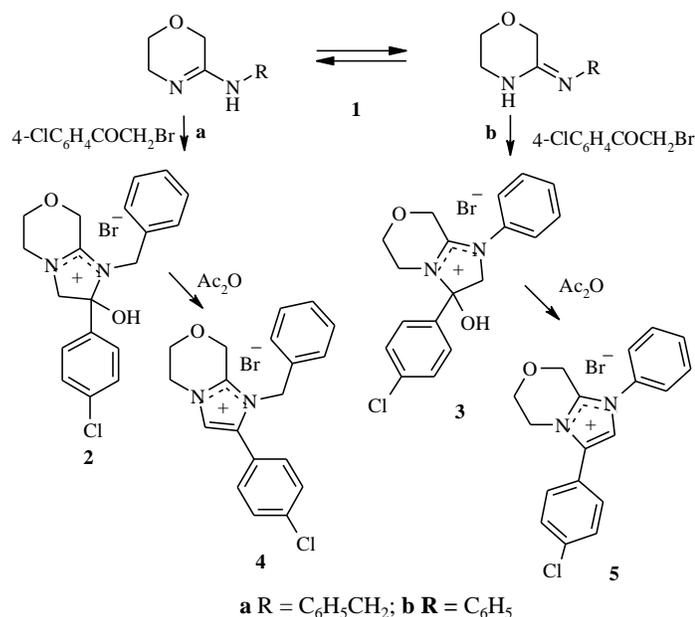


РЕАКЦИИ 3-АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ 5,6-ДИГИДРО-2Н-1,4-ОКСАЗИНОВ С α -ГАЛОГЕНКЕТОНАМИ

Ключевые слова: 3-аминозамещенные-5,6-дигидро-2Н-1,4-оксазины; α -галогенкетонаты; кольцевой и экзоциклический атомы азота, дегидратация.

Нами обнаружено, что 3-аминозамещенные-5,6-дигидро-2Н-1,4-оксазины, в зависимости от природы заместителя, реагируют с α -галогенкетонами как по кольцевому, так и по экзоциклическому атомам азота. Такое поведение 3-аминозамещенных-1,4-оксазинов можно объяснить, очевидно, существованием их в амино- (**1a**) или иминной (**1b**) таутомерной форме подобно 1,4-тиазинам [1–3]. Так, 3-бензиламино-5,6-дигидро-2Н-1,4-оксазин образует производные по кольцевому атому азота (**2**), тогда как 3-фенилиминоморфолин – по экзоциклическому атому азота (**3**).



Продукты конденсации **2** и **3** являются устойчивыми соединениями. При кипячении этих солей в уксусном ангидриде происходит дегидратация, что подтверждается данными ИК и ЯМР ¹H спектров полученных бромидов имидазооксазиния **4** и **5**. Однозначное направление алкилирования доказано рентгеноструктурным анализом (см. рис. 1 и 2, подробнее данные РСА будут опубликованы отдельно).

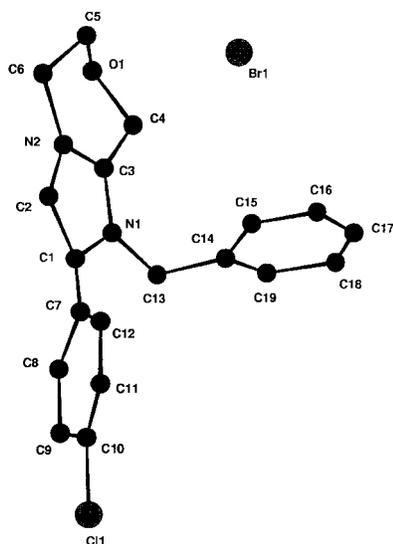


Рис. 1. Молекулярная структура соединения 4

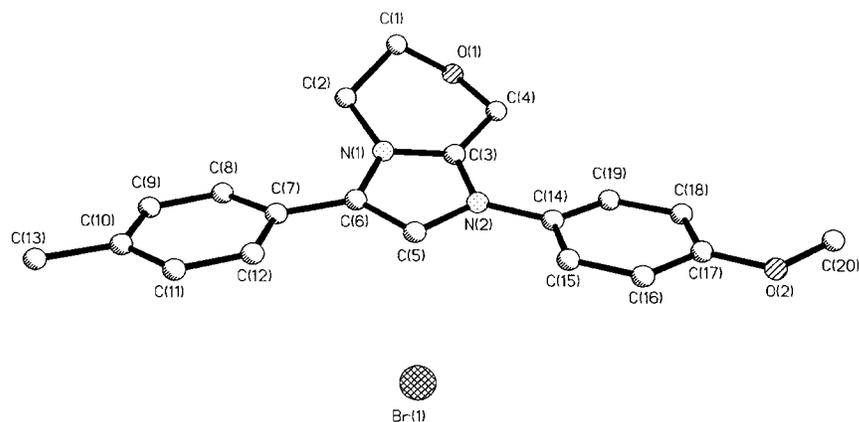


Рис. 2. Молекулярная структура соединения 5

Бромид 3-гидрокси-3-(4-хлорфенил)-1-фенил-2,5,6,8-тетрагидро-3H-имидазо[2,1-с]-[1,4]оксазиния (3). К раствору 2.34 г (0.01 моль) 4-хлорфенилбромид в 30 мл этилацетата добавляют 1.76 г (0.01 моль) морфолинимина **1b** и кипятят до начала выпадения осадка (1–2 ч), после чего смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают эфиром и кристаллизуют из EtOH. Выход 78%. Т. пл. 142 °С. Спектр ИК, ν , см^{-1} (таблетки KBr): 1620, 3060–3075. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (400 МГц, $\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$): 3.05–4.00 (4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.53 (2H, с, OCH_2); 4.81–4.91 (2H, к, CH_2N); 7.55–7.82 (9H, м, аром.); 8.36 (1H, с, OH). Найдено, %: N 6.58. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ClN}_2\text{O}_2\cdot\text{Br}$. Вычислено, %: N 6.84.

Бромид 1-бензил-2-гидрокси-2-(4-хлорфенил)-2,5,6,8-тетрагидро-3H-имидазо[2,1-с]-[1,4]оксазиния (2). Получен аналогично. Выход 68%. Т. пл. 229 °С. Спектр ИК, ν , см^{-1} (таблетки KBr): 1620, 3050–3068. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (400 МГц, $\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$): 4.34–4.38 (2H, д, CH_2Ar); 3.52–4.11 (4H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.13–4.29 (2H, к, OCH_2); 4.55–4.75 (2H, к, CH_2N); 7.11–7.72 (9H, м, аром.); 8.10 (1H, с, OH). Найдено, %: N 6.88. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ClN}_2\text{O}_2\cdot\text{Br}$. Вычислено, %: N 6.61.

Бромид 3-(4-хлорфенил)-1-фенил-5,6-дигидро-8H-имидазо[2,1-с][1,4]оксазиния (5). К 4.10 г (0.01 моль) бромида **3** добавляют 30 мл уксусного ангидрида и кипятят 5 ч, после чего As_2O упаривают в вакууме, маслянистый остаток промывают ацетоном, фильтруют и кристаллизуют из пропанола-2. Выход 65%. Т. пл. 146 °С. Спектр ИК, ν , см^{-1} (таблетки KBr): 1620. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (400 МГц, $\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$): 4.17, 4.36 (4H, т. т, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 5.15 (2H, с, OCH_2); 7.67–7.80 (9H, м, аром.); 8.42 (1H, с, CHN). Найдено, %: N 7.32. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClN}_2\text{O}\cdot\text{Br}$. Вычислено, %: N 7.15.

Бромид 1-бензил-2-(4-хлорфенил)-5,6-дигидро-8H-имидазо [2,1-с][1,4]оксазиния (4). Получен аналогично. Выход 60%. Т. пл. 218 °С. Спектр ИК, ν , см^{-1} (таблетки KBr): 1630. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (400 МГц, $\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$): 5.46 (2H, с, CH_2Ar); 4.24, 4.37 (4H, т. т, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 5.18 (2H, с, OCH_2); 7.10–7.58 (9H, м, аром.); 8.23 (1H, с, CHN). Найдено, %: N 6.54. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClN}_2\text{O}\cdot\text{Br}$. Вычислено, %: N 6.90.

1. G. Argey, A. Kalman, B. Ribar, D. Petrovic, *Izv. Jugosl. Cent. Kristalogr.*, **2**, 133 (1976).
2. А. М. Демченко, *Докл. НАН Украины*, **4**, 144, (2000).
3. V. P. Arya, C. L. Kaul, R. S. Grewal, J. David, P. K. Talwalker, S. J. Shenoy, *Indian J. Chem.*, **15B**, 720 (1977).

Н. А. Шгиль, А. М. Демченко^а, А. П. Андрушко, А. Н. Красовский

*Черниговский государственный
технологический университет,
Чернигов 14027, Украина
e-mail: demch@cn.relc.com*

Поступило в редакцию 13.02.2001

^а*Черниговский государственный
педагогический университет
им. Т. Г. Шевченко,
Чернигов 14013, Украина
e-mail: demch@cn.ukrpack.net*

ХГС. – 2001. – № 8. – С. 1142