ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №1, 2007** Химический журнал Армении

УДК 547.415.3+547.77+547.867+547.29.02

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИМИНОСПИРТОВ С ЭФИРАМИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

**С. Г. КОНЬКОВА. , А. Х. ХАЧАТРЯН, А. Э. БАДАСЯН,
Ф.С. КИНОЯН и М. С. САРГСЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

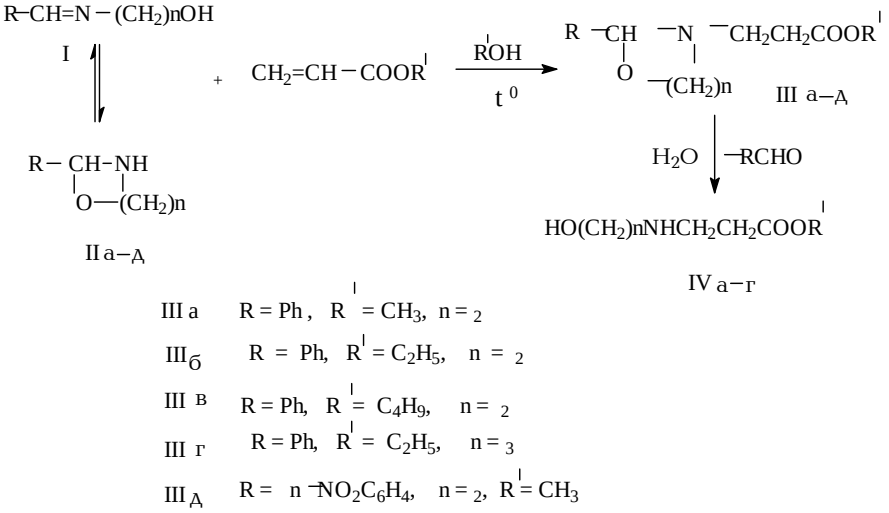
Поступило 16 V 2006

С целью синтеза новых производных 1,3-оксазолидинов и тетрагидро-1,3-оксазинов изучено взаимодействие эфиров акриловой кислоты с иминоспиртами, способными образовать кольчатый таутомер. Показано, что реакция протекает региоселективно с участием кольчатого таутомера.

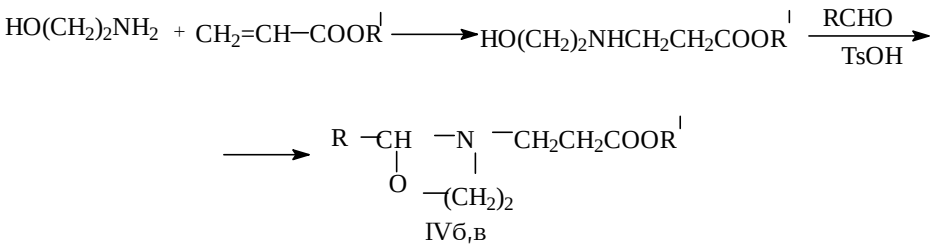
Табл. 1, библ. ссылок 7.

β- и γ-иминоспирты из-за возможности кольчато-цепной таутомерии [1] являются доступными соединениями для синтеза производных 1,3-оксазолидина и тетрагидро-1,3-оксазина [2,3]. Интерес к последним двум типам соединений обусловлен их биологической активностью [4,5]. Для целенаправленного синтеза с участием таутомерных систем необходим подбор условий и реагентов, способствующих реагированию одного из таутомеров. Недавно нами было установлено, что при взаимодействии иминоспиртов I с акрилонитрилом в реакцию вступает только циклический таутомер II с образованием N-цианоэтил-1,3-оксазациклоалканов [6].

В данном сообщении с целью синтеза новых производных 1,3-оксазолидинов и тетрагидро-1,3-оксазинов изучено взаимодействие иминоспиртов I с эфирами акриловой кислоты. Проведенные опыты показали, что реакция протекает в спирте при нагревании с образованием соответствующих продуктов присоединения III с участием циклических таутомеров. Синтезированные продукты III являются лабильными соединениями и при стоянии, вследствие гидролиза, превращаются в соответствующие эфиры 2-гидроксиалкиламинопропионовой кислоты IVa-г. Этим, по всей вероятности, можно объяснить присутствие соединений IV в продуктах реакции.



Строение полученных соединений подтверждено методами ЯМР^{1}Н и ИК спектроскопии, а также встречным синтезом по следующей схеме:



Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{1}Н сняты на приборе "Mercury 300" (300 *МГц* на протонах при 303 К) в ДМСО –d_6, в качестве стандарта использован ТМС. ИК спектры паст соединений в вазелиновом масле сняты на приборе "Specord 75-IR."

Общее описание взаимодействия гидроксииминов I с эфирами акриловой кислоты. Смесь 0,02 *моля* имина I, 0,03 *моля* алкилакрилата, стабилизированного гидрохиноном, и 10 *мл* абсолютного соответствующего спирта кипятят 8 *ч.* После отгонки спирта и перегонки остатка получают смесь III и IV. Выходы, ЯМР ^{1}Н и ИК спектральные данные приведены в таблице.

Таблица

Выходы и данные ИК и ЯМР^{1}H спектров смеси 2-алкил-3-карбалкоксиэтил-1,3-оксазациклоаканов (III) и эфиров гидроксиалкиламинопропионовой кислоты (IV)

Соединение III/IV	R	R^1	n	Выход, % III/IV	ИК, ν, *см*$^{-1}$ (характерные поглощения)	ЯМР ^{1}H, δ м.д.(характерные поглощения)						
						III				IV		
						CH_2COO	$COOCH_2$	NCHO	Ar	CH_2COO	$COOCH_2$	$\underline{CH_2}OH$
IIIа / IVа	C_6H_5	CH_3	2	47,5 / 26	1720, 690, 750, 1180, 1200 – 1230 / 3100 – 3500, 1710	т,38т	3,59 с $R^1 = CH_3$	4,85 с	7,25-7,4 м (5H)	т,4 т	3,65 с $R^1 = CH_3$	3,45 т
IIIб / IVб	C_6H_5	$C_тH_5$	т	44,т / т4,8	17т0, 700, 760, 1т00 – 1т30 / 1740, 3340, 3600, 1040	т,4 м	4,04 кв	4,85 с	7,25-7,40 м (5H)	т,39 м	4,08 кв	3,45 т
IIIв / IVв	C_6H_5	C_4H_9	т	5т / 16,4	1740, 650, 760, 1180, 1т00 – 1т80 / 1730, 3310 – 3500	т,4 м	3,95 т	4,85 с	7,25-7,40 м (5H)	т,39 м	4,05 т	3,45т
IIIг / IVг	C_6H_5	$C_тH_5$	3	54 / 18,8	1710, 695, 765, 1т00 – 1т30 / 17т0, 3т00 – 3500	т,18 м	3,98 кв	4,98 с	7,25-7,40 м (5H)	т,38 м	4,1т кв	3,62 т
IIIд / IVа	n – $Nn_тC_6H_4$	CH_3	т	56,4 / 10	1710, 680, 730, 810, 840, 1180 / 1730,3350 – 3530	т,45м	3,6т с $R^1 = CH_3$	5,1 с	7,62-д (2H) 8,19д (2H)	т,4 м	3,65 с $R^1 = CH_3$	3,45 т

3-(2-Карбэтокси)этил-2-фенил-1,3-оксазолидин (III б). Смесь 2,42 *г* (0,015 *моля*) этилового эфира 2-(2-гидроксиэтил)аминопропионовой кислоты (IVб) [7], 1,6 *г* (0,015 *моля*) бензальдегида, 0,1 *г* n-толуолсульфокислоты и 30 *мл* бензола нагревают с насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды. После удаления бензола остаток перегоняют в вакууме и получают 2,5*г* (65%) IIIб с т. кип. 155-157^0/4-5 *мм*, $n_Д^{20}$ 1,5112. Найдено, %: C 66,92; H 7,15; N 5,8.$C_{14}H_{19}NO_3$. Вычислено, %: C 67,46; H 7,63; N 5,62. ЯМР^{1}H спектр δ, м.д.: 1,21 т (3H, $\underline{CH_3}CH_2$, J= 7,1 *Гц*); 2,32-2,48 м (2H, CH_2COO); 2,61 ддд (1H, $N\underline{CH_2}CH_2COO$, J= 12,1; 7,3; 5,7 *Гц*); 2,69 дт (1H, $N\underline{CH_2}CH_2COO$, J= 9,5; 7,6 *Гц*); 2,83 дт (1H, $N\underline{CH_2}CH_2O$, J= 12,1; 7,5 *Гц*); 3,26 дт (1H, $N\underline{CH_2}CH_2O$, J= 9,5; 4,7 *Гц*); 3,93 м (2H,CH_2O); 3,97-4,12 м (2H,$O\underline{CH_2}CH_3$); 4,86 с (1H, NCHO); 7,27-7,41 м (5H, C_6H_5). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1510; 690; 760; 3040; 3060; (C_6H_5); 1740(COO); 1170-1200 (C-O-C).

3-(2-Карббутокси)этил-2-фенил-1,3-оксазолидин (III в). Аналогично из 3,78 *г* (0,02 *моля*) бутилового эфира 2-(2-гидроксиэтил)аминопропионовой кислоты (IVв) [7], 2,12 *г* (0,02 *моля*) бензальдегида получают 3,94 *г* (71,2%) IIIв с т. кип. 173-178^{o}C/5 *мм*, $n_Д^{20}$ 1,5020. Найдено, %: C 68,92; H 7,91; N 4,76. $C_{16}H_{23}NO_3$. Вычислено, %: C 69,31; H 8,30; N 5,05. ЯМР^{1}H спектр, (, м.д.: 0,94 т (3H, CH_3, J= 7,3 *Гц*); 1,36 м (2H, $CH_3\underline{CH_2}$); 1,55 м (2H, $CH_3CH_2,\underline{CH_2}$); 2,32-2,46 м (2H, CH_2COO); 2,57-2,76 м (2H, $N\underline{CH_2}CH_2COO$); 2,83 дт (1H, $N\underline{CH_2}CH_2O$, J= 12,2; 7,5 *Гц*); 3,25 ддд (1H, $N\underline{CH_2}CH_2O$, J=11,1; 5,9; 5,3 *Гц*); 3,92 м (2H, $NCH_2\underline{CH_2}O$); 3,99 м (2H, OCH_2); 4,86 с (1H, NCHO); 7,26-7,40 м (5H, C_6H_5). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1500; 1510; 1580; 690; 760; 3040; 3060; (C_6H_5); 1730 (COO); 1170-1200 (C-O-C).

ԻՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԿՐԻԼԱԹԹՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ս.Գ.ԿՈՆԿՈՎԱ, Ա.Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա.Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ, Ֆ.Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Մ.Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

1.3-Օքսազոլիդինների եւ տետրահիդրո-1.3-օքսազինների նոր ածանցյալների սինթեզի նպատակով ուսումնասիրվել է ակրիլաթթվի էսթերների փոխազդեցությունը այնպիսի իմինոսպիրտների հետ, որոնք ընդունակ են առաջացնելու օղակային տաուտոմեր: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիան ընթանում է ռեգիոսելեկտիվ միայն օղակային տաուտոմերի մասնակցությամբ:

THE INTERACTION OF THE IMINOALCOHOLS WITH THE ESTERS OF ACRYLIC ACID

S. G. KONKOVA, A. Kh. KHACHATRYAN, A. E. BADASYAN, F. S. KINOYAN and M. S. SARGSYAN

For the purpose of synthesis of the new derivatives of 1,3-oxazolidines and tetrahydro-1,3-oxazines the interaction of the iminoalcohols, which are able to form ring-form tautomers, with esters of acrylic acid, has been studied. It has been shown, that the regio-selective reaction takes place with participation of ring-form tautomer.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Саргсян М.С., Конькова С.Г.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №3, с. 45.

[2] *Рахманкулов Д.Л., Зорин В.В., Латыпина Ф.Н., Злотский С.С., Караханов Р.А.* // ХГС, 1982, №4, с. 435.

[3] *Вальтер Р.Э.* // Успехи химии,1982, т. 51, вып. 5, с. 1374.

[4] *Chalina E., Dantchev D., Georgiev A., Mitova K.* // J.Arch.Parm., 1986, v. 319, №7, p. 593, РЖХим., 1986, 24 ж 294.

[5] *Бредихин А.А., Новикова В.Г., Бредихина З.А.* // ЖОрХ, 1997, т.33, вып.3, с. 427.

[6] *Конькова С.Г., Абовян Г.М., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Паносян Г.А., Саргсян М.С.* // ЖОрХ, 2005, т. 41, вып. 7, с. 1064.

[7] *Сануй Кохэй, Огата Наоя* // J.Chem.Soc. Japan, Indust.Chem.Sec., 1967, v. 70, №11, p. 2051. РЖХим., 1968, 16 с 130.