

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и аминогруппы / Под ред. Ф. С. Бабичева. — Киев: Наукова думка, 1987. — С. 78.
2. Johnson F., Nasutavicus W. A. // J. Org. Chem. — 1963. — Vol. 28. — P. 1877.
3. Найдан В. М., Найдан Г. Д., Домбровский А. В. // ЖОХ. — 1979. — Т. 49. — С. 1829.

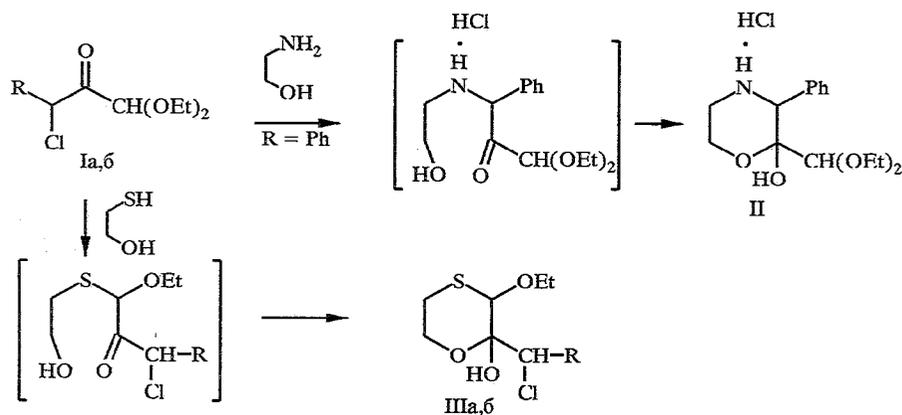
Н. Д. Обушак, В. С. Матийчук, Н. И. Ганущак,
Р. Л. Мартяк

Львовский государственный университет
им. И. Франко,
Львов 290602
ХГС. — 1997. — № 8. — С. 1142.

Поступило в редакцию 29.05.97

РЕАКЦИИ АЦЕТАЛЬСОДЕРЖАЩИХ α -ХЛОРКЕТОНОВ
С ЭТАНОЛАМИНОМ И МЕРКАПТОЭТАНОЛОМ

Полифункциональные кетоны I реагируют с биснуклеофилами по различным реакционным центрам. Так, взаимодействие хлоркетона Ib с этаноламином протекает, по-видимому, с нуклеофильным замещением атома хлора и образованием промежуточного аминокетона, который далее гетероциклизуется в ацетальсодержащий продукт II. В то же время в реакции соединений Ia,б с меркаптоэтанолаом первоначальный процесс направляется по ацетальной группе и через промежуточные O,S-ацетали приводит к синтезу производных оксатиинов III.



I, III a R = Me, б R = Ph

Гидрохлорид 2-гидрокси-2-диэтоксиметил-3-фенил-2,3,5,6-тетрагидрооксазина-1,4 (II). К раствору 2 г (7,8 ммоль) хлоркетона Ib в 20 мл абсолютного метанола добавляют по каплям при комнатной температуре раствор 0,48 г (7,8 ммоль) этаноламина в 10 мл метанола. Реакционную смесь перемешивают 10 ч. Растворитель удаляют в вакууме, выпавшие белые кристаллы промывают ацетоном, сушат в вакууме. Выход 2,12 г (85%), $T_{пл}$ 162...164 °С. ИК спектр (в вазелиновом масле): 3420 $см^{-1}$ (ОН). Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 1,10 (6H, т, OCH_2CH_3); 2,85 (2H, м, NCH_2); 3,55 (2H, м, OCH_2); 3,90 (1H, с, CH); 4,37 (4H, м, OCH_2CH_3); 6,80 (1H, с, $CHPh$); 7,35 (3H, м, Ph); 7,62 (2H, м, Ph); 8,13 (1H, уш. с, OH); 10,00 м. д. (2H, уш. с, NH_2^+). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- D_6): 14,95 и 15,12 (т, CH_3CH_2O); 55,39 (т, NCH_2); 57,41 (т, OCH_2); 61,12 (д, NCH); 62,64 и 64,67 (т, CH_3CH_2O); 95,43 (с, C—OH); 101,95 м. д. (д, CHO_2). Найдено, %: N 4,65; Cl 11,54. $C_{15}H_{23}NO_4 \cdot HCl$. Вычислено, %: N 4,41; Cl 11,18.

2-Гидрокси-2-(α -хлорэтил)-3-этокси-2,3,5,6-тетрагидрооксатин-1,4 (Ша). Получают аналогично, выдерживанием смеси 3 г (15,3 ммоль) хлоркетона Ia и 1,24 г (15,3 ммоль) меркаптоэтанола в абсолютном метаноле при комнатной температуре 5 ч. Выход 2,8 г (80%). ИК спектр (в вазелиновом масле): 3490 см^{-1} (ОН). Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 1,12 (3H, т, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,45 (3H, д, CH_3CH); 2,81 (2H, м, SCH_2); 3,47 (2H, м, OCH_2); 4,00 (2H, м, SCH_2); 4,41 (1H, с, ОН); 5,61 м. д. (1H, уш. с, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- D_6): 17,45 (кв, CH_3CHCl); 20,52 (кв, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 23,17 (т, SCH_2); 62,93 (д, CHCl); 63,94 (т, OCH_2); 66,65 (т, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 81,26 (д, OCHS); 96,90 м. д. (с, CON). Найдено, %: Cl 15,85; S 14,13. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClO}_3\text{S}$. Вычислено, %: Cl 15,67; S 14,13.

2-Гидрокси-2-хлорбензил-3-этокси-2,3,5,6-тетрагидрооксатин-1,4 (Шб). Получено по аналогичной методике. Выход 51%, $T_{\text{пл}} 123\text{--}125^\circ\text{C}$. ИК спектр (в вазелиновом масле): 3485 см^{-1} (ОН). Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 1,25 (3H, т, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 2,95 (2H, м, SCH_2); 3,51 (2H, м, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 4,52 (1H, с, CH); 5,20 (1H, с, ОН); 7,85 (3H, м, Ph); 7,47 м. д. (2H, м, Ph). Найдено, %: Cl 12,65; S 11,15. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClO}_3\text{S}$. Вычислено, %: Cl 12,31; S 11,09.

Ф. И. Гусейнов, Н. А. Юдина

Казанский государственный технологический университет, Казань 420015

Поступило в редакцию 13.05.97

ХГС. — 1997. — № 8. — С. 1143.