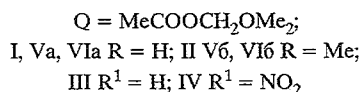
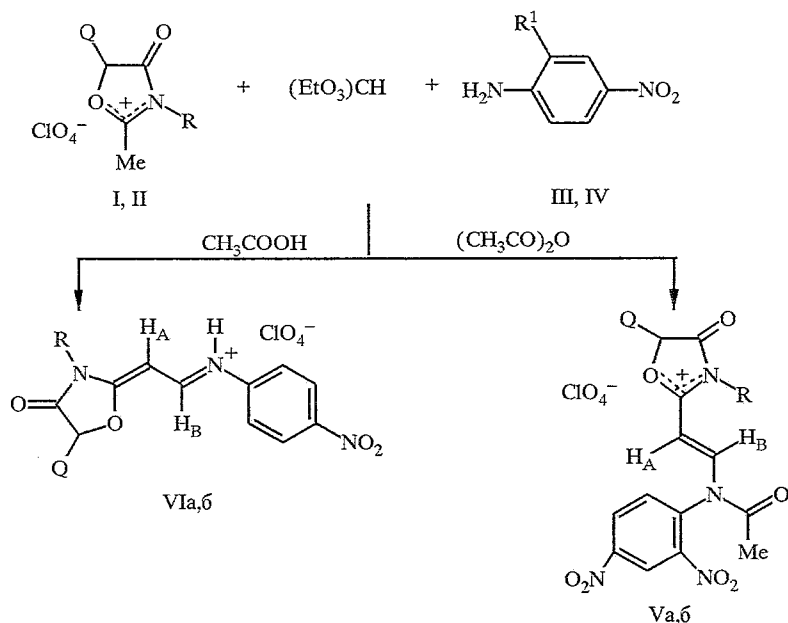


СОЛИ 2-МЕТИЛ-4(5Н)-ОКСАЗОЛОНИЯ В РЕАКЦИИ С ЭТИЛОРТОФОРМИАТОМ И АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Ранее нами описана трехкомпонентная конденсация перхлоратов 2-метил- и 2,3-диметил-5-(1,1-диметил-2-ацетоксиэтил)-4(5Н)-оксазолония I, II как активных СН-кислот с ортомуравьиным эфиром и амидами фуранкарбоновых кислот в среде уксусного ангидрида с образованием солей, содержащих енаминный фрагмент С=С—N [1]. Однако до сих пор трехкомпонентная конденсация солей 4(5Н)-оксазолония с этилортоформиатом и ароматическими аминами не изучалась (см. обзор [2]).

Нами показано, что в условиях, предложенных ранее [1], возможно получение β-виниламинопроизводных исходя из ариламинов III и IV с акцепторными заместителями. Например, 2,4-динитроанилин (IV) вначале ацилируется уксусным ангидридом, и далее в конденсацию вступает его анид, превращаясь в N-ацилзамещенные перхлораты Va,б. Продукты VIa,б на основе *n*-нитроанилина III одностадийно синтезированы в уксусной кислоте при 50...60 °С в течение 3,5...4 ч. Амины с донорными заместителями из-за более высокой основности группы NH₂ (чем в ариламинах с акцепторными заместителями) не вступают в реакцию, так как прежде протонируются хлорной кислотой и кристаллизуются в виде соответствующих перхлоратов. По данным спектров ПМР, снятых в трифтороуксусной кислоте, енамины Va,б имеют *транс*-конфигурацию, VIa,б существуют в мезомерностабилизированной *s-E*-форме, что согласуется с данными работы [3].



Перхлорат 2-{2-[(2,4-динитрофенил)ацетиламино]этинил}-5-(1,1-диметил-2-ацетоксиэтил)-4(5Н)-оксазолония (Va). Выход 64%, T_{пл} 184 °С. ИК спектр: 3080, 1790, 1740, 1575, 1530, 1510, 1230, 1100 см⁻¹. Спектр ПМР (CF₃COOH): 0,85 и 0,93 [6H, с, с, (Me)₂]; 1,81 (3H, с, COMe); 2,00 (3H, с, NCOMe); 3,71 и 3,95 (2H, д, д, ²J = 11,9 Гц, CH₂); 4,87 (1H, с, CH); 6,32 и 7,75 (2H, д, д, ³J_{AB} = 15 Гц, H_B, H_A); 6,68...7,41 м. д. (3H, м, H_{Ar}). Найдено, %: C 41,90; H 3,98; N 10,47; Cl 6,63. C₁₉H₂₁ClN₄O₁₃. Вычислено, %: C 41,55; H 3,86; N 10,21; Cl 6,46.

Соединение Vб. Выход 70...80%. Спектр ПМР (CF₃COOH): 0,80 и 0,87 [6H, с, с, (Me)₂]; 1,80 (3H, с, СОМе); 2,02 (3H, с, NСOMe); 3,14 (3H, с, N—Me); 3,68 и 3,90 (2H, д, д, ²J = 11,9 Гц, CH₂); 4,83 (1H, с, CH); 6,39 и 7,80 (2H, д, д, ³J_{AB} = 15 Гц, H_B, H_A); 6,75...7,50 м. д. (3H, м, H_{Ar}). Найдено, %: С 42,81; Н 4,30; N 10,1; Cl 6,45. C₂₀H₂₃ClN₄O₁₃. Вычислено, %: С 42,63; Н 4,12; N 9,95; Cl 6,30.

Перхлорат 2-{2-[4-нитрофенил]амино]этил}-5-(1,1-диметил-2-ацетоксиэтил)-4(5H)-оксазолония (VIa). Выход 78%, T_{пл} 228...230 °С. ИК спектр: 3240, 3090, 1775, 1730, 1665, 1600, 1560, 1540, 1230, 1210, 1120 см⁻¹. Спектр ПМР (CF₃COOH): 0,80 и 0,87 [6H, с, с, (Me)₂]; 1,78 (3H, с, СОМе); 3,81 и 3,92 (2H, д, д, ²J = 11,9 Гц, CH₂); 4,81 (1H, с, CH); 5,73 (1H, д, ³J_{AB} = 12 Гц, H_A); 8,51 (1H, д, д, ³J_{AB} = 12, ³J_{NHCH} = 16 Гц, H_B); 7,11 и 7,92 м. д. (4H, д, д, ³J = 9 Гц, H_{Ar}). Найдено, %: С 44,43; Н 4,54; N 9,52; Cl 7,90. C₁₇H₂₀ClN₃O₁₀. Вычислено, %: С 44,21; Н 4,37; N 9,10; Cl 7,68.

Соединение VIб: Выход 84%, T_{пл} 158...160 °С. ИК спектр: 3250, 3080, 1775, 1730, 1730, 1600, 1560, 1230, 1210, 1110 см⁻¹. Спектр ПМР (CF₃COOH): 0,80 и 0,90 [6H, с, с, (Me)₂]; 1,90 (3H, с, СОМе); 3,13 (3H, с, N—Me); 3,93 и 4,13 (2H, д, д, ²J = 11,9 Гц, CH₂); 5,08 (1H, с, CH); 6,03 (1H, д, ³J_{AB} = 12 Гц, H_A); 9,13 (1H, д, д, ³J_{AB} = 12, ³J_{NHCH} = 16 Гц, H_B); 7,67 и 8,47 м. д. (4H, д, д, ³J = 9 Гц, H_{Ar}). Найдено, %: С 45,60; Н 4,63; N 8,99; Cl 7,95. C₁₈H₂₂ClN₃O₁₀. Вычислено, %: С 45,44; Н 4,66; N 8,83; Cl 7,45.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косулина Т. П., Козловская И. Н., Быченко Н. В., Моренец И. П., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1995. — № 2. — С. 236.
2. Рябухин Ю. И., Фалеева Л. Н., Косулина Т. П., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1991. — № 6. — С. 723.
3. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. — М.: Мир, 1969. — Т. 1. — 467 с.

Т. П. Косулина, К. С. Пушкарева, Н. И. Быченко,
И. П. Моренец, В. Г. Кульневич

Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар 350072, Россия
e-mail: organics@kubstu.ru

Поступило в редакцию 17.02.99