

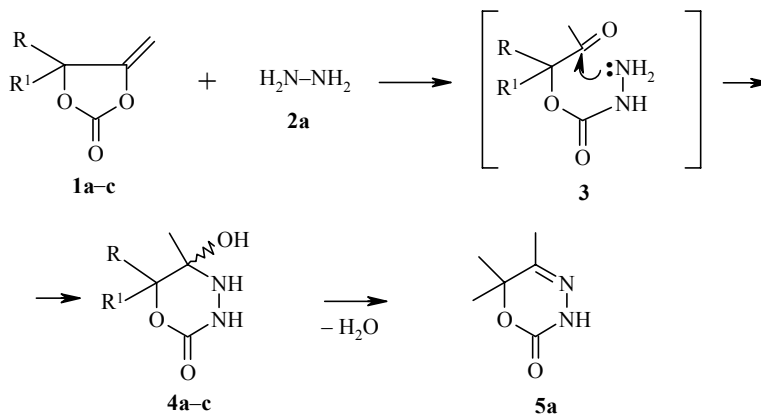
Н. Б. Чернышева, А. А. Боголюбов, В. В. Семенов

РЕАКЦИЯ 4-МЕТИЛЕН-1,3-ДИОКСОЛАН-2-ОНОВ
С ГИДРАЗИНАМИ

Показано, что строение продуктов реакции 4-метилена-1,3-диоксолан-2-онов с гидразинами зависит от строения исходного гидразина: из гидразингидрата получаются производные 1,2,3-оксадиазин-2-она, из моноарилгидразинов – 3-ариламинооксазолидин-2-оны, из алифатических моноалкилгидразинов – смеси веществ указанных систем.

Ключевые слова: 3-амино-4-гидроксиоксазолидин-2-оны, гидразины, 5-гидрокси-1,3,4-оксадиазин-2-оны, 4-метилена-1,3-диоксолан-2-оны.

Реакция легкодоступных диоксоланонов **1**, получаемых из третичных пропаргиловых спиртов и CO₂, с гидразинами **2** мало исследована [1–3]. В патенте [1] продуктам взаимодействия была приписана линейная структура промежуточных карбаматов **3**, которые, безусловно, получают на первом этапе реакции, но затем, по нашему мнению, претерпевают циклизацию в оксадиазиноны **4** или оксазолидиноны **6**. Авторами статьи [2] из диоксоланона **1a** и гидразингидрата **2a** был синтезирован оксадиазинон **4a**, его циклическое строение было подтверждено данными спектроскопии ЯМР ¹H и ИК. Вещество – как таковое – не было выделено. Там же сообщалось, что оксадиазинон **4a** может термически дегидратироваться в оксадиазинон **5a**. (Авторы [2] считали соединения **5** новыми, но эти вещества уже были известны [4].) В работе [3] мы показали, что N,N-диметилгидразин (НДМГ) реагирует с диоксоланоном **1b** как первичный амин*, приводя к соответствующему 3-диметиламинооксазолидин-2-ону.



1-4 a R = R¹ = Me; **b** R + R¹ = (CH₂)₅; **c** R = Me, R¹ = Me₂C=CHCH₂CH₂

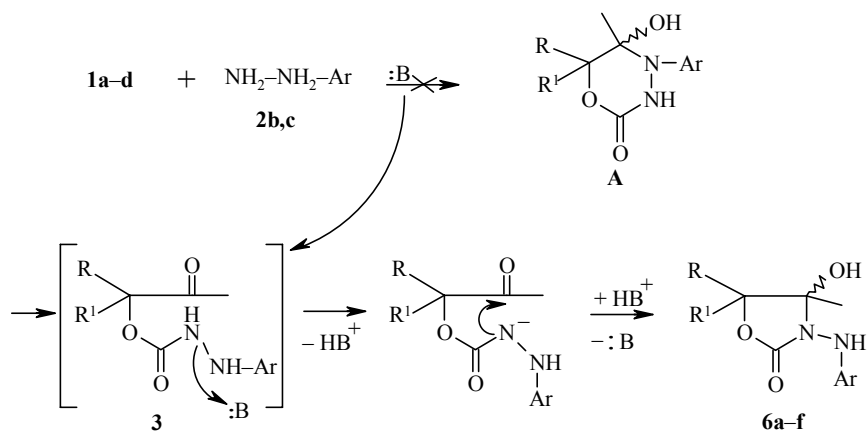
* Реакция с аминами была рассмотрена нами раньше [5].

В ходе настоящего исследования мы провели реакцию гидразингидрата **2a** с диоксоланонами **1a-c**, при этом получили 1,3,5-оксадиазин-2-оны **4a-c**. Оксадиазинон **4a** был нами выделен в кристаллическом виде с выходом 66% (т. пл. 88–90 °С). Другие его константы (см. табл. 1, 2) соответствуют данным работы [2]. Аналогичные результаты получены и для новых оксадиазинонов **4b-c**.

В ИК спектрах оксадиазинонов **4a-c** присутствуют колебания групп OH и NH при 3220–3340 и C=O при 1710–1760 см⁻¹. В масс-спектрах имеется пик M⁺.

При переходе **4**→**5** в спектре ЯМР ¹H исчезают характерные синглеты групп 5-OH и 5-Me (4.20–5.83 и 1.25–1.34 м. д. соответственно), вдвое уменьшается интенсивность пика NH (3.92–4.12 м. д.) и появляется синглет группы 5-Me при связи C=N кольца (~1.9 м. д.).

В отличие от гидразингидрата **2a**, из ароматических гидразинов **2b,c** и диоксоланонов **1a-d** получают не шестичленные оксадиазиноны **A**, а пятичленные оксазолидиноны **6a-f**; выбор в пользу структуры **6** был сделан на основании данных РСА на примере соединения **6a** [6, 7]. В спектрах ЯМР ¹H веществ **6a-f** присутствуют сигналы следующих характерных групп: 4-OH – 6.16–6.39 (1H, с или уш. с); 4-Me – 1.26–1.41 (3H, с или 2с); 3-NHAr – 7.42–7.67 м. д. (1H, с). В ИК спектре наблюдаются полосы колебаний групп NH и OH при 3305–3390 и C=O 1730–1765 см⁻¹. В масс-спектрах имеется пик M⁺.



1 d R = Me, R¹ = Et; **2 b** Ar = Ph, c Ar = 4-MePh; **6 a** R = R¹ = Me, Ar = Ph; **b** R+R¹ = (CH₂)₅, Ar = Ph; **c** R = Me, R¹ = Et, Ar = Ph, **d** R = Me, R¹ = Et, Ar = 4-MePh, **e** R = R¹ = Me, Ar = 4-MePh, **f** R = Me, R¹ = Me₂C=CHCH₂CH₂, Ar = Ph

Такое изменение направления реакции мы объясняем тем, что группа α-NH в арилгидразах связана с ароматическим кольцом, поэтому она не только менее основна, но также и более пространственно затруднена, чем β-NH₂, вследствие чего атака на карбонильную группу диоксоланона **1** осуществляется группой β-NH₂.

Характеристики оксадиазинонов 4, 5 и оксазолидинонов 6*

Соединение	Т. пл.**, °C	R_f (система)	ИК спектр, ν , см ⁻¹	Масс-спектр, m/z (I , %)	Выход, %
4a	88–90 (92–95 [1])	0,4 (Б)	1760 (CO) 3220, 3320 (NH, OH)*** 1730 (CO)	160 (M ⁺ 28.0), 142 (58.2), 117 (24.8), 101 (21.7), 99 (30.7), 85 (60.7), 84 (100.0)	66 (91 [1])
4b	108–110 (64–65 [1])	0,82 (Б)	3340 (NH, OH)	200 (M ⁺ 7.0), 198 (8.0), 182 (13.0), 149 (6.0), 126 (10.5), 125 (100.0), 112 (30.7), 108 (12.5), 99 (24.3), 96 (14.7), 91 (16.7)	81 (89 [1])
4c	74–81	0,66 (Б)	1710, 1740 (CO) 3340 (NH, OH)	(M ⁺ отсутствует), 211 (3.3), 129 (67.9), 109 (17.6), 98 (11.8), 96 (15.6), 92 (41.6)	68**
5b	108–110	0,7 (B, 2 раза)	1705 (C=N)	232 (M ⁺ 19.1), 200 (4.0), 191 (25.7), 150 (16.1), 133 (30.8), 128 (35.5), 105 (13.7), 91 (100.0)	27
5c	108–110	0,43 (B, 2 раза)	1675 (C=N) 3385 (OH)** ⁵	186 (M ⁺ 39.5), 169 (9.0), 156 (31.8), 155 (42.2), 143 (69.6), 111 (59.6), 97 (32.5)	36
6a	134–136 (177–183 [1])	0,5 (Г)	1733 (CO) 3340 (NH, OH)	236 (M ⁺ 55.3), 218 (7.9), 174 (9.7), 153 (95.9), 150 (16.4), 135 (33.4), 134 (100.0), 108 (66.6), 107 (82.9), 93 (56.4), 92 (83.5)	67 (96 [1])
6b	182–184	0,58 (Д)	1730, 1750 (CO) 3330, 3340 (NH, OH)	276 (M ⁺ 7.2), 259 (5.5), 258 (0.2), 214 (4.9), 215 (11.3), 153 (10.3), 151 (100.0), 134 (43.6), 126 (52.7), 108 (43.9), 107 (14.2), 106 (12.7), 93 (21.9), 92 (40.6)	57
6c	92–94	0,55 (Г)	1740 (CO) 3380 (NH, OH)***	250 (M ⁺ 14.5), 232 (10.4), 188 (5.9), 173 (11.0), 151 (100.0), 134 (60.0), 107 (28.4), 93 (24.3), 92 (30.6)	73
6d	127–129	0,6 (Г)	1740 (CO) 3390 (NH, OH)***	264 (M ⁺ 2.9), 246 (8.3), 202 (4.1), 187 (9.5), 166 (69.6), 147 (74.0), 106 (100.0), 91 (73.0)	37
6e	135–138	0,51 (Г)	1735, 1755 (CO) 3350 (NH, OH)	250 (M ⁺ 13.0), 232 (11.5), 188 (9.3), 187 (8.5), 166 (68.6), 147 (100.0), 121 (47.4), 106 (84.7), 91 (64.2)	34
6f	115–117	0,66 (Д)	1765 (CO) 3310, 3370 (NH, OH)	304 (M ⁺ 2.1), 242 (0.5), 174 (15.3), 152 (47.3), 136 (11.2), 135 (32.2), 161 (11.0), 108 (35.7), 107 (17.4), 106 (14.5), 105 (13.9), 95 (14.6), 93 (40.7)	75
6g	101–104	0,24 (B, 2 раза)	1735 (CO) 3305, 3360 (NH, OH)	250 (M ⁺ 5.0), 206 (0.2), 166 (16.2), 148 (19.0), 146 (12.4), 128 (13.5), 127 (10.4), 122 (21.0), 112 (12.2), 107 (20.2), 106 (80.3), 105 (32.0), 104 (20.3), 97 (14.5), 91 (100.0)	48

* Соединения 4с, 6с, d, f – элимеры.

** В запаянном капилляре.

*** Спектр снят на приборе UR-20.

*⁴ Без дополнительной очистки.*⁵ Гидроксильная группа β-гидроксиэтильного заместителя.

Таблица 2

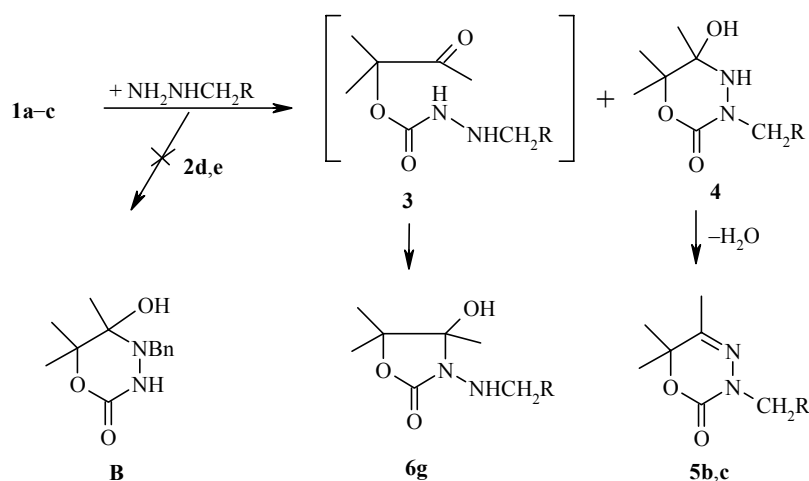
Спектры ЯМР ¹H соединений 4, 5, 6

Соединение	Химические сдвиги протонов δ, м. д. (КССВ, J, Гц)*						NMR ²
	4/5-OH** (1H, c)	NH	4/5-CH ₃ ** (3H, c)	R	R ¹		
4a	4.20, 4.30 (2c)	3.92 (2H, c)	1.34	[1.45 (3H, c), 1.42 (3H, c)] две CH ₃		-	
4b	5.23	4.08 (1H, c), 4.12 (1H, c)	1.28	[1.10-1.80 (9H, м), 1.90-2.00 (1H, м)] (CH ₂) ₅		-	
4c	5.83	4.11 (2H, c)	1.25, 1.29 (2c)	1.33, 1.49 (3H, 2c, CH ₃)	[1.47-1.76 (2H, м), 1.90-2.20 (2H, м)] CH ₂ CH ₂ , 5.05-5.17 (1H, м, CH=C(CH ₃) ₂), [1.60 (3H, c), 1.66 (3H, c)] CH=C(CH ₃) ₂	-	
5a	-	-	1.97	1.42 (6H, c, две CH ₃)		4.79 (2H, c, PhCH ₂); 7.22-7.40 (5H, м, 2'-6'-H _{Ph})	
5b	-	-	1.98	1.42 (6H, c, две CH ₃)		3.58 (2H, кв, CH ₂ CH ₂ OH); 3.55 (2H, т, CH ₂ CH ₂ OH), 4.60 (1H, т, CH ₂ CH ₂ OH)	
6a	6.22	7.64 (1H, c)	1.41	[1.30 (3H, c), 1.38 (3H, c)] две CH ₃		6.15-7.00 (3H, м); 7.05-7.22 (2H, м, 2'-6'-H _{Ph})	
6b	6.16	7.53 (1H, c)	1.26	[1.46-1.76 (8H, м), 1.77-1.80 (1H, м), 1.89-2.11 (1H, м)] (CH ₂) ₅		6.84 (1H, д, J = 7.1, 2'-, 6'-H _{Ph}), 7.14 (2H, т, 3'-, 5'-H _{Ph}), 6.75 (1H, т, 4'-H _{Ph})	
6c	6.26 (уш. c)	7.63 (1H, c)	1.40	1.31 (3H, c, CH ₃)	1.60-1.95 (2H, м, CH ₂ CH ₃), 0.94 (3H, т, CH ₃ CH ₃)	[6.15-7.0 (3H, м); 7.05-7.22 (2H, м)] 2'-6'-H _{Ph}	
6d	6.22	7.42 (1H, c)	1.37, 1.40 (2c)	1.30, 1.32 (3H, 2c, CH ₃)	1.52-1.94 (2H, м, CH ₂ CH ₃), 0.93-1.08 (3H, м, CH ₃ CH ₃)	[6.72 (2H, д, J = 8.5), 6.98 (2H, д, J = 8.5)] 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H _{Ph}); 2.20 (3H, c, 4'-CH ₃ (Ph))	
6e	6.25	7.50 (1H, c)	1.40	[1.30 (3H, c), 1.38 (3H, c)] две CH ₃		[6.72 (2H, д, J = 8.5); 6.98 (2H, д, J = 8.5)] 2'-, 3'-, 5'-, 6'-H _{Ph}); 2.18 (3H, c, 4'-CH ₃ (Ph))	
6f	6.39	7.67 (1H, c)	1.45	1.35 (3H, c, CH ₃)	1.55-1.89 (2H, м), 2.00-2.21 (2H, м), CH ₂ CH ₂ , 5.17 (1H, т, CH=C(CH ₃) ₂); [1.63 (3H, c), 1.67 (3H, c)] CH=C(CH ₃) ₂	6.85 (1H, д, J = 8.63, 2'-, 6'-H _{Ph}), 7.16 (2H, т, 3'-, 5'-H _{Ph}); 6.75 (1H, т, 4'-H _{Ph})	
6g	4.93	5.79 (1H, c)	1.26	[0.94 (3H, c), 1.14 (3H, c)] две CH ₃		[3.98 (1H, д, J = 1.0); 4.02 (1H, д, J = 1.0)] PhCH ₂ ; 7.20- 7.40 (5H, м, 2'-, 6'-H _{Ph})	

* Спектры ЯМР ¹H снимали в CDCl₃ (соединения **4a**) и DMSO-d₆ (остальных соединений).** Положение 4 у оксазолидинов **6** и положение 5 у оксадиазинонов **4, 5**.

Образование оксазолидинона **6** вместо оксадиазинона **A** можно объяснить, приняв во внимание, что в промежуточном соединении **3** в группе CONH протон более кислый, чем протон в NHA_g, поэтому он легче отрывается основанием :**B** (другой молекулой арилгидразина или специально добавленным основанием); получающийся таким образом анион атакует далее карбонильную группу Me-C=O. В пользу предложенной схемы говорит то, что выходы продуктов **6** и скорость реакции увеличиваются в присутствии NEt₃, который является более сильным основанием. В случае гидразингидрата **2a** группу Me-C=O атакует пространственно не затрудненная первичная группа NH₂, более нуклеофильная по сравнению с группой NHA_g из арилгидразина.

В случае алкилзамещенных гидразинов группа α-NH, связанная с электронодонорным заместителем, с одной стороны, более основна, чем группа β-NH₂, с другой стороны, более пространственно затруднена, поэтому атака на карбонильный центр диоксоланона **1** происходит любой аминогруппой. Бензилгидразин **2d** при реакции с диоксоланонам **1a** дает смесь продуктов **5b** и **6g***. Этанолгидразин **2e** также дает сложную смесь веществ, из которой удалось выделить оксадиазинон **5c**. Пятичленный продукт **6g** образуется вместо шестичленного **B**, видимо, из-за пространственных затруднений при атаке PhCH₂NH по кетонной карбонильной группе в соответствующем линейном промежуточном оксоуретане **3**.



2d, 5b, 6g R = Ph; **2e, 5c** R = CH₂OH

* По данным ТСХ, в реакционной смеси также присутствуют несколько минорных компонентов, но выделить их нам не удалось.

Дегидратированный продукт, циклический гидразон, **5b** образуется из соответствующего 5-гидроксиоксадиазинона **4**, но последний не был выделен. Вопрос о строении соединения **6g** уточнен методом РСА [6, 7]. В спектре ЯМР ^1H оксазолидинона **6g** сигналы групп 4-ОН (4.93, 1H, c) и 3-NHCH₂Ph (5.79 м. д., 1H, c) сдвинуты в более слабое поле по сравнению с сигналами аналогичных групп оксазолидинонов **6a–f**. В ИК спектре **6g** присутствуют ожидаемые полосы поглощения C=O и NH, в масс-спектре есть пик M⁺. На ТСХ соединения **4c** и **6f**, имеющие два асимметрических центра, проявляются, как правило, в виде двух пятен, принадлежащих двум эписомам. У обоих соединений **5b** и **5c** в спектрах ЯМР ^1H отсутствуют пики NH и OH; у соединения **5c** есть гидроксильная группа в заместителе 3-CH₂CH₂OH (триплет при 4.6 м. д.). У оксадиазинонов **5b** и **5c** группа 5-Me имеет химический сдвиг 1.97–1.98 м. д., так как она находится при связи C=N. В их ИК спектрах группа C=N имеет полосу поглощения при 1675–1705 см⁻¹, колебания NH отсутствуют (в случае **5c** гидроксильная группа заместителя 3-CH₂CH₂OH проявляется при 3385 см⁻¹). Строение соединения **5c** подтверждено также данными спектра ЯМР ^{13}C (DMCO-d₆), δ , м. д.: 17.43 (к, CH₃-6,6); 23.39 (к, CH₃-5); 52.30 (т, H₂- α); 59.37 (т, CH₂- β); 79.12 (с, C-6); 149.61 (с, C-5); 152.98 (с, C-2).

Таким образом, установлено, что строение и состав продуктов реакции диоксоланонов **1** с гидразинами зависят от строения гидразина.

Как оказалось, вещества **4c** и **6f** в кислой среде вступают в чрезвычайно интересную реакцию внутримолекулярного амидоалкилирования, приводящую в обоих случаях к производным одной и той же новой трициклической системы – 4,4,6a,6b-тетраметилгексагидро-3H-1-окса-2a,3-диаза-циклопента[cd]пентален-2-онам [8]. Этому вопросу будет посвящена одна из наших следующих публикаций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе Bruker WM-250 (250 МГц), с TMS в качестве эталона, ИК спектры – на приборе Perkin–Elmer (прессовка KBr или тонкая пленка), масс-спектры – на приборе MS-30 фирмы Kratos, с прямым вводом образца в источник, энергия 70 эВ, температура ионизационной камеры 250 °С. ТСХ осуществляли на пластинках Silufol UV-254 в следующих системах: бензол–этилацетат, 2:1 (А), ацетонитрил–бензол, 2:1 (Б), бензол–этилацетат, 4:1 (В), бензол–этилацетат, 1:1 (Г), бензол–ацетонитрил, 2:1 (Д). Для хроматографического разделения использовали флеш-хроматографию на сухой колонке [10] (Silufol 5/40, в качестве элюента применяли смесь бензол–этилацетат в градиенте).

Диоксоланоны **1a–d** получали согласно методике [9].

Общая методика взаимодействия гидразинов 2 с диоксоланонами 1. Раствор 10–40 ммоль соответствующего гидразина в CH₂Cl₂ (или чистый гидразин) при перемешивании прибавляют к раствору соответствующего диоксоланона **1** в CH₂Cl₂ или в смеси эфир–гексан, 10:3 (10–40 ммоль вещества на 5–30 мл растворителя). При этом иногда наблюдается разогрев, поэтому смесь охлаждают. Смесь выдерживают указанное в конкретной методике время при комнатной температуре. Упаривают растворитель и выдерживают остаток указанное в методике время при 60 °С. Далее следует специфическая очистка, рассматриваемая в каждой конкретной методике.

2,3,4,5,6-Н-5-Гидрокси-5,6,6-триметил-1,3,4-оксадиазин-2-он (4a). При охлаждении прибавляют 1.20 г (24 ммоль) гидразингидрата **2a** к 3.07 г (24 ммоль) диоксоланона **1a** в 10 мл CH₂Cl₂ в течение 10 мин, выдерживают смесь 48 ч при комнатной температуре и 20 ч при 60 °С. Кристаллы промывают бензолом 3 × 2 мл. Получают 2.15 г **4a** в виде белых кристаллов.

2,3,4,5,6-Н-5-Гидрокси-5-метил-6,6-пентаметилен-1,3,4-оксадиазин-2-он (4b). При охлаждении прибавляют 0.97 г (30.3 ммоль) гидразингидрата **2a** к 5.88 г (30 ммоль) диоксоланона **1b** в 10 мл CH_2Cl_2 , смесь выдерживают 48 ч при комнатной температуре. Упаривают растворитель, приливают 10 мл гексана, остаток кристаллизуют при растирании. Кристаллы промывают гексаном 5×5 мл. Получают 5.55 г белых кристаллов.

2,3,4,5,6-Н-5-Гидрокси-5,6-диметил-6-(4-метил-3-пентенил)-1,3,4-оксадиазин-2-он (4c). При охлаждении прибавляют 1.14 г (30.3 ммоль) гидразингидрата **2a** к 5.85 г (30 ммоль) диоксоланона **1c** в 5 мл CH_2Cl_2 , выдерживают смесь 48 ч при комнатной температуре и 20 ч при 60 °С. Полученную массу растворяют в 5 мл CH_2Cl_2 , прибавляют к раствору 3 мл гексана, растирают на охлаждающей бане, кристаллы промывают 3×4 мл гексана, фильтруют, получают 2.63 г вещества. Смывы объединяют с маточником и упаривают до 10 мл. С ними поступают, как с исходным раствором, и выделяют дополнительно 1.23 г вещества. Новый маточник еще раз подвергают той же процедуре и получают 0.76 г продукта. Все кристаллы объединяют и перекристаллизовывают из 4 мл бензола с 15 мл гексана, растирая выпадающий продукт на охлаждающей бане; получают 4.62 г белых кристаллов. (Если продукт не достаточно чистый (ТСХ контроль), его перекристаллизовывают из 19 мл смеси гексан–бензол, 15:4; из 4.62 г технического продукта было получено 4.31 г чистого вещества.)

2,3,6-Н-3-Бензил-5,5,6-триметил-1,3,4-оксадиазин-2-он (5b), 3-бензиламино-4-гидрокси-4,5,5-триметил-оксазолидин-2-он (6g). Растворяют 3.17 г (20 ммоль) гидрохлорида гидразина **2d** в 10 мл воды, прибавляют 0.8 г (20 ммоль) твердого NaOH, перемешивают до растворения, прибавляют 2.56 г (20 ммоль) диоксоланона **1a** – смесь мутнеет, нагревается и расслаивается, выпадает белый осадок; смесь оставляют при комнатной температуре на 48 ч. Отделяют кристаллы, промывают их водой, получают 3.85 г кристаллов (по данным спектров ЯМР ^1H смесь соединений **5b** и **6g** в соотношении $\approx 1:1$). Перекристаллизовывают дважды из 12 и 8 мл бензола соответственно; получают 2.18 г белых кристаллов **6g**. Маточник упаривают, 1.67 г остатка хроматографируют; получают 1.25 г белых кристаллов **5b** и 0.2 г **6g** дополнительно (всего **6g** выделяют 2.38 г). Суммарный выход **5b** и **6g** 75%.

2,3,6-Н-3-(2-Гидроксиэтил)-5,5,6-триметил-1,3,4-оксадиазин-2-он (5c). Аналогично **4a** (без охлаждения) из 2.28 г (30 ммоль) гидразина **2e** и 4.10 г (32 ммоль) диоксоланона **1a** в 10 мл CH_2Cl_2 за 20 ч при комнатной температуре получают 2 г продукта в виде белых кристаллов. Согласно ТСХ маточник содержит не менее 5 минорных продуктов, которые не выделяют.

4-Гидрокси-4,5,5-триметил-3-фениламинооксазолидин-2-он (6a). Аналогично **4a** (без охлаждения) из 1.62 г (15 ммоль) гидразина **2b** и 1.92 г (15 ммоль) диоксоланона **1a** в 10 мл CH_2Cl_2 за 48 ч при комнатной температуре и (после упаривания) 6 ч при 60 °С получают 2.38 г продукта в виде белых кристаллов.

4-Гидрокси-4-метил-5-пентаметилен-3-фениламинооксазолидин-2-он (6b). Из 3.27 г (30.3 ммоль) гидразина **2b** и 5.88 г (30 ммоль) диоксоланона **1b** в 10 мл CH_2Cl_2 за 24 ч при комнатной температуре (согласно общей методике без охлаждения вначале и без выдержки при 60 °С после упаривания) получают массу, от которой отделяют кристаллы; их промывают 4×10 мл смеси гексан–бензол, 3:2, и 3×15 мл смеси гексан–бензол, 4:1; получают 5.21 г продукта в виде слегка желтеющих на воздухе кристаллов.

4-Гидрокси-4,5-диметил-3-фениламино-5-этилоксазолидин-2-он (6c). Аналогично **4a** (без охлаждения) из 1.12 г (11 ммоль) гидразина **2b** и 1.42 г (10 ммоль) диоксоланона **1d** в 15 мл CH_2Cl_2 в присутствии 2–3 капель NEt_3 за 48 ч при комнатной температуре и (после упаривания) 2 ч при 60 °С получают 1.83 г продукта в виде белых кристаллов.

4-Гидрокси-4,5-диметил-3-(4-метилфенил)амино-5-этилоксазолидин-2-он (6d). Аналогично **4a** (без охлаждения) из 4.88 г (40 ммоль) гидразина **2c** и 5.68 г (40 ммоль) диоксоланона **1d** в 30 мл CH_2Cl_2 за 26 ч при комнатной температуре и (после упаривания) 9 ч при 60 °С получают 3.89 г продукта в виде белых кристаллов.

4-Гидрокси-3-(4-метилфенил)амино-4,5,5-триметил-оксазолидин-2-он (6e). Аналогично **4a** (без охлаждения) из 4.88 г (40 ммоль) гидразина **2c** и 5.12 г (40 ммоль) диоксоланона **1a** в 30 мл CH_2Cl_2 за 16 ч при комнатной температуре и (после упаривания) 9 ч при 60 °С получают 3.93 г продукта в виде белых кристаллов.

4-Гидрокси-4,5-диметил-5-(4-метил-3-пентенил)-3-фениламинооксазолидин-2-он (6f). Из 3.35 г (31 ммоль) гидразина **2b** и 5.85 г (30 ммоль) диоксоланона **1c** в 13 мл смеси гексан–эфир, 12:1, за 144 ч при комнатной температуре (согласно общей методике без

охлаждения вначале и без выдержки при 60 °С в конце) получают массу, от которой отделяют кристаллы, их промывают 2 × 6 мл смеси гексан–эфир. Масса продукта 2.07 г. Смывы и маточник объединяют, добавляют 3–4 капли NEt₃ и оставляют на 1 сут. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают как ранее; дополнительно получают 4.77 г. Суммарно получено 6.84 г продукта в виде слегка коричневатых кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. Dimroth, E. Schefczik, H. Pasedach, Ger. Pat. 1130803; *Chem. Abstr.*, **60**, 7932 (1964).
2. J.-M. Joumier, R. Grainger, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Synlett*, No. 6, 423 (1993).
3. Н. Б. Чернышева, А. А. Боголюбов, В. В. Муравьев, В. В. Елкин, В. В. Семенов, *ХГС*, 1409 (2000).
4. M. Rosenblum, V. Nayak, S. K. DasGupta, A. Longroy, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3874 (1963).
5. Н. Б. Чернышева, А. А. Боголюбов, В. В. Семенов, *ХГС*, 241 (1999).
6. В. В. Нестеров, М. Ю. Антипин, Н. Б. Чернышева, А. А. Боголюбов, В. В. Семенов, *Тез. II Национальной кристаллохимической конференции*, Черноголовка, 2000, 59.
7. А. А. Боголюбов, Н. Б. Чернышева, В. В. Нестеров, М. Ю. Антипин, В. В. Семенов, *ХГС*, 1220 (2003).
8. А. А. Боголюбов, Н. Б. Чернышева, В. В. Семенов, *Тез. 1-й Всероссийской конф. по химии гетероциклов памяти А. Н. Коста*, Суздаль, 2000, 99.
9. P. Dimroth, H. Pasedach, Ger. Pat. 1098953; *Chem. Abstr.*, **56**, 2453 (1962).
10. Дж. Шарп, И. Госни, А. Роули, *Практикум по органической химии*, Мир, Москва, 1993, 188.

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 117913
e-mail: vs@iacr.ioc.ac.ru*

Поступило в редакцию 19.01.2001