

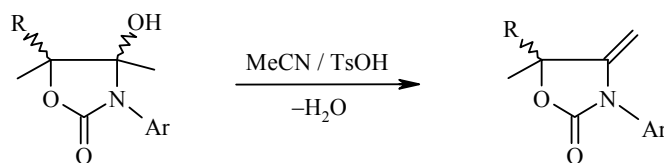
А. А. Боголюбов, Н. Б. Чернышева, В. В. Нестеров<sup>а</sup>,  
М. Ю. Антипин<sup>а</sup>, В. В. Семенов

ДЕГИДРАТАЦИЯ  
4-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛ-3-ФЕНИЛАМИНООКСАЗОЛИДИН-2-ОНОВ

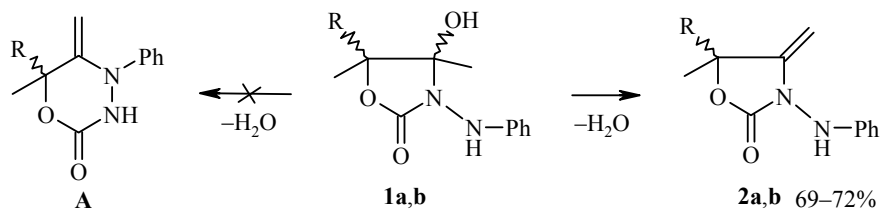
Проведена дегидратация двух 5,5-дизамещенных 4-гидрокси-4-метил-3-фениламинооксазолидин-2-онов в соответствующие 4-метилен-3-фениламинооксазолидин-2-оны; строение продуктов подтверждено РСА.

**Ключевые слова:** 4-гидрокси-4-метил-3-фениламинооксазолидин-2-оны, 4-метилен-3-фениламинооксазолидин-2-оны.

Дегидратация 5,5-дизамещенных 4-гидрокси-4-метилоксазолидин-2-онов, с арильным заместителем в положении 3 была рассмотрена нами ранее [1]. На основании анализа данных ЯМР <sup>1</sup>H, ИК и масс-спектров, строение продуктов реакции однозначно установлено и не вызывает сомнений.



В настоящем сообщении описана дегидратация оксазолидинонов **1a,b**, несущих специфический заместитель в положении 3, а именно – PhNH. Согласно данным [2], где приведено немало примеров по расширению и сужению колец родственных гетероциклических соединений в условиях кислотного катализа, можно было ожидать перегруппировки и оксазолидинонов **1**, например, в 1,3,4-оксадиазиноны **A**.



**1, 2 a R = Me, b R = Et**

Такая перегруппировка, впрочем, не наблюдается, а реакция протекает как обычно [1] и приводит к 4-метиленпроизводным **2**. На примере превращения **1a** в метиленовое производное **2a** установлено, что реакция может идти и без кислотного катализа.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов дегидратации присутствуют ожидаемые два дублета группы  $\text{C}=\text{CH}_2$ ; в ИК спектре имеется полоса поглощения этой группы, а также есть полосы поглощения  $\text{NH}$  и  $\text{C}=\text{O}$ . Поскольку на основании только ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектров трудно сделать окончательный вывод в пользу шестичленного (**A**) или пятичленного (**2**) продуктов, нами был выполнен РСА на примере вещества, полученного из оксазолидинона **1b**. Оно представляет собой пятичленный оксазолидинон **2b** (рис. 1, табл. 1 и 2). В данной молекуле пятичленный гетероцикл  $\text{O}(1)\text{--C}(2)\text{--N}(3)\text{--C}(4)\text{--C}(5)$  строго плоский (плоскость выполняется с точностью  $\pm 0.004 \text{ \AA}$ ). Двугранный угол между ним и плоскостью фенильного заместителя ( $\text{C}(11)\dots\text{C}(16)$ ) равен  $85.5^\circ$ , а торсионные углы  $\text{C}(2)\text{--N}(3)\text{--N}(10)\text{--C}(11)$  и  $\text{N}(3)\text{--N}(10)\text{--C}(11)\text{--C}(12)$ , равные соответственно  $101.6$  и  $-26.4^\circ$ , указывают на скрученность данных фрагментов молекулы друг относительно друга. В кристалле атом водорода аминогруппы участвует в образовании межмолекулярной водородной связи  $\text{N}(10)\text{--H}(10\text{N})\dots\text{O}(2)$  ( $-x; \frac{1}{2} + y; 1\frac{1}{2} - z$ ) [ $\text{N}(10)\dots\text{O}(2)$   $3.035(2)$ ,  $\text{N}(10)\text{--H}(10\text{N})$   $0.86(2)$ ,  $\text{H}(10\text{N})\dots\text{O}(2)$   $2.18(2) \text{ \AA}$ , угол  $\text{N}(10)\text{--H}(10\text{N})\dots\text{O}(2)$   $135(2)^\circ$ ]. Эти  $\text{H}$ -связи объединяют молекулы в бесконечные цепочки (рис. 2, проекция  $bc$ , штриховыми линиями показаны межмолекулярные водородные связи  $\text{N}\text{--H}\dots\text{O}$ ). Остальные геометрические параметры (длины связей и валентные углы) в исследованной молекуле имеют стандартные значения [3]. В кристалле других сокращенных межмолекулярных невалентных контактов не обнаружено.

Т а б л и ц а 1

Длины связей в оксазолидиноне **2b**

Связь	$d, \text{ \AA}$	Связь	$d, \text{ \AA}$
$\text{O}(1)\text{--C}(2)$	1.338(2)	$\text{C}(5)\text{--C}(6)$	1.636(8)
$\text{O}(1)\text{--C}(5)$	1.478(3)	$\text{C}(5)\text{--C}(6\text{A})$	1.627(10)
$\text{O}(2)\text{--C}(2)$	1.201(2)	$\text{C}(7)\text{--C}(8)$	1.462(9)
$\text{N}(3)\text{--C}(2)$	1.366(2)	$\text{C}(7\text{A})\text{--C}(8\text{A})$	1.481(10)
$\text{N}(3)\text{--N}(10)$	1.383(2)	$\text{C}(11)\text{--C}(12)$	1.383(3)
$\text{N}(3)\text{--C}(4)$	1.393(2)	$\text{C}(11)\text{--C}(16)$	1.386(3)
$\text{N}(10)\text{--C}(11)$	1.411(2)	$\text{C}(12)\text{--C}(13)$	1.387(3)
$\text{C}(4)\text{--C}(9)$	1.308(3)	$\text{C}(13)\text{--C}(14)$	1.362(4)
$\text{C}(4)\text{--C}(5)$	1.510(3)	$\text{C}(14)\text{--C}(15)$	1.367(4)
$\text{C}(5)\text{--C}(7\text{A})$	1.437(9)	$\text{C}(15)\text{--C}(16)$	1.385(3)
$\text{C}(5)\text{--C}(7)$	1.455(6)		

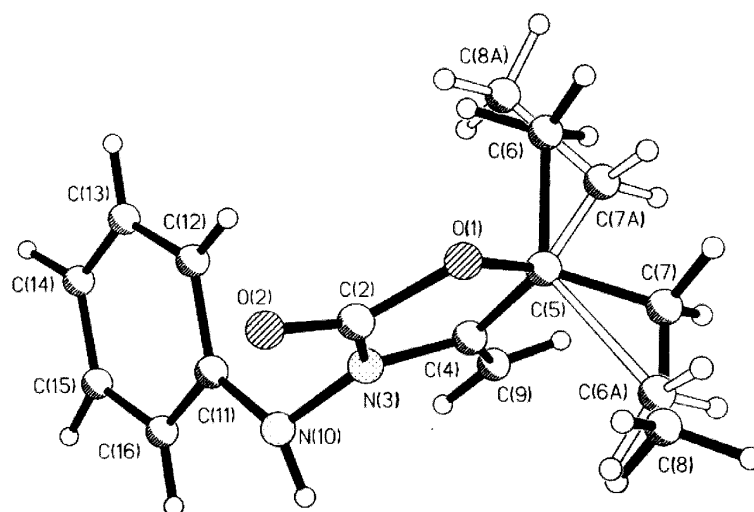


Рис. 1. Строение молекулы оксазолидинона **2b**

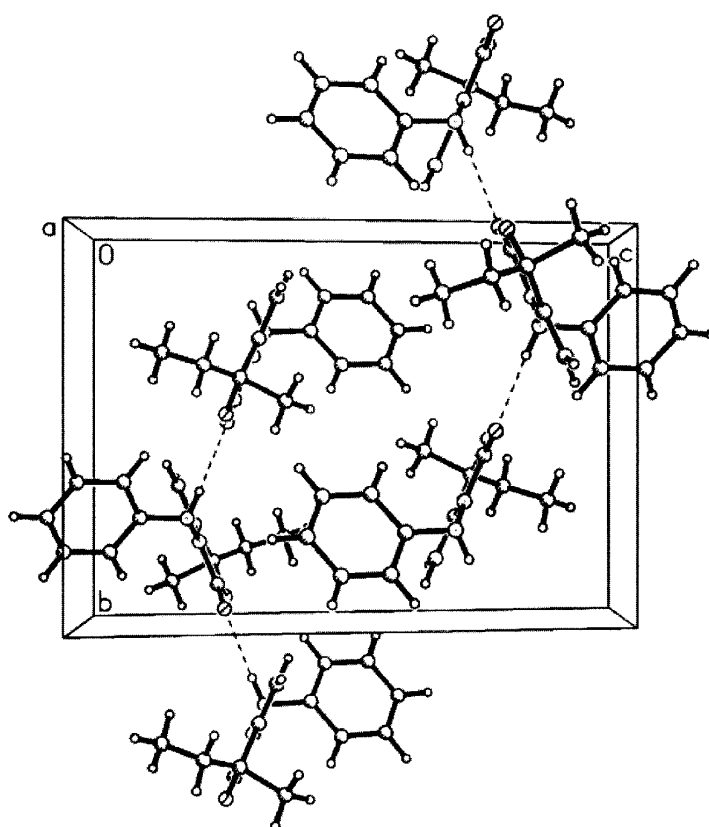


Рис. 2. Упаковка молекул в кристалле оксазолидинона **2b**

Валентные углы в оксазолидиноне **2b**

Угол	$\omega$ , град.	Угол	$\omega$ , град.
C(2)–O(1)–C(5)	110.9(2)	C(7)–C(5)–C(6)	106.8(4)
C(2)–N(3)–N(10)	122.1(14)	O(1)–C(5)–C(6)	105.0(3)
C(2)–N(3)–C(4)	113.2(2)	C(4)–C(5)–C(6)	107.7(4)
N(10)–N(3)–C(4)	124.8(2)	C(7A)–C(5)–C(6A)	105.5(7)
N(3)–N(10)–C(11)	117.2(2)	O(1)–C(5)–C(6A)	99.3(6)
O(2)–C(2)–O(1)	123.7(2)	C(4)–C(5)–C(6A)	104.2(6)
O(2)–C(2)–N(3)	127.9(2)	C(5)–C(7)–C(8)	104.2(5)
O(1)–C(2)–N(3)	108.4(2)	C(5)–C(7A)–C(8A)	91.8(8)
C(9)–C(4)–N(3)	126.0(2)	C(12)–C(11)–C(16)	119.3(2)
C(9)–C(4)–C(5)	129.5(2)	C(12)–C(11)–N(10)	122.4(2)
N(3)–C(4)–C(5)	104.6(2)	C(16)–C(11)–N(10)	118.2(2)
C(7A)–C(5)–O(1)	114.3(7)	C(11)–C(12)–C(13)	119.6(2)
C(7)–C(5)–O(1)	115.7(4)	C(14)–C(13)–C(12)	121.1(2)
C(7A)–C(5)–C(4)	126.9(6)	C(13)–C(14)–C(15)	119.4(2)
C(7)–C(5)–C(4)	117.8(4)	C(14)–C(15)–C(16)	120.8(2)
O(1)–C(5)–C(4)	102.9(2)	C(15)–C(16)–C(11)	119.8(2)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборе Bruker WM-250 (250 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт TMC. ИК спектры – на приборе Perkin–Elmer 577 (KBr). ТСХ осуществляли на пластинках Silufol UV-254, используя систему бензол–этилацетат, 4 : 1.

Оксазолидиноны **1a,b** получены нами ранее [4, 5].

Бесцветные кристаллы оксазолидинона **2b** получали из этанола медленной кристаллизацией в течение 3 дней. Кристаллы **2b** ( $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ ), моноклинные, при 25 °C:  $a = 7.678(1)$ ,  $b = 10.852(2)$ ,  $c = 15.354(3)$  Å,  $\beta = 99.41(2)^\circ$ ,  $V = 1262(1)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{выч}} = 1.222$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , пространственная группа  $P2_1/c$ . Параметры элементарной ячейки и интенсивности 3269 отражений измеряли на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/PC ( $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ , графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$ -сканирование,  $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$ ). Структуру расшифровывали прямым методом и уточняли полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. В молекуле атомы C(6), C(7), C(8) метильного и этильного заместителей разупорядочены по двум положениям с разной заселенностью (2 : 1). Атомы водорода локализовали объективно в разностном Фурье-синтезе и уточняли в изотропном приближении. Положения атомов водорода при C(6), C(7), C(8) и C(6A), C(7A), C(8A) рассчитывали геометрически и включали в уточнение по модели "наездника". Окончательные значения факторов расходимости  $wR_2 = 0.144$  по 2958 независимым отражениям ( $R_1 = 0.056$  по 2077 независимым отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ ).

Все расчеты проводили на ЭВМ IBM PC/AT-586 по программам SHELXTL PLUS и SHELXL-93 [4].

**Координаты ( $\times 10^4$ ) и изотропные (для неводородных атомов – эквивалентные) температурные параметры атомов в оксазолидиноне 2b**

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
O(1)	2970(2)	328(1)	7580(1)	66(1)
O(2)	52(2)	123(1)	7529(1)	52(1)
N(3)	1556(2)	1879(1)	8058(1)	42(1)
N(10)	126(2)	2544(2)	8246(1)	41(1)
C(2)	1376(2)	723(2)	7703(1)	43(1)
C(4)	3295(3)	2297(2)	8202(2)	59(1)
C(5)	4337(3)	1265(2)	7873(2)	92(1)
C(6)	5584(8)	652(7)	8730(6)	108(3)
C(7)	5489(6)	1572(9)	7242(5)	98(2)
C(8)	4278(10)	1911(10)	6441(4)	92(2)
C(6A)	4700(18)	1741(14)	6914(9)	124(9)
C(7A)	5990(11)	768(14)	8304(8)	125(7)
C(8A)	5215(18)	414(20)	9090(8)	92(5)
C(9)	3842(4)	3360(3)	8544(2)	87(1)
C(11)	-126(2)	2584(2)	9135(1)	38(1)
C(12)	472(3)	1662(2)	9732(1)	52(1)
C(13)	52(3)	1702(3)	10577(2)	64(1)
C(14)	-935(3)	2638(3)	10830(2)	67(1)
C(15)	-1509(3)	3559(3)	10245(2)	66(1)
C(16)	-1099(3)	3549(2)	9400(1)	51(1)
H(10N)	55(29)	3262(24)	8008(16)	60(7)
H(91)	2988(36)	3960(28)	8744(19)	87(8)
H(92)	5072(41)	3564(28)	8640(20)	98(10)
H(12)	1144(31)	1006(24)	9532(16)	67(7)
H(13)	467(37)	1020(30)	10976(21)	93(9)
H(14)	-1267(34)	2683(24)	11419(19)	81(8)
H(15)	-2219(35)	4204(26)	10396(18)	81(8)
H(16)	-1515(27)	4233(22)	8992(15)	56(6)

**5,5-Диметил-4-метилен-3-фениламинооксазолидин-2-он (2a).** К 0.236 г (1 ммоль) оксазолидинона **1a** в 10 мл ацетонитрила прибавляют 6.54 г молекулярных сит (4 Å) и 5–10 мг моногидрата *n*-толуолсульфокислоты, кипятят с обратным холодильником 8.5 ч (контроль по ТСХ). Отделяют сита, промывая ацетонитрилом 3 × 10 мл с кипячением по 15 мин, раствор и смывы объединяют, растворитель удаляют в вакууме, остаток высушивают, получают 0.190 г (87%) чуть желтоватых кристаллов. При необходимости (контроль по ТСХ) вещество перекристаллизовывают из 0.74 мл смеси бензол–ацетонитрил, 70 : 4, получают 0.150 г (69%) белых кристаллов. Т. пл. 159–161 °С.  $R_f$  0.61. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1665, 1745, 3310. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.64 (6H, с, 5,5- $\text{CH}_3$ ); [4.11 (1H, д,  $J = 2.6$ ); 4.40 (1H, д,  $J = 2.6$ )] (C=CH<sub>2</sub>); 6.12 (1H, с, NH); 6.75 (2H, д,  $J = 8.5$ , 2',6'-H(Ph)); 6.98 (1H, к, 4'-H(Ph)); 7.22–7.31 (2H, м, 3',5'-H(Ph)). Найдено, %: C 66.16; H 6.46; N 12.82. C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 66.06; H 6.42; N 12.84.

**5-Метил-4-метилен-3-фениламино-5-этилоксазолидин-2-он (2b).** Кипятят 11.30 г

(45.2 ммоль) оксазолидинона **1b**, 45 мл бензола и 2 мл ацетонитрила с насадкой Дина–Старка 3.5 ч. Выпавшие 7.85 г (75%) чуть желтоватых кристаллов, перекристаллизовывают из 25 мл бензола плюс 2–3 капли ацетонитрила и получают 6.15 г белоснежных кристаллов. Маточные растворы объединяют, кипятят с активированным углем, упаривают и дополнительно получают 1.34 г чуть кремоватого, но чистого, по данным ТСХ, вещества. Общий выход продукта 7.58 г (72%). Т. пл. 124–126 °С.  $R_f$  0.60. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1655, 1780, 3280. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.02 (3H, т,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.62 (3H, с, 5- $\text{CH}_3$ ); 1.70–2.00 (2H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); [4.08 (1H, д,  $J = 1.5$ ), 4.45 (1H, д,  $J = 1.5$ )] ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ); 6.12 (1H, с, NH); 6.78 (2H, д,  $J = 8.5$ , 2',6'-H(Ph)); 6.95 (1H, к, 4'-H(Ph)); 7.22–7.31 (2H, м, 3',5'-H(Ph)). Найдено, %: С 67.26; Н 6.95; N 12.05.  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 67.24; Н 6.90; N 12.07.

*Рентгеноструктурные исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, гранты №№ 97-03-33783, 96-15-97367, 96-07-89187.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Б. Чернышева, А. А. Боголюбов, В. В. Семенов, *ХГС*, 241 (1999).
2. О. П. Швайка, В. Н. Артёмов, *Успехи химии*, **41**, 1789 (1972).
3. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, No. 12, S. 1 (1987).
4. Н. Б. Чернышева, А. А. Боголюбов, В. В. Семенов, *ХГС*, 1303 (2004).
5. [www.chemical-block.com](http://www.chemical-block.com)
6. G. M. Sheldrick, *SHELXTL Version 5, Software Reference Manual*, Siemens Industrial Automation, Madison, WI, 1994.

*Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991  
e-mail: vs@sacr.ioc.ac.ru*

*Поступило в редакцию 23.01.2002*

<sup>a</sup>*Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,  
119991 Москва 119991  
e-mail: mishan@xray.ineos.ac.ru*