
THE NEW OF DATA ABOUT THE EXISTENCE OF RING - CHAIN
TAUTOMERISM IN THE ROW OF β - OR γ -HYDROXYCONTAINING
IMINES**

**S. G. KONKOVA, G. M. ABOVYAN, A. Kh. KHACHATRYAN, A. E. BADASYAN,
G. A. PANOSSYAN and M. S. SARGSYAN**

It has been shown, that by interacting of β - or γ - hydroxyalkylaraldimines with acrylonitrile is formed N-acetyl-1,3-oxazacycloalkanes. Since acrylonitrile is not reacting with $C=N$ double bond, consequently the formation of the cyclic product is proved of the presence of the ring form tautomer in the indicating imines.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Cope A.C., Hancock E.M.* // J. Am. Chem. Soc., 1942, v. 64 №7, p. 1503
- [2] *Vaughan W.R., Klonowski R.S.* // J. Org. Chem., 1961, v. 26, №1, p. 145.
- [3] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Агтарян О.С., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С., Довлатян В.В.* // Хим. ж.Армении, 1997, т. 50, №3 с. 161.

Институт органической химии НАН
Республики Армения, Ереван

Поступило 19 IX 2003

**С. Г. КОНЬКОВА
Г. М. АБОВЯН
А. Х. ХАЧАТРЯН
А. Э. БАДАСЯН
Г. А. ПАНОСЯН
М. С. САРГСЯН**