

# СИНТЕЗ 3-(ОРГАНИЛОКСИМЕТИЛ)ОКСАЗОЛИДИНОВ

© 2022 г. В. М. Фарзалиев, М. Т. Аббасова\*, З. К. Солтанова, Л. Р. Сафарова

Институт химии присадок им Академика А.М. Кулиева НАНА, Азербайджан, Az-1029 Баку, Бейюкиорское ш., 2062

\*e-mail: malahat-abbasova@mail.ru

Поступила в редакцию 22.09.2021 г.

После доработки 11.10.2021 г.

Принята к публикации 13.10.2021 г.

Конденсацией–гетероциклизацией 2-аминоэтанола с формальдегидом и гидроксилсодержащими соединениями получены 3-(органилоксиметил)оксазолидины. Выход продуктов реакции зависит от природы гидроксилсодержащего соединения и увеличивается по мере его «утяжеления». В качестве побочного продукта реакции образуется метилен-бис-оксазолидин, наличие которого доказано встречным синтезом – конденсацией 2-аминоэтанола с формальдегидом в соотношении 2:3 соответственно. Приведены физико-химические показатели и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектры синтезированных соединений. Отнесение сигналов проводили с применением двойного гетероядерного резонанса  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ .

**Ключевые слова:** конденсация–гетероциклизация, 2-аминоэтанол, гидроксилсодержащие соединения, параформ, 3-(органилоксиметил)оксазолидины, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S0514749222060064, **EDN:** CWPVIF

## ВВЕДЕНИЕ

Синтезу, строению, физико-химическим свойствам и практическому применению 1,3-оксазациклоалканов, обладающих высокой реакционной способностью, посвящено большое количество исследований [1–3]. Однако о 3-(органилоксиметил)-1,3-оксазациклоалканах до появления наших работ [4], сведений практически не было, за исключением 3-(изобутилоксиметил)оксазолидина и 3-(изобутилоксиметил)тетрагидро-1,3-оксазина [5], рекомендованных в качестве дубителя желатины, при отсутствии данных о методе их получения, физико-химических свойствах, выходах и доказательстве структуры.

Как соединения, содержащие в качестве структурных фрагментов молекулы 1,3-оксазациклоалкановое кольцо и органилоксиметиламинную группу, 3-(органилоксиметил)-1,3-оксазациклоалканы заслуживают внимания как потенциальные противомикробные вещества, представляет интерес для исследования зависимость их строения,

физико-химических свойств и противомикробной активности [6].

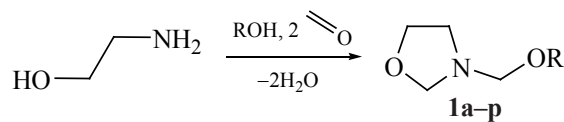
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами получен ряд 3-(органилоксиметил)оксазолидинов конденсацией–гетероциклизацией 2-аминоэтанола с формальдегидом и гидроксилсодержащими соединениями или моноалкиловыми (ариловыми) эфирами этиленгликоля (схема 1).

В качестве источника формальдегида использовали параформ. Конденсацию проводили методом прибавления 2-аминоэтанола к кипящей смеси параформа, гидроксилсодержащего соединения и органического растворителя, образующего с водой азеотропную смесь, с одновременной отгонкой реакционной воды. Оптимальное молярное соотношение 2-аминоэтанола, формальдегида и гидроксилсодержащего соединения 1:2:1, соответственно.

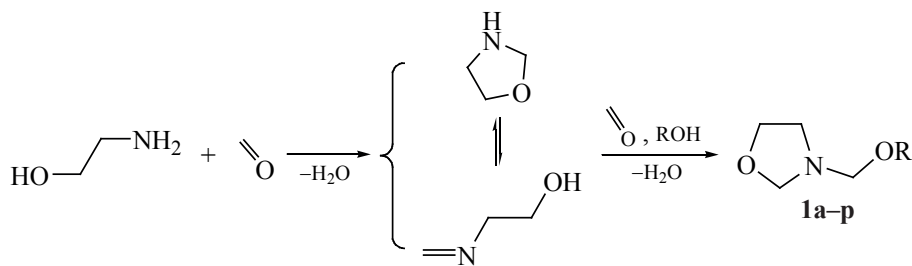
Выход целевых продуктов составляет 40–65%. На выход целевых продуктов оказывает влияние

Схема 1



**1**, R = Pr (**a**), *i*-Pr (**b**), Bu (**c**), *i*-Bu (**d**), C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (**e**), *i*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (**f**), C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (**g**), C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (**h**), C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (**i**), C<sub>9</sub>H<sub>19</sub> (**j**), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (**k**), C<sub>11</sub>H<sub>23</sub> (**l**), CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**m**), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (**n**), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**o**), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**p**).

Схема 2



**1**, R = Pr (**a**), *i*-Pr (**b**), Bu (**c**), *i*-Bu (**d**), C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (**e**), *i*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (**f**), C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (**g**), C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (**h**), C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (**i**), C<sub>9</sub>H<sub>19</sub> (**j**), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (**k**), C<sub>11</sub>H<sub>23</sub> (**l**), CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**m**), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (**n**), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**o**), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**p**).

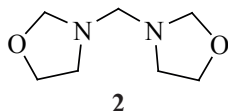
природа гидроксилсодержащего соединения, при этом по мере его «утяжеления» выход продуктов трехкомпонентной конденсации повышается. В качестве побочного продукта реакции образуется метилен-бис-оксазолидин (**2**), наличие которого доказано встречным синтезом – конденсацией 2-аминоэтанола с формальдегидом в соотношении 2:3 соответственно.

По-видимому, конденсация–гетероциклизация протекает следующим образом (схема 2).

При действии водных щелочей, а также при нагревании с водой 3-(органилоксиметил)оксазолидины **1** гидролизуются с образованием 1,3,5-триазин-1,3,5-триилэтанола **3** и соответствующих спиртов, при этом они конвертируются практически полностью (схема 3).

Строение соединения **3** подтверждено встречным синтезом при взаимодействии 2-аминоэтанола с формалином, взятых в эквимольных соотношениях (схема 4).

Строение и чистота основных и побочных продуктов реакции конденсации–гетероциклизации 2-аминоэтанола с формальдегидом и гидроксил-

**2**

содержащими соединениями, а также продуктов гидролиза 3-(органилоксиметил)оксазолидина **1** было установлено с использованием элементного анализа, ГЖ-хроматографии и методов ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии, при этом идентификацию исследуемого класса соединений проводили по спектрам ЯМР <sup>13</sup>C, так как спектроскопия ЯМР <sup>1</sup>H не дает достаточно полной информации из-за сложности структуры сигналов и их перекрывания в спектрах.

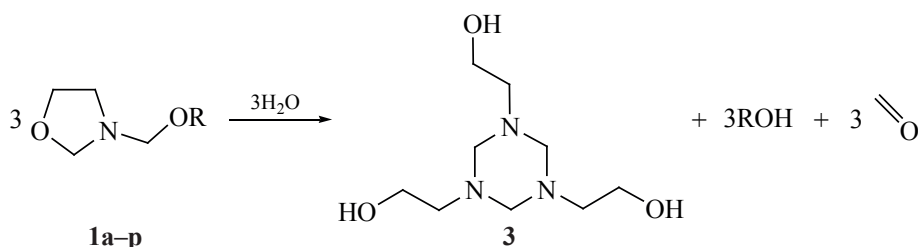
Отнесение сигналов атомов углерода в ЯМР <sup>13</sup>C спектрах 3-(органилоксиметил)оксазолидинов проводили с учетом различной электроотрицательности гетероатомов кислорода и азота.

Так, в спектрах сигналы фрагмента O–CH<sub>2</sub>–N располагаются в области наиболее слабого поля (химические сдвиги 84–86 м.д.), сигналы C<sup>5</sup> – в области 63–75 м.д., сигналы C<sup>4</sup> – в области 47–50 м.д.

Отнесение сигналов проводили также на основе спектров двойного селективного гетероядерного резонанса <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H с учетом предварительного отнесения сигналов протонов. Рассмотрим эти отнесения на примере 3-(бензилоксиметил)оксазолидина.

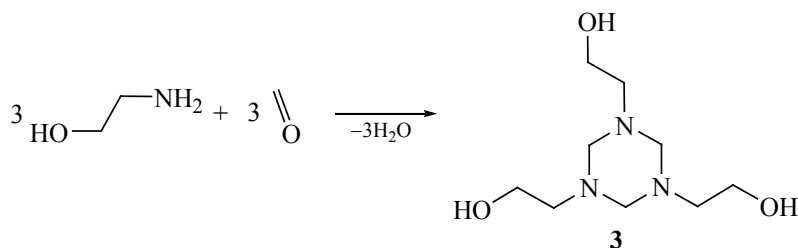
В спектре ЯМР <sup>1</sup>H однозначно могут быть охарактеризованы сигналы: мультиплеты C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

Схема 3



**1**, R = Pr (**a**), *i*-Pr (**b**), Bu (**c**), *i*-Bu (**d**), C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (**e**), *i*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (**f**), C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (**g**), C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (**h**), C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (**i**), C<sub>9</sub>H<sub>19</sub> (**j**), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (**k**), C<sub>11</sub>H<sub>23</sub> (**l**), CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**m**), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (**n**), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**o**), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**p**).

Схема 4



синглет PhCH<sub>2</sub>, триплеты NCH<sub>2</sub> и OCH<sub>2</sub>. Для отнесения сигналов C<sup>2</sup>H<sub>2</sub> и C<sup>6</sup>H<sub>2</sub> измерены спектры ЯМР <sup>13</sup>C. Отнесение сигналов C<sup>6</sup>, C<sup>2</sup> выполнено с помощью селективного гетероядерного двойного резонанса <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H}. Последовательным облучением сигналов протонов при 3.99 и 4.31 м.д. до исчезновения дальней константы спин-спиновой взаимодействия углерода C<sup>7</sup> с протонами NC<sup>6</sup>H<sub>2</sub>O выполнено отнесение сигналов протонов и углеродов NC<sup>2</sup>H<sub>2</sub>O и NC<sup>6</sup>H<sub>2</sub>O в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реактивы: 2-аминоэтанол (ТУ 6-02-915-79) квалификации «ч», очищали перегонкой, чистота не менее 98–99%; спирты и эфиры гликолей реактивные (х.ч.), сушили и перегоняли на ректификационной колонке эффективностью 20 т.т., отбирали фракцию с содержанием основного вещества не менее 98–99%; параформальдегид марки «А» (ТУ 6-05-930-78), массовая доля формальдегида не менее 94%.

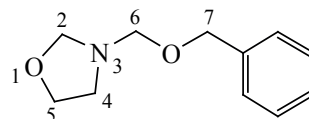
Спектры ЯМР синтезированных соединений измерены на спектрометрах Т-60 «Varian» (США) (<sup>1</sup>H, 60 МГц), FX-60 «Jeol» (Япония) (<sup>1</sup>H, 60 МГц; <sup>13</sup>C, 15.03 МГц), «WM-400 «Bruker» (Германия) (<sup>1</sup>H – 400 МГц, <sup>13</sup>C – 100.62 МГц).

Образцы представляли собой 5–20%-ные растворы исследуемых веществ в ССl<sub>4</sub>. В качестве

внутреннего эталона использовали тетраметилсилан (ТМС). Значения химических сдвигов (ХС) выражены по шкале δ по отношению к сигналу ТМС. Точность определения ХС <sup>1</sup>H не ниже ±0.02 м.д., ХС <sup>13</sup>C ± 0.05 м.д.

Все синтезированные соединения представляли собой бесцветные жидкости с характерным запахом.

**3-(Пропоксиметил)оксазолидин (1a).** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, насадкой Дина–Старка и термометром, помещали 30 г (1 моль) параформа, 120 г (2 моль) пропан-1-ола и одну гранулу едкого кали. Смесь кипятили на водяной бане до полного растворения параформа, выдерживали при температуре кипения в течение 30 мин, затем убрали нагрев, и охлаждали смесь до комнатной температуры, прибавляли по каплям 30.5 г (0.5 моль) 2-аминоэтанола при температуре 20°С. Перемешивали смесь 1 ч и оставляли на ночь при комнатной температуре. Затем добавляли в 100 мл бензола, производили азеотропную отгонку воды. Отгоняли избыток бензола и *n*-пропилового спирта, остаток



фракционировали в вакууме. Выход 30.6 г (42%), т.кип. 55–56°C (1 мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  0.9729,  $n_D^{20}$  1.4386. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 4.12 с (2H,  $\text{OCH}_2\text{N}$ ), 3.88 с (2H,  $\text{NCH}_2\text{O}$ ), 3.48 т (2H,  $\text{OCH}_2\text{C}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 3.27 т (2H,  $\text{OCH}_2\text{C}$ ,  $^2J$  7.2 Гц), 2.83 т (2H,  $\text{NCH}_2\text{C}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  6.9 Гц), 1.43 к (2H,  $\text{CH}_2\text{C}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  6.88 Гц), 0.90 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  7.0 Гц). Найдено, %: С 57.80; Н 10.20; N 9.80.  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 57.90; Н 10.40; N 9.70.

**3-(Изопропоксиметил)оксазолидин (1b).** К кипящей смеси 30 г (1 моль) параформа, 60 г (1 моль) пропан-2-ола и 150 мл бензола прибавляли по каплям 30.5 г (0.5 моль) 2-аминоэтанола в течение 1 ч. Одновременно азеотропной отгонкой удаляли 18 мл воды. Кипятили смесь еще 1 ч, затем отгоняли избыток бензола и непрореагировавший изопропиловый спирт. Остаток фракционировали в вакууме. Выход 29.1 г (40%), т.кип. 47–48°C (0.2 мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  0.9704,  $n_D^{20}$  1.4368. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1060, 930, 865 и 450 (оксазолидиновый цикл). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 4.70–4.79 м [ $^1\text{H}$ ,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.26 с (2H,  $\text{OCH}_2\text{N}$ ), 4.03 с (2H,  $\text{NCH}_2\text{O}$ ), 3.64 т (2H,  $\text{OCH}_2\text{C}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 2.97 т (2H,  $\text{NCH}_2\text{C}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  6.9 Гц), 1.10 д [6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  7.3 Гц]. Найдено, %: С 57.80; Н 10.30; N 9.80.  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 57.90; Н 10.40; N 9.70.

Синтез остальных соединений был осуществлен аналогично синтезу соединения **1b**.

**3-(Бутоксиметил)оксазолидин (1c).** Получали из 30 г (1 моль) параформа, 37.5 г (0.5 моль) бутан-1-ола, 150 мл бензола и 30.5 г (0.5 моль) 2-аминоэтанола. Выход 34.6 г (43.5%), т.кип. 56–58°C (0.5 мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  0.9671,  $n_D^{20}$  1.4460. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 85.38 ( $\text{OCH}_2\text{N}$ ), 83.92 ( $\text{OCH}_2\text{N}$ ), 67.63 ( $\text{OCH}_2\text{C}$ ), 63.90 ( $\text{OCH}_2\text{C}$ ), 48.95 ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 31.82 ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 19.31 ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 13.22 ( $\text{CCH}_3$ ). Найдено, %: С 60.20; Н 10.60; N 8.70.  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 60.40; Н 10.80; N 8.80.

**3-(Изобутоксиметил)оксазолидин (1d).** Получали из 30 г (1 моль) параформа, 37.7 г (0.5 моль) 2-метилпропан-1-ола, 100 мл бензола и 30.5 г (0.5 моль) 2-аминоэтанола. Выход 32.7 г (41%), т.кип. 77–78°C (1 мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  1.0520,  $n_D^{20}$  1.4928. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 85.97 ( $\text{NCH}_2\text{O}$ ), 84.30 ( $\text{NCH}_2\text{O}$ ), 75.08 ( $\text{OCH}_2\text{C}$ ), 64.28 ( $\text{CCH}_2\text{O}$ ), 49.34 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 28.91 ( $\text{CCH}$ ), 19.53 ( $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: С

60.30; Н 10.70; N 8.90.  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 60.40; Н 10.80; N 8.80.

**3-(Пентилоксиметил)оксазолидин (1e).** Получали из 16.5 г (0.5 моль + 10% избытка) параформа, 22 г (0.25 моль) пентал-1-ола, 100 мл бензола и 15.25 г (0.25 моль) 2-аминоэтанола. Выход 19.8 г (45.8%), т.кип. 62–64°C (1 мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  1.0520,  $n_D^{20}$  1.4928. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 85.93 ( $\text{OCH}_2\text{N}$ ), 84.82 ( $\text{OCH}_2\text{N}$ ), 68.26 ( $\text{OCH}_2\text{C}$ ), 64.32 ( $\text{OCH}_2\text{C}$ ), 49.46 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 29.97, 28.95, 22.94 [ $\text{CH}_2$  в  $(\text{CH}_2)_3$ ], 14.25 ( $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: С 62.50; Н 11.10; N 8.20.  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 62.40; Н 11.10; N 8.10.

**3-(Изопентилоксиметил)оксазолидин (1f).** Получали из 30 г (1 моль) параформа, 44.1 г (0.5 моль) 3-метилбутан-1-ол, 150 мл бензола и 30.5 г (0.5 моль) 2-аминоэтанола. Выход 41.6 г (48%), т.кип. 71–72°C (2 мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  0.9835,  $n_D^{20}$  1.4460. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 85.15 ( $\text{OCH}_2\text{N}$ ), 83.08 ( $\text{OCH}_2\text{N}$ ), 74.80 ( $\text{OCH}_2\text{C}$ ), 67.57 ( $\text{OCH}_2\text{C}$ ), 47.47 ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 28.99 ( $\text{CCH}$ ), 24.44 ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 19.61 ( $\text{CCH}_3$ ). Найдено, %: С 62.30; Н 11.20; N 8.30.  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 62.40; Н 11.10; N 8.10.

**3-(Гексилоксиметил)оксазолидин (1g).** Получали из 30 г (1 моль) параформа, 51 г (0.5 моль) гексан-1-ола, 150 мл бензола и 30.5 г (0.5 моль) 2-аминоэтанола. Выход 47.2 г (50.4%), бесцветная жидкость, т.кип. 77–78°C (0.5 мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  0.9512,  $n_D^{20}$  1.4505. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 85.40 ( $\text{OCH}_2\text{N}$ ), 83.93 ( $\text{OCH}_2\text{N}$ ), 67.93 ( $\text{OCH}_2\text{C}$ ), 63.87 ( $\text{OCH}_2\text{C}$ ), 48.93 ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 31.59, 29.68, 25.86, 22.63 [ $\text{CH}_2$  в  $(\text{CH}_2)_4$ ], 14.01 ( $\text{CCH}_3$ ). Найдено, %: С 64.00; Н 11.10; N 7.60.  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 64.10; Н 11.30; N 7.50.

**3-(Гептилоксиметил)оксазолидин (1h).** Получали из 6 г (0.2 моль) параформа, 11.6 г (90.1 моль) гептан-1-ола, 50 мл бензола и 6.1 г (0.1 моль) 2-аминоэтанола. Выход 11.0 г (54.6%), т.кип. 97–98°C (3 мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  0.9402,  $n_D^{20}$  1.4522. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 85.93 ( $\text{OCH}_2\text{N}$ ), 84.39 ( $\text{OCH}_2\text{N}$ ), 68.26 ( $\text{OCH}_2\text{C}$ ), 64.28 ( $\text{OCH}_2\text{C}$ ), 49.42 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 32.37, 30.33, 29.64, 26.72, 23.07 [ $\text{CH}_2$  в  $(\text{CH}_2)_5$ ], 14.29 ( $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: С 65.50; Н 11.60; N 6.80.  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 65.60; Н 11.50; N 6.90.



**3-(Октилоксиметил)оксазолидин (1i).** Получали из 15 г (0.5 моль) параформа, 32.5 г (0.25 моль) октан-1-ола, 100 мл бензола и 15.25 г (0.25 моль) 2-аминоэтанола. Выход 30.8 г (57.2%), т.кип. 88–90°C (1 мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  0.9302,  $n_D^{20}$  1.4532. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 85.93 (NCH<sub>2</sub>O), 84.39 (NCH<sub>2</sub>O), 68.26 (OCH<sub>2</sub>C), 64.32 (OCH<sub>2</sub>C), 49.42 (CCH<sub>2</sub>N), 32.37, 30.29, 29.93, 29.81, 26.76, 23.11 [CH<sub>2</sub> в (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], 14.26 (CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 67.00; Н 11.80; N 6.70. C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 66.90; Н 11.70; N 6.50.

**3-(Нонилоксиметил)оксазолидин (1j).** Получали из 15 г (0.5 моль) параформа, 36 г (0.25 моль) nonan-1-ола, 100 мл толуола и 15.25 г (0.25 моль) 2-аминоэтанола. Выход 34.4 г (60%), т.кип. 94–95°C (0.5 мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  0.9265,  $n_D^{20}$  1.4538. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 85.60 (OCH<sub>2</sub>N), 84.07 (OCH<sub>2</sub>N), 68.06 (OCH<sub>2</sub>C), 64.04 (OCH<sub>2</sub>C), 49.13 (NCH<sub>2</sub>C), 32.04, 30.25, 30.09, 29.97, 29.80, 26.31, 23.06 [CH<sub>2</sub> в (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>], 14.25 (CCH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 68.20; Н 11.70; N 6.30. C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 68.10; Н 11.90; N 6.10.

**3-(Децилоксиметил)оксазолидин (1k).** Получали из 6 г (0.2 моль) параформа, 15.8 (0.1 моль) декан-1-ола, 50 мл толуола и 6.1 г (0.1 моль) 2-аминоэтанола. Выход 14.9 г (61.2%), т.кип. 99–100°C (1 мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  0.9142,  $n_D^{20}$  1.4534. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 85.36 (OCH<sub>2</sub>N), 83.86 (OCH<sub>2</sub>N), 67.82 (OCH<sub>2</sub>C), 63.79 (OCH<sub>2</sub>C), 48.89 (CH<sub>2</sub>N), 31.88, 29.60, 29.23, 22.63 [CH<sub>2</sub> в (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>], 13.93 (CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 69.30; Н 12.30; N 5.90. C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 69.10; Н 12.00; N 5.80.

**3-(Ундецилоксиметил)оксазолидин (1l).** Получали из 6 г (0.2 моль) параформа, 17.2 г (0.1 моль) undecan-1-ола, 50 мл толуола и 6.1 г (0.1 моль) 2-аминоэтанола. Выход 16.2 г (63.0%), бесцветная жидкость, т.кип. 108–110°C (1 мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  0.9100,  $n_D^{20}$  1.4524. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 85.85 (OCH<sub>2</sub>N), 84.34 (OCH<sub>2</sub>N), 68.30 (OCH<sub>2</sub>C), 64.24 (OCH<sub>2</sub>C), 49.37 (CH<sub>2</sub>N), 32.41, 30.17, 29.89, 26.72, 23.11 [CH<sub>2</sub> в (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], 14.29 (CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 69.90; Н 12.00; N 5.50. C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 70.00; Н 12.10; N 5.40.

**3-[(Бензилокси)метил]оксазолидин (1m).** Получали из 15 г (0.5 моль) параформа, 27 г (0.25 моль) фенилметанола, 100 мл толуола и 15.25 г (0.25 моль) 2-аминоэтанола. Выход 31.4 г

(65%), т.кип. 116–118°C (1 мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  1.0925,  $n_D^{20}$  1.5260. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 Гц),  $\delta$ , м.д.: 2.81 т (CH<sub>2</sub>-цикла,  $^3J$  6.9 Гц), 3.51 т (CH<sub>2</sub>O-цикла,  $^2J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 3.99 с (NCH<sub>2</sub>O-цикла), 4.31 с (NCH<sub>2</sub>O), 4.44 с (CH<sub>2</sub>Ph), 7.19–7.89 м (Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.62 Гц),  $\delta$ , м.д.: 49.23 т.т (CH<sub>2</sub>N,  $^1J$  142.5,  $^2J$  2.5 Гц), 64.21 т.т (CH<sub>2</sub>O,  $^1J$  150.0,  $^2J$  3.5 Гц), 69.39 т.т.т (CH<sub>2</sub>Ph,  $^1J$  144.3,  $^3J$  4.3 Гц), 84.27 т.м (NCH<sub>2</sub>O,  $^1J$  159.5,  $^3J$  3.0 Гц), 84.9 т.м (NCH<sub>2</sub>O-цикла,  $^1J$  154.5,  $^3J$  3.0 Гц), 139.19 (C<sup>1</sup>), 128.40 (C<sup>2,6</sup>), 127.54 (C<sup>3,5</sup>), 126.20 (C<sup>4</sup>). Найдено, %: С 68.50; Н 7.60; N 7.40. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 68.40; Н 7.80; N 7.30.

**3-[(2-Метоксиэтокси)метил]оксазолидин (1n).** Получали из 20 г (0.66 моль) параформа, 25 г (0.33 моль) 2-метоксиэтанола, 100 мл бензола и 20.1 г (0.33 моль) 2-аминоэтанола. Выход 23.4 г (44%), т.кип. 70–71°C (1.5 мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  1.0981,  $n_D^{20}$  1.4710. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 85.80 (OCH<sub>2</sub>N), 84.67 (OCH<sub>2</sub>N), 70.17 (OCH<sub>2</sub>C), 67.25 (OCH<sub>2</sub>C), 67.00 (OCH<sub>2</sub>C), 58.43 (CH<sub>3</sub>O), 49.01 (NCH<sub>2</sub>C), Найдено, %: С 52.30; Н 9.40; N 8.60. C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 52.20; Н 9.40; N 8.70.

**3-[(2-Этоксиэтокси)метил]оксазолидин (1o).** Получали из 15 г (0.5 моль) параформа, 22.5 г (0.25 моль) 2-этоксиэтанола, 100 мл бензола и 15.25 г (0.25 моль) 2-аминоэтанола. Выход 21.9 г (50%), т.кип. 81–81.5°C (1 мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  1.1143,  $n_D^{20}$  1.4940. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 85.72 (OCH<sub>2</sub>N), 84.02 (OCH<sub>2</sub>N), 70.13 (OCH<sub>2</sub>C), 67.13 (OCH<sub>2</sub>C), 66.71 (OCH<sub>2</sub>C), 63.99 (OCH<sub>2</sub>C), 49.10 (NCH<sub>2</sub>C), 15.19 (CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 54.70; Н 9.90; N 7.80. C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 54.80; Н 9.80; N 8.00.

**3-[(2-Феноксиэтокси)метил]оксазолидин (1p).** Получали из 30 г (1 моль) параформа, 69 г (0.5 моль) 2-феноксиэтанола, 150 мл толуола и 30.5 г (0.5 моль) 2-аминоэтанола. Выход 67.7 г (60.6%), т.кип. 144°C (1 мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  1.1425,  $n_D^{20}$  1.5330. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 85.85 (NCH<sub>2</sub>O), 83.86 (NCH<sub>2</sub>C), 66.35 (OCH<sub>2</sub>C), 63.92 (OCH<sub>2</sub>C), 48.85 (NCH<sub>2</sub>C), 58.70 (C<sup>1</sup>), 114.35 (C<sup>2,6</sup>), 129.10 (C<sup>3,5</sup>), 120.50 (C<sup>4</sup>). Найдено, %: С 64.50; Н 7.50; N 6.40. C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 64.60; Н 7.70; N 6.30.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Конденсацией–гетероциклизацией 2-аминоэтанола с формальдегидом, использованным в

виде параформа, и гидроксилсодержащими соединениями синтезированы 3-(органилоксиметил)оксазолидины. В качестве побочного продукта выделен метилен-бис-оксазолидин. Выход целевого продукта увеличивается по мере «утяжеления» гидроксилсодержащего соединения. Установлено, что при действии водных щелочей, а также при нагревании с водой 3-(органилоксиметил)оксазолидины гидролизуются с образованием 1,3,5-триазин-1,3,5-триилтриалканолов **3**.

Строение полученных продуктов установлено на основании данных ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектроскопии и элементного анализа.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Фарзалиев Вагиф Меджид оглы, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5089-233X>

Аббасова Малахат Талат кызы, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0582-4653>

Солтанова Зулейха кулу кызы, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0212-2282>

Сафарова Лейла Рамиз кызы, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4373-9628>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рахманкулов Д.Л., Зорин В.В., Латыпова Ф.Н., Злотский С.С., Караханов Р.А. *ХГС*. **1982**, *18*, 435–449. [Rakhmankulov D.L., Zorin V.V., Latypova F.N., Zlotskii S.S., Karakhanov R.R. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1982**, *18*, 321–333.] doi 10.1007/BF00503543
2. Латыпова Ф.Н., Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Барток М., Молнар Л. *Acta Phys. Chem. Szeged*. **1981**, *27*, 87–124. *РЖХим*. **1982**, 15Ж304.
3. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Сыркин А.М. *Технол. Орг. Вец.* **1979**, *5*, 287.
4. Фарзалиев В.М., Аббасова М.Т., Гамидова Г.Е., Керимова Я.М., Бабаева Г.Б., Сафарова Л.Р. *ЖПХ*. **2012**, *85*, 85–88. [Farzaliev V.M., Abbasova M.T., Gamidova G.E., Kerimova Ya.M., Babaeva G.B., Safarova L.R. *Russ. J. Appl. Chem.* **2012**, *85*, 81–84.] doi 10.1134/S1070427212010168
5. Reynolds D., Tinker F. Пат. 3408198 (**1968**). США. *РЖХим*. **1970**, 3Н752П.
6. Фарзалиев В.М., Аббасова М.Т., Солтанова З.К., Бабаева Г.Б., Ладохина Н.П. *Хим. технол. топлив и масел*. **2012**, *48*, 40–45. [Farzaliev V.M., Abbasova M.T., Soltanova Z.K., Babaeva G.B., Ladokhina N.P. *Chem Technol Fuels Oils*. **2012**, *48*, 224–233.] doi 10.1007/S10553-012-0363-y

## Synthesis of 3-(Organoxymethyl)oxazolidines

V. M. Farzaliev, M. T. Abbasova\*, Z. K. Soltanova, and L. R. Safarova

*Institute of Chemistry of Additives, named by academician A.M. Guliev of National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
Beyukshorskoe shosse, 2062, Baku, Az-1029 Azerbaijan  
\*e-mail: malahat-abbasova@mail.ru*

Received September 22, 2021; revised October 11, 2021; accepted October 13, 2021

3-(Organoxymethyl)oxazolidines were obtained by the condensation–heterocyclization of 2-aminoethanol with formaldehyde and hydroxyl-containing compounds. The yield of the reaction products depends on the nature of the hydroxyl-containing compound and increases as it becomes “heavier”. As a by-product of the reaction, methylene-bis-oxazolidine is formed, the presence of which was proved by counter-synthesis by condensation of 2-aminoethanol with formaldehyde in a ratio of 2:3, respectively. The physio-chemical parameters and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the synthesized compounds are presented. Signal assignment was also carried out using a double heteronuclear resonance  $^{13}\text{C}\text{--}\{^1\text{H}\}$ .

**Keywords:** condensation–heterocyclization, 2-aminoethanol, hydroxyl-containing compounds, paraform, 3-(organoxymethyl)oxazolidines,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy