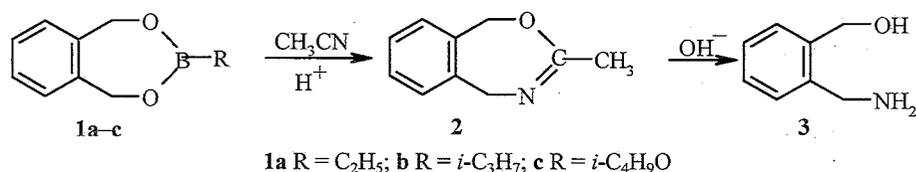


ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕМИЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ БОРНЫХ ЭФИРОВ С АЦЕТОНИТРИЛОМ

Ключевые слова: ацетонитрил, 5,6-бензо-1,3,2-диоксаборепан, 1-гидроксиметил-2-аминометилбензол, 2-метил-3,4-дигидро-1,3-бензоксазепин.

Взаимодействуя с ацетонитрилом, пяти- и шестичленные циклические борные эфиры образуют 1,3-оксазолины и 5,6-дигидро(4Н)-1,3-оксазины соответственно [1–3]. В настоящей работе на примерах 2-замещенных 5,6-бензо-1,3,2-диоксаборепанов (**1a–c**) показана возможность аналогичного превращения семичленных циклических борных эфиров с образованием 2-метил-3,4-дигидро-1,3-бензоксазепина (**2**) и продукта его гидролиза 1-гидроксиметил-2-аминометилбензола (**3**).



Эта реакция является новым примером химических превращений малоизученного класса семичленных циклических эфиров борных кислот и открывает новый подход к синтезу 1,3-бензоксазепинов и 1,4-аминоспиртов. Так, при перемешивании и медленном добавлении по каплям 0.2 моль (1.6 мл) конц. H₂SO₄ к раствору 0.01 моль эфиров **1a–c** в 60 мл ацетонитрила с последующим кипячением 3 ч при ~100 °С, разбавлением 100 мл воды, экстракцией хлороформом (2 × 50 мл), обработкой водной фазы льдом и LiOH до pH 9–10 фильтрованием отделяют выпавший осадок оксазепина **2** – бесцветного кристаллического соединения, разлагающегося при нагревании свыше 185 °С, с выходами 25% (из эфира **1a**), 33% (из **1b**) и 24% (из **1c**).

2-Метил-3,4-дигидро-1,3-бензоксазепин (2). Спектр ЯМР ¹H (Tesla BS 497, CDCl₃, TMS), δ, м. д.: 1.91 (3H, с, CH₃); 4.10 (2H, с, OCH₂); 4.22 (2H, с, N–CH₂); 7.19 (4H, с, H_{аром}). Масс-спектр (MX–1312, 70 эВ), *m/z* (*I*, %): [M⁺] 161 (70), [M–CH₃CNH] 119 (100). При экстракции водного фильтрата хлороформом (4 × 50 мл) с небольшой примесью соединения **2** выделяют аминспирт **3** (выход 43–50%), который очищают кипячением 4 ч в 15 мл 30% водного раствора KOH, экстракцией хлороформом (3 × 10 мл) и упариванием в вакууме. Выход соединения **3** при гидролизе предварительно полученного бензазепина **2** составляет 70%.

1-Гидроксиметил-2-аминометилбензол (3). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3450–3290 (OH, NH), 1580 и 1510 (C=C аром.). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): [M⁺–H₂O] 119 (100). Исходные соединения **1a–c** получены взаимодействием соответствующих ациклических борных эфиров с 1,2-диоксиметилбензолом по методике [4].

2-Этил-5,6-бензо-1,3,2-диоксаборепан 1a (масло) выделен с выходом 85%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.70 т (3H); 0.87 к (2H); 5.01 с (4H); 7.22 с (4H). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 176 (95) [M]⁺, 147 (52) [M–C₂H₅]⁺, 119 (53) [M–C₂H₅–HBO]⁺, 117 (73) [M–C₂H₅–CH₂O]⁺.

2-Изопропил-5,6-бензо-1,3,2-диоксаборепан 1b получен с выходом 69%, т. пл. 60–62 °С (из бензола). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.83 с (7H); 5.00 с (4H); 7.21 с (4H). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 190 (67) [M]⁺, 147 (59) [M–C₃H₇]⁺, 119 (25) [M–C₃H₇–CH₂O]⁺, 117 (48) [M–C₃H₇–HBO]⁺, 104 (100) [M–C₃H₇В(OH)₂]⁺. В ходе синтеза эфиров **1a,b** наблюдалось образование небольших (менее 10% от массы основного продукта) количеств борсодержащего полимера.

2-Изобутокси-5,6-бензо-1,3,2-диоксаборепан 1с (масло) получен с выходом 70%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.82 д (6H); 1.71 м (1H); 3.51 м (1H); 4.85 с (4H); 7.22 с (4H). Масс-спектр, m/z (I , %): 220 (13) $[\text{M}]^+$, 177 (100) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 147 (50) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}_2\text{O}]^+$, 104 (63) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{OH})_2]^+$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Кузнецов, Тез. Української конференції "Хімія азотвмісних гетероциклів", Харків, 1997, 50.
2. В. В. Кузнецов, *ЖОрХ*, **30**, 1571 (1994).
3. В. В. Кузнецов, В. Н. Швець, *ЖОрХ*, **33**, 1577 (1997).
4. В. В. Кузнецов, А. В. Мазепа, Л. В. Спирихин, *ХГС*, 1418 (1998).

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

Физико-химический институт
им. А. В. Богатского НАН Украины,
Одесса 65080
e-mail: physchem@paco.odessa.ua

Поступило в редакцию 05.07.2000

^аУфимский государственный нефтяной
технический университет,
Уфа 450062, Россия

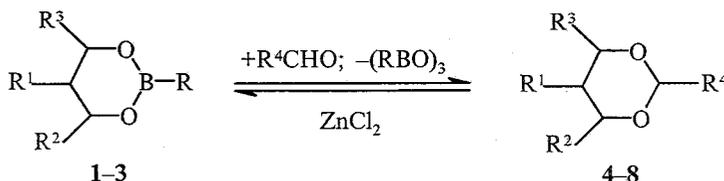
ХГС. – 2001. – № 1. – С. 135

РЕАКЦИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ 2,4,5- И 2,4,6-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ С АЛЬДЕГИДАМИ

Ключевые слова: 1,3,2-диоксаборинан, 1,3-диоксан, *цис-транс*-изомеры, скорость реакции.

Взаимодействие шестичленных циклических эфиров борных кислот с альдегидами приводит к 1,3-диоксанам [1–3]. Настоящая работа посвящена изучению стереохимических закономерностей этого процесса на примерах реакции отдельных 2,4,5- и 2,4,6-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов с альдегидами.

Методом ГЖХ, а также с помощью конфигурационных отнесений [1, 4, 5] показано, что отмеченное взаимодействие приводит к соответствующим 2,4,5- либо 2,4,6-замещенным 1,3-диоксанам:



1, 4, 5 R = C₃H₇, R¹ = R² = CH₃, R³ = H, R⁴ = CH₃ (**4**), C₂H₅ (**5**); **2, 6, 7** R = R¹ = *i*-C₃H₇, R² = CH₃, R³ = H, R⁴ = CH₃ (**6**), C₂H₅ (**7**); **3, 8** R = *i*-C₃H₇, R¹ = H, R² = R³ = CH₃, R⁴ = CH₃