

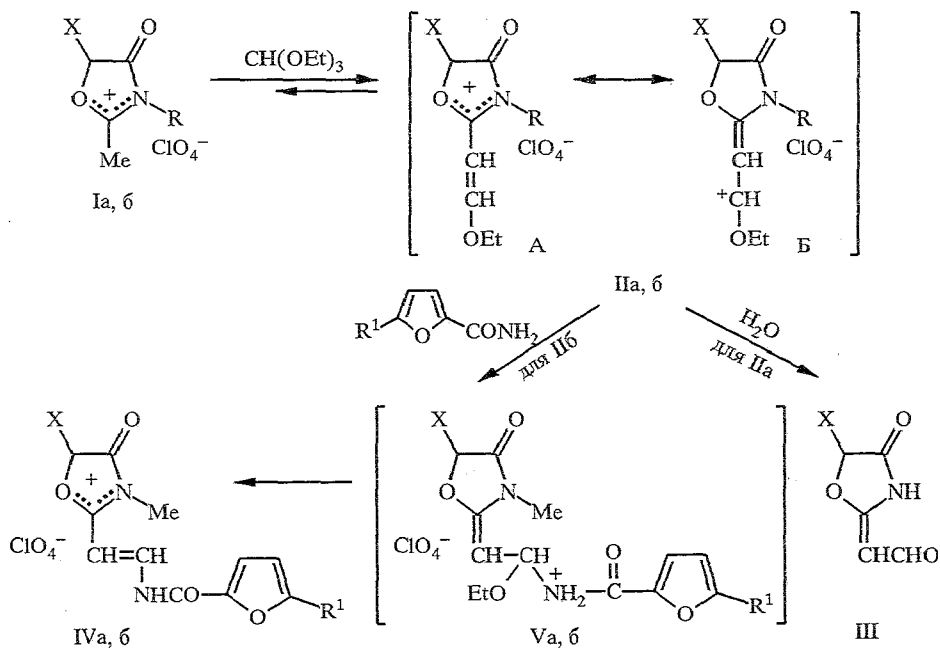
Т. П. Косулина, И. Н. Козловская, Н. В. Быченко,
И. П. Моренец, В. Г. Кульневич

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПЕРХЛОРАТОВ 4(5Н)-ОКСАЗОЛОНИЯ

В результате конденсации 2,3-диметилзамещенных солей 4(5Н)-оксазолония с этилортоформиатом и амидами 5-замещенных 2-фуранкарбоновых кислот получены соответствующие производные по метильной группе в положении 2 — формилметилзамещенный 4-оксазолидинон и 2-фуроиламиноэтилзамещенные перхлораты 4(5Н)-оксазолония.

Ранее нами была изучена активность α -метиленового звена у мезоуглеродного атома фрагмента $O=C^+=N$ 2-метилзамещенных солей 4(5Н)-оксазолония с карбонилсодержащими соединениями [1].

В развитие этой работы осуществлена конденсация солей 4(5Н)-оксазолония (Ia,б) с этилортоформиатом. При этом из соли Ia получен ярко-желтый трудно кристаллизующийся маслообразный продукт предполагаемой структуры (IIa), гидролиз которого приводит к альдегиду (III).



I—V X = CM_2CH_2OCOMe ; I, II a R = H, б R = Me; IV, V a R¹ = Me, б R¹ = Br

Предпочтительность образования альдегида III, а не продуктов раскрытия цикла [2] объясняется, по-видимому, тем, что в β -этоксивинил-4(5Н)-оксазолониевой соли IIa, в отличие от 2-метилзамещенной соли Ia, возможен перенос электрофильного центра со второго углеродного атома цикла на β -углеродный атом при двойной связи (резонансная структура Б).

В результате трехкомпонентной конденсации 2,3-диметилзамещенной соли Ib с этилортоформиатом и амидами 5-метил- или 5-бром-2-фуранкарбоновой кислоты образуются продукты (IVa,б), содержащие енаминный фрагмент $C=C-NH$ [3], что также свидетельствует в пользу указанного

переноса электрофильного центра и протекания процесса через промежуточные соли IIб (форма Б) и далее Va,б.

Строение впервые синтезированных соединений III и IVa,б подтверждают данные элементного анализа, ПМР и ИК спектров (см. экспериментальную часть). По данным ПМР, соединения IVa,б имеют *транс*-конфигурацию ($^3J_{\text{CH}=\text{CH}} = 15,0$ Гц).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Spесoгd для суспензий в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе Tesla BS-467 (60 МГц), внутренний стандарт ГМДС. УФ спектр получен на приборе Spесoгd UV-vis.

Для соединений III, IVa,б данные элементного анализа на С, Н, Hal и N соответствуют вычисленным.

Перхлораты Ia,б получены по методике работы [2].

2-Формилметилиден-5-(1,1-диметил-2-ацетоксиэтил)-4-оксазолидинон (III, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_5$). Смесь 3,12 г (10 ммоль) перхлората Ia, 6 мл (10 ммоль) этилортоформиата, 4 мл уксусного ангидрида и 5 мл нитрометана выдерживают 2,5...3 ч при комнатной температуре в реакционной массе. Затем прибавляют 30 мл эфира, образовавшееся масло отделяют и обрабатывают водой. Выделившийся осадок продукта желтого цвета экстрагируют эфиром. После удаления эфира остаток кристаллизуют из гептана, получают 1,5 г (62%) альдегида III. $T_{\text{пл}} 87...88$ °С. ИК спектр: 1780, 1740, 1680, 1610, 1580, 1480, 1420, 1260, 1200, 1160, 1100, 1020, 960 см^{-1} .

Перхлорат 2-[2-(5-метил-2-фууроиламино)этилен-1]-3-метил-5-(1,1-диметил-2-ацетоксиэтил)-4(5H)-оксазолинон (IVa, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Cl}$). К смеси 3,28 г (10 ммоль) перхлората Ib, 1,25 г (10 ммоль) амида 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты и 1,66 мл (10 ммоль) триэтилортоформиата прибавляют 1,1 мл (12 ммоль) уксусного ангидрида. Реакционную массу выдерживают при комнатной температуре 30...40 мин и далее разбавляют эфиром. Выпавшие желтые кристаллы отфильтровывают и получают 3,51 г (76%) соединения IVa. $T_{\text{пл}} 173...174$ °С. ИК спектр: 3260, 3120, 1790, 1700, 1570...1610, 1550, 1230, 1100, 800 см^{-1} . УФ спектр (в ледяной уксусной кислоте), λ_{max} (lg ϵ): 357 нм (4,56). Спектр ПМР (CF_3COOD): 0,85, 0,92 (6H, с. с, 2CH₃); 1,82 (3H, с, CH₃); 2,06 (3H, с, 5-CH₃); 3,10 (3H, с, N—CH₃); 3,73 и 3,95 (2H, кв, CH₂); 4,92 (1H, с, CH); 6,92 (1H, с, NH); 6,30 и 8,73 (2H, д. д, CH=CH); 6,07 (1H, д, 4-H); 7,35 м. д. (1H, д, 3-H).

Перхлорат 2-[2-(5-бром-2-фууроиламино)этилен-1]-3-метил-5-(1,1-диметил-2-ацетоксиэтил)-4(5H)-оксазолинон (IVб, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{ClBr}$). Получают из перхлората Ib и амида 5-бромфуран-2-карбоновой кислоты аналогично соединению IVa. Выход 4,2 г (80%). $T_{\text{пл}} 171...172$ °С. ИК спектр: 3280, 3130, 1770, 1720, 1590, 1560...1530, 1250, 1100, 800 см^{-1} . Спектр ПМР (CF_3COOD): 0,87 и 0,92 (6H, с. с, 2CH₃); 1,85 (3H, с, CH₃); 3,10 (3H, с, N—CH₃); 3,90 и 3,72 (2H, д. д, CH₂); 4,92 (1H, с, CH); 6,86 (1H, с, NH); 6,15 и 10,5 (2H, д. д, CH=CH); 6,25 (1H, д, 4-H); 7,22 м. д. (1H, д, 3-H).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кульневич В. Г., Косулина Т. П., Любке Ф. У., Зеликман З. И. // ХГС. — 1980. — № 1. — С. 30.
2. Любке Ф. У., Косулина Т. П., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1981. — № 7. — С. 894.
3. Межеричкий В. В., Олехнович Е. П., Лукьянов С. М., Дорофеев Г. Н. // Ортоэферы в органическом синтезе. — Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1976. — С. 161.