

В. В. Кузнецов, Ю. Э. Брусиловский, А. В. Мазепа

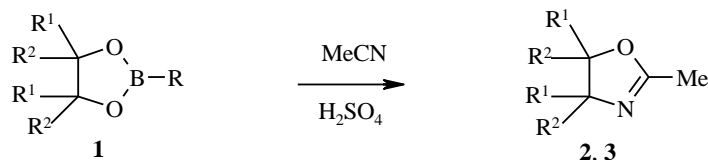
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,2-ДИОКСАБОРОЛАНОВ С АЦЕТОНИТРИЛОМ

Реакция 2-алкил- и 2-алкокси-4,4,5,5-тетраметил- и 4,5-дифенил-1,3,2-диоксабороланов с ацетонитрилом приводит к соответствующим 2-оксазолинам. Их выход определяется характером заместителя у атома бора в молекуле исходного циклического борного эфира. Полученные результаты согласуются с расчетными величинами относительной стабильности промежуточных ионов (AM1).

Ключевые слова: 2-алкил-1,3,2-диоксабораны, 2-алкокси-1,3,2-диоксибороланы.

Известные примеры взаимодействия 1,3-диоксанов [1–3] и 1,3,2-диоксаборинанов [4–6] с ацетонитрилом показывают, что отмеченное превращение как модификация реакции Риттера подчиняется основным закономерностям процессов с участием нитрильной группы, ведущих к образованию новой связи C–N [7, 8]. Цель настоящей работы состояла в продолжении изучения реакции циклических эфиров борных кислот с нуклеофильными реагентами на примере взаимодействия замещенных 1,3,2-диоксабороланов **1a–g** с ацетонитрилом.

Обнаружено, что в результате отмеченной реакции образуются соответствующие 2-метил-2-оксазолины **2, 3**.



1 a R = OC₄H₉, R¹=R² = H; **b** R=OC₄H₉,
R¹=R²=Me; **c** R=OC₄H₉-*i*, R¹=R²=Me;
d R = OC₃H₇-*i*, R¹=R²=Me; **e** R = OC₂H₅,
R¹=R²=Me; **f** R=C₄H₉-*i*, R¹=R²=Me;
g R = *i*-C₃H₇, R¹ = C₆H₅, R² = H

2 R¹ = R² = Me
3 R¹ = C₆H₅, R² = H

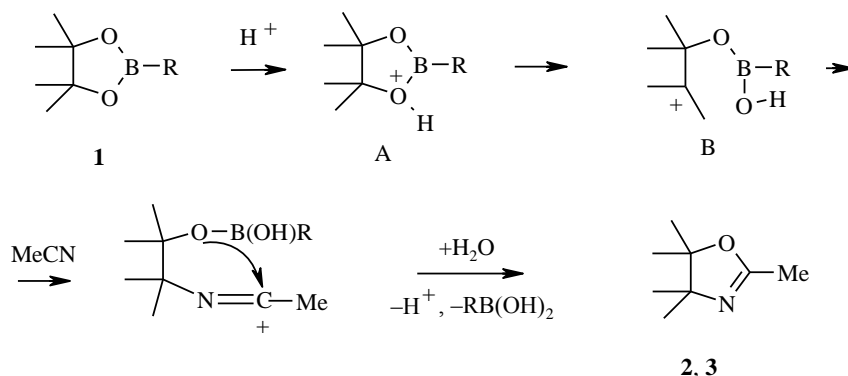
Их выход определяется как числом и характером заместителей в исходном борном эфире, так и условиями синтеза (табл. 1). В случае эфира **1a**, не содержащего заместителей в углеродной части кольца, получить соответствующий оксазолин не удалось: был выделен только исходный 1,3,2-диоксаборолан. Для 2-алкоксипроизводных **1b–e** максимальный выход 2,4,4,5,5-пентаметил-2-оксазолина **2** (47–55%) наблюдается при кипячении исходных эфиров в избытке ацетонитрила в присутствии конц. H₂SO₄. Замена алкокси- на алкильную группу при атоме бора (эфиры **1f,g**) заметно снижает выход целевого продукта. Помимо оксазолинов **2** или **3** образуется борная (эфиры **1b–e**) либо соответствующая алкилборная (эфиры **1c,g**) кислота.

Зависимость выхода 2-оксазолинов (2, 3) от числа и характера заместителей в исходных 1,3,2-диоксабороланах (1) и условий синтеза

Исходное соединение	Растворитель	T, °C	Выход 2 и 3, %
1a	CH ₃ CN*	80	0
1b	CH ₃ CN*	80	50
1c	Гексан	10	20
1c	Хлороформ	60	13
1c	CH ₃ CN*	80	55
1d	CH ₃ CN*	80	53
1e	CH ₃ CN*	80	47
1f	CH ₃ CN*	80	25
1g	CH ₃ CN*	80	15

* Избыток.

Наблюдаемые закономерности, как и в случае шестичленных борных эфиров [5, 6], связаны со стабильностью вероятного интермедиата, близкого по характеру к карбокатиону. В соответствии с общими представлениями о механизме сольволитических реакций циклических эфиров борных кислот [5, 6, 9] взаимодействие 1,3,2-диоксабороланов с ацетонитрилом должно включать первоначальное образование оксониевого иона А, медленно изомеризующегося в карбокатион В. Последующее присоединение молекулы ацетонитрила приводит к 2-метил-2-оксазолину.

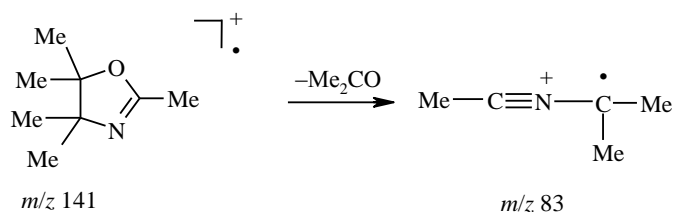


Результаты расчета энергии А и В методом ССП МО ЛКАО в параметризации AM1 [10, 11] с полной оптимизацией геометрии (табл. 2) свидетельствуют о том, что увеличение числа метильных групп в исходном гетероцикле при неизменном заместителе у атома бора заметно повышает относительную стабильность иона В (ΔE_{AB}), а замена алкокси-группы у атома бора на алкильную (эфир **1f**) дестабилизирует его. Параллельное увеличение или соответственно уменьшение выхода 2-оксазолина подтверждает определяющее влияние относительной стабильности карбокатиона В на ход исследуемого превращения.

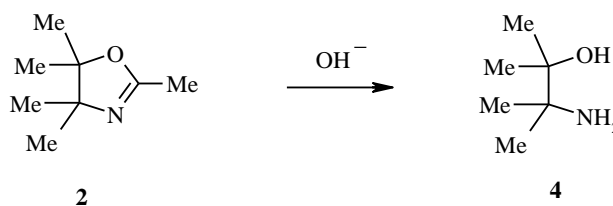
Относительные энергии промежуточных ионов А, В (ккал/моль)
в реакции замещенных 1,3,2-диоксабороланов с ацетонитрилом

Исходный эфир	$-E_A$	$-E_B$	ΔE_{AB}	Выход 2 , %
1a	2108.5	2090.2	18.3	0
1b	3233.5	3235.6	-2.1	55
1f	3115.1	3113.0	2.1	25

Полученные результаты дополняют известные методы синтеза 2-оксазолинов [12–15] и позволяют с уверенностью прогнозировать препаративные выходы этих соединений при взаимодействии с ацетонитрилом 2-алкокси-1,3,2-диоксабороланов с *гем*-диалкильным либо ароматическими заместителями в углеродной части кольца. Индивидуальность, состав и строение полученных 2-оксазолинов подтверждены данными ГЖХ, масс-спектрометрии, а также ЯМР ^1H и ИК спектроскопии. В ИК спектрах присутствует интенсивная полоса $\nu_{\text{C=N}}$ при $1670\text{--}1630\text{ см}^{-1}$. Масс-спектр оксазолина **2** содержит малоинтенсивный сигнал молекулярного иона с m/z 141, а основным является ион с m/z 83, отвечающий распаду M^+ :



В спектре ЯМР ^1H этого соединения присутствуют сигналы протонов метильных групп у атомов $\text{C}_{(4)}$, $\text{C}_{(5)}$ и $\text{C}_{(2)}$ (δ , м. д.: 1.79 с (3H), 1.20 с (6H), 1.05 с (6H)). В результате щелочного гидролиза оксазолина **2** выделен 2,3-диметил-3-амино-2-бутанол (**4**).



Его ИК спектр содержит широкую полосу поглощения ($3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$), вызванную валентными колебаниями связей N–H и O–H, а спектр ЯМР ^1H – сигналы соответствующих групп протонов (δ , м. д.: 0.54, с [6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CN}$], 0.62, с [6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$], 0.95, с (3H, OH, NH_2)). В масс-спектре присутствуют пики осколочных ионов (m/z (I , %): 101 (38) $[\text{M}-\text{NH}_2]^+$, 100 (22) $[\text{M}-\text{OH}]^+$, 86 (20) $[\text{M}-\text{NH}_2\text{CH}_3]^+$).

Масс-спектр оксазолина **3** помимо пика молекулярного иона содержит пики характерных осколочных ионов (m/z (I , %): 237 (3) $[\text{M}]^+$, 195 (12) $[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3\text{CN}]^+$, 106 (100) $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}]^+$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ методом ГЖХ проводили на приборе Цвет-126 с пламенно-ионизационным детектором, колонки 3000 × 4 мм, стационарная фаза 5% OV-17 на носителе Chromaton N-Super, газ-носитель – аргон. ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре Specord IR-75 в тонком слое и вазелиновом масле, масс-спектры – на спектрометре МИ 1321 с энергией ионизирующих электронов 70 эВ, а спектры ЯМР ¹H – на приборе Tesla BS-497 (100 МГц) для 15% растворов исследуемых соединений в CDCl₃ относительно ТМС (внутренний стандарт). Исходные 1,3,2-диоксабороланы получены по известным методикам [9, 16].

Замещенные 2-оксазолины (2, 3). К раствору 0.03 моль эфира **1** в 50 мл ацетонитрила при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляют по каплям 10 мл конц. H₂SO₄, после чего реакционную смесь кипятят на водяной бане 3 ч, избыток ацетонитрила отгоняют на роторном испарителе, а остаток разбавляют 70 мл воды и экстрагируют хлороформом (3 × 30 мл). Из хлороформного экстракта после удаления растворителя выделяют 10–30% исходного 1,3,2-диоксаборолана и борную (алкилборную) кислоту. Остывший водный раствор обрабатывают при охлаждении льдом твердым NaOH до pH 9–10, после чего экстрагируют хлороформом (4 × 50 мл), сушат безводным MgSO₄, удаляют растворитель на роторном испарителе. 2,4,4,5,5-Пентаметил-2-оксазолин **2**: т. кип. 146–148 °C (760 мм рт. ст.). 2-Метил-4,5-дифенил-2-оксазолин – белое кристаллическое вещество, разлагающееся при нагревании свыше 300 °C. Модификацией приведенной методики является использование хлороформа либо гексана в качестве растворителей и изменение температурного режима реакции (табл. 1).

Гидролиз оксазолина 2. Кипятят 4.23 г (0.03 моль) оксазолин **2** в 30 мл 25% водного раствора KOH 5 ч, после чего продукт экстрагируют хлороформом и отгоняют растворитель. Получают 2.31 г (68%) аминоспирта **4**, т. пл. 87–88 (из ацетона).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Р. Калюский, В. В. Кузнецов, С. Е. Посашкова, А. И. Грень, А. с. СССР 1705290; *Б. И.*, № 2 (1992).
2. А. I. Gren, V. V. Kuznetsov, in *Abstracts of IXth European Symposium of Organic Chemistry*, Warszawa, 1995, 46.
3. В. В. Кузнецов, А. Р. Калюский, А. И. Грень, *ЖОрХ*, **31**, 1667 (1995).
4. В. В. Кузнецов, *ЖОрХ*, **30**, 1571 (1994).
5. В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева, А. И. Грень, *Изв. РАН. Сер. хим.*, 1297 (1996).
6. В. В. Кузнецов, В. Н. Швец, *ЖОрХ*, **33**, 1577 (1997).
7. И. Д. Гриднев, Н. А. Гриднева, *Успехи химии*, **64**, 1091 (1995).
8. Е. Н. Зильберман, *Реакции нитрилов*, Химия, Москва, 1972, 251, 400.
9. А. И. Грень, В. В. Кузнецов, *Химия циклических эфиров борных кислот*, Наукова думка, Киев, 1988, 160.
10. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
11. M. J. S. Dewar, C. Jie, E. G. Zoebisch, *Organometallics*, **7**, 513 (1988).
12. Дж. Корнфорт, в кн. *Гетероциклические соединения*, под ред. Р. Эльдерфилда, Иностр. лит., Москва, 1961, **5**, 302.
13. J. G. Badiang, J. Aube, *J. Org. Chem.*, **61**, 2484 (1996).
14. G. K. Jnaneshwara, V. H. Deshpande, M. Lalithambika, T. Ravindranathan, A. V. Bedekar, *Tetrah. Lett.*, **39**, 459 (1998).
15. L. Lopez, G. M. Farinola, V. Paradiso, G. Mele, A. Nacci, *Tetrahedron*, **53**, 10817 (1997).
16. R. C. Mehrotra, G. Srivastava, *J. Chem. Soc.*, 3819 (1962).

Физико-химический институт
им. А. В. Богатского НАН Украины,
Одесса 270080
e-mail: physchem@paco.net

Поступило в редакцию 25.08.99