

Исключение составляет натрий, для которого зависимость P от T для $U_{\min}$ наилучшим образом описывается уравнением (4).

Сопоставление полученных значений давлений, при которых достигается $U_{\min}$ системы (для фиксированных температур) для ряда элементов позволяет проследить наличие зависимости между P и номером элемента (N) в Периодической системе элементов. В этом случае с увеличением номера элемента наблюдается закономерное изменение величин давлений: в периоде первоначально имеет место плавный рост P (приблизительно до середины периода), затем — его постепенное уменьшение; в подгруппах происходит либо монотонное уменьшение давления (например, в 1A, 2B, 3A, 4B) или же увеличение (например, в IVA, VB, VIB, VIIB). Эти зависимости $P = \psi(N)$ для $T = \text{const}$ хорошо описываются аналитическими формулами типа (3) и (4).

Используя полученные результаты, можно прогнозировать характер изменения внутренней энергии однокомпонентных твердофазных систем, образованных одним элементом, в диапазоне 10—300 К и 0—1,5÷2 ГПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бриджмен П. В. Физика высоких давлений.— М., 1935.
2. Макаренко Н. Н. и др.— ЖЭТФ, 1975, т. 69, № 5, с. 1723.
3. Айнбиндер В. К. Свойства полимеров при высоких давлениях.— М., 1973.
4. Bridgman P. W. The Thermodynamics of Electrical Phenomena In Metals and a Condensed Collection of Thermodynamics Formulas.— N. Y. 1961.
5. Handbook of Physical Constants ed. by F. Birch, Publ. The Geological Society of American Memorial, 1966.
6. Най Дж. Физические свойства кристаллов.— М., 1967.
7. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел.— М., 1974.
8. Попова С. В., Бендилиани Н. А. Высокие давления.— М., 1974.

Поступила в редакцию
01.06.80.

НИИ ФХП

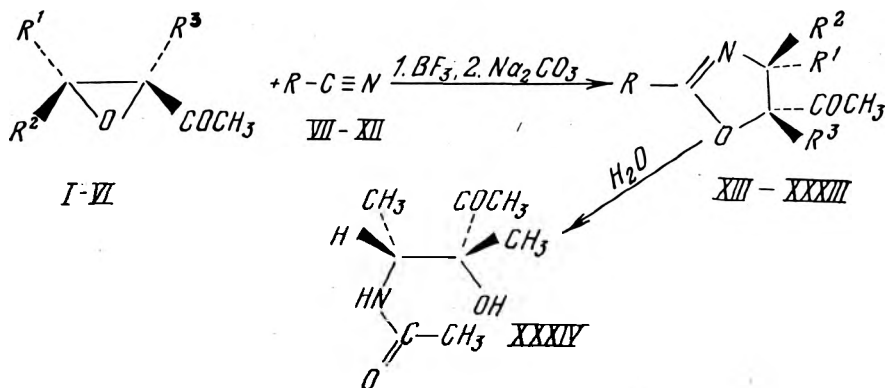
УДК 547.78

О. Н. БУБЕЛЬ, И. Г. ТИЩЕНКО, Ю. Л. ПТАШНИКОВ

СИНТЕЗ И СТЕРЕОХИМИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АЦИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ

Ранее [1] нами было показано, что 2-ацетил-, 2-метил-2-ацетил-, и 3,3-диметил-2-ацетилоксираны (I—III) реагирует с ацетонитрилом в присутствии эквимольного количества трехфтористого бора, образуя 2-алкил-5-ацетил-2-оксазолины. При этом установлено, что раскрытие эпоксидного цикла протекает у β -углеродного атома.

В настоящей работе исследовано влияние типа радикала в нитрилах (длина, разветвление, характер) на особенности протекания реакций нитрилов с ацилоксиранами, а также изучена стереохимия образующихся 5-ацил-2-оксазолинов.



2-Алкил-5-ацетил-2-оксазолины (XVIII—XVI)

Номер соединения	$t_{\text{кип}}$ (мм), °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Вычислено, %			Формула брутто	Найдено, %			Выход, %
				С	Н	Н		С	Н	Н	
XIII	62—64 (12)	1,4498	1,0146	59,6	7,8	9,9	$C_7H_{11}O_2N$	59,7	7,7	9,5	56
XIV	70—72 (12)	1,4502	1,0032	61,9	8,9	9,0	$C_8H_{13}O_2N$	62,0	8,8	8,8	58
XV	76—78 (12)	1,4464	0,9882	61,9	8,9	9,0	$C_9H_{13}O_2N$	61,6	8,9	8,5	60
XVI	78—79 (12)	1,4432	0,9864	63,9	8,9	8,3	$C_9H_{15}O_2N$	63,5	8,9	8,1	62
XVII	66—67 (10)	1,4486	1,0162	59,6	7,8	9,9	$C_7H_{11}O_2N$	60,0	7,8	8,7	68
XVIII	71—73 (10)	1,4452	1,0124	61,9	8,9	9,0	$C_8H_{13}O_2N$	62,0	9,2	8,6	62
XIX	75—76 (10)	1,4457	0,9987	63,9	8,9	8,3	$C_9H_{15}O_2N$	63,5	9,0	8,1	62
XX	75—76 (10)	1,4402	0,9762	63,9	8,9	8,3	$C_9H_{15}O_2N$	63,5	9,0	7,9	61
XXI	79—81 (10)	1,4400	0,9784	65,6	9,3	7,7	$C_{10}H_{17}O_2N$	65,5	9,2	7,2	67
XXII	67—68 (10)	1,4468	1,0126	61,9	8,9	9,0	$C_8H_{13}O_2N$	61,0	8,5	8,6	62
XXIII	77—78 (10)	1,4412	0,9982	63,9	8,9	8,3	$C_9H_{15}O_2N$	63,9	9,0	8,1	68
XXIV	92—96 (0,1)	1,5210	0,9987	70,9	6,4	6,9	$C_{12}H_{13}O_2N$	71,2	6,8	6,4	65
XXV	75—76 (10)	1,4478	1,0117	63,9	8,8	8,3	$C_9H_{15}O_2N$	63,5	8,8	7,9	53
XXVI	97—88 (10)	1,4471	0,9873	65,7	9,2	7,6	$C_{10}H_{17}O_2N$	65,6	9,0	7,9	52
XXVII	100—101 (0,1)	1,5216	0,9787	71,9	6,9	6,4	$C_{13}H_{15}O_2N$	71,5	6,6	6,0	64
XXVIII	68—69 (10)	1,4476	1,0142	61,9	8,9	9,0	$C_8H_{13}O_2N$	61,0	8,8	8,7	58
XXIX	75—76 (10)	1,4462	1,0139	63,9	8,8	8,3	$C_9H_{15}O_2N$	63,4	8,8	8,0	52
XXX	83—84 (10)	1,4476	0,9946	65,7	9,2	7,6	$C_{10}H_{17}O_2N$	65,8	9,0	6,9	57
XXXI	79—81 (10)	1,4427	0,9801	65,7	9,2	7,6	$C_{10}H_{17}O_2N$	65,9	8,9	6,9	65
XXXII	77—78 (10)	1,4392	0,9629	67,0	9,6	7,1	$C_{11}H_{19}O_2N$	67,0	9,2	6,8	65
XXXIII	98—100 (0,1)	1,5180	0,9869	71,9	6,9	6,4	$C_{13}H_{15}O_2N$	72,0	6,4	6,0	69

I, XIII—XVI $R^1=R^2=R^3=H$; IV, XVII—XXI $R^2=R^3=H$, $R^1=CH_3$, II, XXII—XXIV $R^1=R^2=H$, $R^3=CH_3$; III, XXV—XXVII $R^1=R^2=CH_3$, $R^3=H$; V, XXVIII—XXXIII $R^2=R^3=CH_3$, $R^1=H$; XVII, XXVIII $R=CH_3$; XIII, XXII, XXV, XVIII, XXIX $R=C_2H_5$; XVI, XXI, XXXII $R=\text{трет-}C_4H_9$, XXIV, XXVII, XXXIII $R=Rn$; XIV, XIX, XXIII, XXVI, XXX $R=C_3H_7$; XV, XX, XXXI $R=\text{изо-}C_3H_7$.

Эти исследования проведены на примерах реакций оксиранов (I—III), а также транс-3-метил-2-ацетил-, транс-2,3-диметил-2-ацетил-, и транс-3-метил-2-бензонилоксиранов (IV—VI) с ацето-, пропио-, бутиро-, изобутиро-, третбутил-, бензонитрилами (VII—XII) в присутствии газобразного трехфтористого бора.

В результате проведенного исследования установлено, что во всех случаях образуются замещенные 2-алкил(фенил)-5-ацетил-2-оксазолины (табл. 1), в ИК спектрах которых наблюдаются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний $C=N$ 1670—1685 cm^{-1} и $C=O$ 1718—1725 cm^{-1} , а также колебания $C-O-C$ фрагмента 1200—1240 cm^{-1} .

Таблица 2

Данные по эффекту Оверхаузера
2-оксазолинов (XVII, XXVIII, XXXIII)

Соединения	Группа протонов		Эффект Оверхау- зера, %
	облучае- мая	наблю- даемая	
2, 4-Диметил-5-ацетил-2-оксазолин	R^1	R^3	3
2, 4, 5-Триметил-5-ацетил-2-оксазолин	R^3	R^2	26
2,4-Диметил-5-бензонил-2-оксазолин	R^1	R^3	2

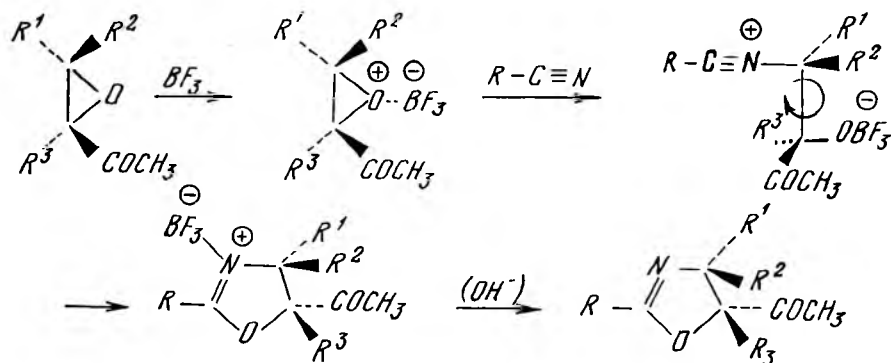
В ПМР спектрах всех соединений, полученных взаимодействием оксиранов (I, II, IV—VII) с нитрилами (VII—XII), сигналы протонов в положении 4 цикла подвергаются дополнительному расщеплению через двойную $C=N$ связь $J=1,5$ Гц. Такое расщепление наблюдается у сигналов протонов алкильного заместителя в положении 2, что является подтверждением раскрытия для всех случаев ацетилоксиранов со стороны β -углеродного атома. Строение 2,4,5-триметил-5-ацетил-2-оксазолина было также подтверждено гидролизом его в соответствующий амид (XXXIV), в спектре ПМР которого наблюдается дублет метильной группы (0,86 м. д. $J=7$ Гц), синглет метила у третичного гидроксила — 1,25 м. д., синглеты двух ацетильных групп (1,96; 2,20 м. д.), дублет квартеров метинного протона с центром (4,32 м. д., $J_1=7$ Гц; $J_2=10$ Гц), взаимодействующего с протонами CH_3 и $H-CO$ групп, сигнал третичного гидроксила проявляется при 4,2 м. д., а сигнал амидного протона в виде уширенного дублета ($J=10$ Гц) при 6,06 м. д. Данный характер мультиплетности показывает, что амидная группа находится у β -углеродного атома по отношению к ацетильной группе. Для установления конфигурации полученных оксазолинов проведены эксперименты по эффекту Оверхаузера (табл. 2).

При облучении резонансной частотой 5— CH_3 группы оксазолина (XXVIII) наблюдается увеличение интенсивности сигнала 4H протона на 26 %, что свидетельствует об их цисоидном расположении и, следовательно, оксазолины (XXVIII—XXXII) имеют цис-конфигурацию. Облучение же резонансной частотой 4— CH_3 группы оксазолинов (XVII, XXXIII) не приводит к увеличению интенсивности сигнала 5—H протона, что возможно при их транс-расположении, и, следовательно, оксазолины (XVII—XXI, XXXIII) имеют также цис-конфигурацию. Кроме того, для соединений, полученных из транс-3-метил-2-ацетил- и 3-метил-2-бензонилоксиранов со всеми нитрилами, константа спин-спинового взаимодействия 4H с 5H равна 10 Гц, что характерно для цис-замещенных оксазолинов [2].

Спектры ПМР 2-Алкил-5-ацетил-2-оксазолинов

Номер соедине- ния	R	R ²	R ³	R	COCH ₃
XIII	3,62 м (14; 6,7; 1,5)	3,62 м (14; 6,7; 1,5)	4,38 к (6,7)	2,12т (7,4; 1,5), 1,12т (7,2)	2,12с
XIV	3,62 м (14; 6,5; 1,5)	3,62 м (14; 6,7; 1,5)	4,38 к (6,5)	1,96т (7,2; 1,5), 1,24м, 0,98т (7,2)	2,12с
XV	3,62 м (14; 6,7; 1,5)	3,62 м (14; 6,7; 1,5)	4,38 к (6,5)	1,18д (7), 1,23д (7), 2,58 (7; 1,5)	2,14с
XVI	3,62 м (14; 6,5; 1,5)	3,62 м (14; 6,5; 1,5)	4,38 к (6,5)	1,36с	2,12с
XVII	1,14 д (7)	3,84 м (7; 10; 1,5)	4,42 д (10)	2,06д (1,5)	2,12с
XVIII	1,14 д (7)	3,84 м (7; 10; 1,5)	4,42 д (10)	1,18т (7,4), 2,21т (7,4; 1,5)	2,12с
XIX	1,14 д (7)	3,84 м (7; 10; 1,5)	4,42 д (10)	2,28т (7,4; 1,5), 1,20м, 0,98т (7,4)	2,13с
XX	1,14 д (7)	3,84 м (7; 10; 1,5)	4,42 д (10)	2,58 (7; 175), 1,23д (7), 1,16д (7)	2,12с
XXI	1,14 д (7)	3,84 (7; 10)	4,42 д (10)	1,32с	2,14с
XXII	2,54 дк (7; 1,5)	2,59к (7; 1,5)	1,36с	2,08т (7,2; 1,5), 1,10т (7,2)	2,12с
XXIII	2,42 дк (7; 1,5)	2,55 к (7; 1,5)	1,34с	1,98т (7,2; 1,5), 1,24м, 0,94т (7,2)	2,12с
XXIV	3,7 д (8)	4,1 д (8)	1,52с	7,3—8,2	2,14с
XXV	1,05 с	1,36 с	4,31с	1,18т (7,4), 2,31к (7,4)	2,12с
XXVI	1,05 с	1,36 с	4,31с	2,28т (7,5) 1,68к (7,5), 0,95т (7,5)	2,12с
XXVII	1,08 с	1,46 с	4,31с	7,3—7,9	2,13с
XXVIII	1,02 д (7,1)	3,84 дк (7,1; 1,5)	1,38с	2,04д (1,5)	2,12с
XXIX	1,02 д (7,4)	3,84 дк (7,1; 1,1)	1,37с	1,18т (7,4), 2,21т (7,4; 1,1)	2,15с
XXX	1,02 д (7,4)	3,85 дк (7,4; 1,2)	1,37с	2,28т (7,9; 1,2), 1,20м, 0,96т (7,9)	2,15с
XXXI	1,04 д (7,4)	3,36 дк (7,4; 1,2)	1,38с	1,16д (7), 1,23д (7), 2,58 (7; 1,2)	2,14с
XXXII	1,02 д (7,2)	3,84 д (7,2)	1,36с	1,32с	2,15
XXXIII	1,08 д (7,4)	3,90 д (7,4)	1,46с	7,2—8,2м	2,16

Таким образом, реакция алкилцианатов с ацилоксиранами протекает стереоспецифично и имеет, предположительно, следующий механизм, аналогичный предложенному ранее для карбонильных соединений [3]:



Экспериментальная часть

ИК спектры 0,1 М растворов веществ с CCl_4 сняты на спектрофотометры ИР-75. Спектры ПМР получены на спектрометре «Tesla BS-467» для 10 %-ных растворов с CCl_4 , внутренний стандарт ГМДС. Эксперимент по ядерному эффекту Оверхаузера выполнен на спектрометре «Tesla BS-467». Подготовка образцов и измерение проводилось по известной [1] методике. Ход реакции и индивидуальность полученных соединений контролировали методом ГЖХ. Анализ осуществляли на хроматографе ЛХМ-8-МД-1 с колонкой длиной 2 м, заполненной твердым носителем «Chezasorb AW-HMDS», содержащим 5 % жидкой фазы ХЕ-60, газ-носитель — гелий. Исходные оксираны (I—VI) получены окислением соответствующих непредельных кетонов щелочной перекисью водорода [4,5].

2-Алкил-5-ацетил-2-оксазолины. Через раствор 0,12 моль алкилцианата в 100 мл хлористого метилена пропускают при перемешивании 0,1 моль трехфтористого бора, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале $0 \div 5^\circ\text{C}$, после чего добавляют по каплям в течение 1 ч 0,1 моль оксирана. Затем добавляют 1 моль бикарбоната натрия и 20 мл воды; экстрагируют диэтиловым эфиром 3×100 мл. Эфирные вытяжки сушат безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя продукт перегоняли при пониженном давлении с колонкой Вигре высотой 30 см. Свойства полученных соединений приведены в табл. 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Пташников Ю. Л.—Докл. АН БССР, 1980, т. 24, № 12, с. 1096.
2. Бубель О. Н., Тищенко И. Г., Гринкевич О. А., Абрамов А. Ф.—ХГС, 1980, № 4, с. 819.
3. Яндовский В. В., Темникова Т. Н.—ЖорХ, 1969, т. 4, с. 1758.
4. House H., Ro R.—J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 2453.
5. Тищенко И. Г., Станишевский Л. С.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1967, № 3, с. 132.

Поступила в редакцию
30.11.81.

Кафедра органической химии