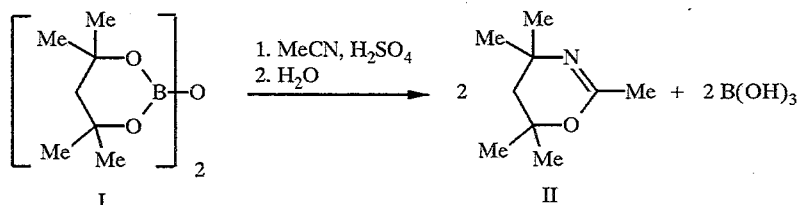


ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
2,2'-ОКСИБИС(4,4,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНА)
С АЦЕТОНИТРИЛОМ

Замещенные 1,3,2-диоксаборинаны реагируют с ацетонитрилом с образованием соответствующих 5,6-дигидро-1,3-оксазинов [1—3]. При этом выход целевого соединения в заметной степени определяется характером заместителя у атома бора [3]. С этой точки зрения представляло интерес оценить данное влияние на примере реакции с участием 2,2'-оксис-бис(4,4,6,6-тетраметил-1,3,2-диоксаборинана) (I), образование которого описано в работе [4]. Продуктами отмеченного взаимодействия являются 2,4,4,6,6-пентаметил-5,6-дигидро-1,3-оксазин (II) и борная кислота.



Индивидуальность оксазина II подтверждена данными ГЖХ. В ИК спектре оксазина II присутствует интенсивная полоса, отвечающая валентным колебаниям связи C=N (1665 см^{-1}), а в масс-спектре — пик молекулярного иона с m/z 155. Выход соединения II (23%) заметно понижен по сравнению с наблюдаемым в реакции 2-изопропил-4,4,6,6-тетраметил-1,3,2-диоксаборинана с ацетонитрилом (52% [3]). Вероятно, замена алкильного заместителя у атома бора на группировку O(BO₂R) вызывает перераспределение электронной плотности в гетероатомном фрагменте молекулы эфира I, сопровождающееся снижением стабильности промежуточного карбониевого иона [3], что и является основной причиной уменьшения выхода оксазина II.

Анализ методом ГЖХ проводили на приборе Цвет-126 с пламенно-ионизационным детектором, колонка 3000 × 4 мм, стационарная фаза 5% OV-17 на носителе Chromatop N-Super, газ-носитель — аргон. Масс-спектр регистрировали на спектрометре MX-1321 с энергией ионизирующего излучения 70 эВ, а ИК спектр — на спектрофотометре Spesord IR-75 в тонком слое.

К раствору 0,002 моль эфира I [4] в 20 мл (0,38 моль) ацетонитрила медленно, при перемешивании и охлаждении ледяной водой, добавляют 5,5 мл (0,1 моль) конц. H₂SO₄. После этого смесь кипятят на водяной бане 2 ч, избыток ацетонитрила отгоняют в вакууме, остаток разбавляют 100 мл воды, промывают хлороформом (2 × 25 мл) и при охлаждении нейтрализуют твердым NaOH до pH 9...10. Выделившееся маслообразное вещество экстрагируют хлороформом (3 × 50 мл), после чего растворитель отгоняют. Выход неочищенного оксазина II 0,14 г (23%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов В. В. // ЖОрХ. — 1994. — Т. 30. — С. 1571.
2. Кузнецов В. В., Алексеева Е. А., Грень А. И. // Изв. РАН. Сер. хим. — 1996. — № 5. — С. 1297.
3. Кузнецов В. В., Швец В. Н. // ЖОрХ. — 1997. — Т. 33. — С. 1577.
4. Кузнецов В. В., Мазепа А. В. // Доповіді НАН України. — 1998. — № 11. — С. 142.

В. В. Кузнецов

Физико-химический институт им. А. В. Богатского
 Национальной академии наук Украины,
 Одесса 270080
 e-mail: physchem@paco.odessa.ua

Поступило в редакцию 30.03.99