

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.854.3

ИЗУЧЕНИЕ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ И
 МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ
 ПРОИЗВОДНЫХ БАРБИТУРОВОЙ И ТИОБАРБИТУРОВОЙ
 КИСЛОТ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Л. В. ХАЖАКЯН, Э. А. МАРКАРЯН, А. С. АДЖИБЕКЯН и И. П. БАДАЛЯНЦ

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 IX 1975

Изучены таутомерные формы и межмолекулярная ассоциация производных барбитуровой и тиобарбитуровой кислот [1] в растворах и кристаллическом состоянии. Высказано предположение, что оксо-окси равновесие в растворах хлороформа с разбавлением смещается в сторону триоксоформы. При тион-тиольной таутомерии в растворах преобладает тиольная форма, относительное количество которой при разбавлении растет. В растворах все виды таутомерных форм находятся в виде ассоциатов.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылки 8.

О таутомерии барбитуровой кислоты написано очень много [2—6].

Предложен ряд схем таутомерного равновесия. Так, некоторые авторы [7] считают, что барбитуровая кислота в кристаллическом состоянии является триоксогексагидропиримидином. Доказательством этого мнения является отсутствие полос поглощения двойных связей типа $C=C$ или $C=N$ и наличие сильного поглощения $C=O$ в ИК спектрах. В зависимости от рН среды в растворах могут иметь место одно-, дву- и 3-кратная енолизация. В литературе мало данных о таутомерном равновесии в жидкостях и о межмолекулярных взаимодействиях, особенно тиобарбитуровых кислот.

В настоящей статье приведены результаты исследования таутомерного равновесия и межмолекулярных взаимодействий некоторых производных барбитуровой и тиобарбитуровой кислот в [1].

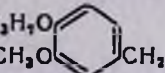
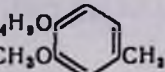
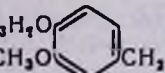
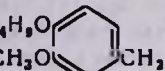
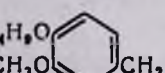
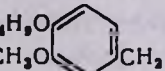
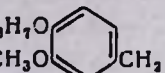
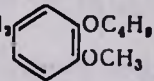
Измерения проведены на спектрофотометрах ИКС-22А с призмой из CaF_2 и UR-20. Спектры измерены для веществ в виде суспензии в вазелиновом масле и растворе хлороформа. Для установления наличия внутримолекулярного взаимодействия для некоторых соединений изучена концентрационная зависимость спектров.

Чистоту препаратов проверяли по ИК спектрам и методом ТСХ. Наличие групп CH_2 , CH_3 , водородов ароматического ядра установили методом ЯМР.

Результаты измерений приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

1,5-Тризамещенные барбитуровые кислоты

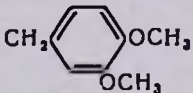
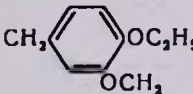
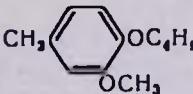
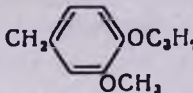
№	R_1	R_2	R_3	Вазелин. масло, см^{-1} $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{OH})$	Р-р в хлоро- форме, см^{-1} $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{OH})$	Вазелин. масло, см^{-1} $\nu(\text{C}=\text{X})$	Р-р в хлоро- форме, см^{-1} $\nu(\text{C}=\text{X})$
1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  CH_3O	H	H	3120 3240	3120 3250	1695 1728 1775	1710 1740 1775
2	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$  CH_3O	H	H	3120 3250	3120 3250	1695 1725 1775	1710 1730 1770
3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$  CH_3O	C_2H_5	H	3125 3240	3120 3250	1695 1728 1775	1710 1735 1770
4	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$  CH_3O	H	C_6H_5	3250 3465 3540	3250 3420 3530	1650 1690 1725 1760	1655 1695 1730 1765
5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$  CH_3O	C_3H_7	C_6H_5		3250 3435 3550		1655 1695 1725 1760
6	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$  CH_3O	C_3H_5	C_6H_5		3430 3530	1650—55 1690 1710	1650 1655 1690 1720 1760
7	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$  CH_3O	C_3H_5	C_6H_5	3460 3550	3450 3460 3525		1650—55 1695 1720 1760
8	H	H	CH_2  OC_4H_9 OCH_3		3450 3525		1650 1695 1720 1755

В спектрах 5-замещенных (в-ва № 1, 2, табл. 1) и 5,5-дизамещенных (в-во № 3) барбитуровых кислот отсутствует какое-либо поглощение в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, соответствующее колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ или $\text{C}=\text{N}$. Имеются очень сильные и четкие полосы, характерные для групп $\text{C}=\text{O}$ при $\sim 1700, 1730, 1770\text{ см}^{-1}$, а также полосы групп NH в областях ~ 3120 и 3245 см^{-1} [8]. Спектры в кристаллическом состоянии и растворе почти не различаются. Поглощение для групп OH не

обнаружено даже в очень разбавленных растворах. На основе этих данных можно предположить, что 5-замещенные и 5,5-дизамещенные барбитуровые кислоты являются производными триоксогексагидропимидинов. Небольшое высокочастотное смещение полосы NH в растворах (3240 см^{-1} в вазелиновом масле, 3250 см^{-1} в растворе) указывает на частичное разложение ассоциатов при растворении, а такое же смещение полосы C=O от частоты 1690 до 1710 и от 1725 до 1735 см^{-1} указывает на участие этой группы в ассоциатах в положениях 2, 4 и 6. Другими словами, все атомы кислорода барбитуровой кислоты участвуют в образовании ассоциатов.

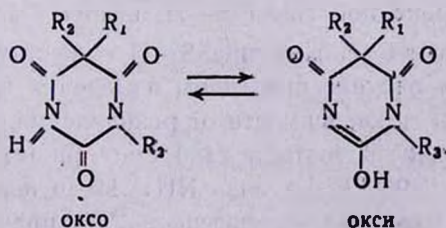
Таблица 2

N-Монозамещенные тиобарбитуровые кислоты.

№	R	Вазелинов. масло, см^{-1} $\nu(\text{SH})$, $\nu(\text{OH})$	Р-р в хлоро- форме, см^{-1} $\nu(\text{SH})$, $\nu(\text{OH})$	Вазелинов. масло, см^{-1} $\nu(\text{C}=\text{X})$	Р-р в хлоро- форме, см^{-1} $\nu(\text{C}=\text{X})$
1		3200—3400 (широкая по- лоса) 3500	2425 2440 3410	1655 1700 1725 1755	1655 1710 1730 1760
2		3200—3400 (широкая по- лоса) 3500	2425 2440 3400		1650 1710 1740
3			2420 2440 3400		1650 1710 1740
4			2420 2415 3410		1650 1715 1735

При замещении водорода одной из групп NH на фенильный радикал (в-ва № 4, 5, 6, 8, табл. 1) в спектре появляется полоса, характерная для групп OH (3530 см^{-1}) и C=X (1650 см^{-1}).

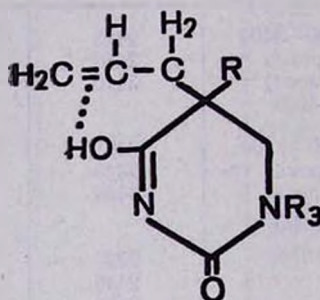
Согласно [2], тризамещенные барбитуровые кислоты существуют в виде двух таутомерных форм.



Очевидно, что полоса 3530 см^{-1} соответствует валентному колебанию связи OH, 1655 см^{-1} —связи C=N для окси-формы, а 3250

3430 см^{-1} — группам NH ассоциата и мономера, соответственно. Однако появление полосы 3530 см^{-1} указывает и на то, что окси-форма существует в виде ассоциата, т. к. в очень разбавленных растворах, где молекула находится в виде мономера, эта частота составляет 3570 см^{-1} . В соответствии с этим с разбавлением интенсивность поглощения 3440 см^{-1} растет. Этот рост происходит не за счет интенсивности полосы 3250 см^{-1} , а за счет уменьшения гидроксильного поглощения. Очевидно, разбавление приводит к разрушению ассоциатов и смещению таутомерного равновесия влево, в сторону оксо-формы.

При наличии в молекуле в положении 5 аллильного радикала (в-ва № 6, 7) в растворе полоса 3250 см^{-1} исчезает, а наличие полос 3530 и 3450 см^{-1} указывает на присутствие групп OH и NH. При дальнейшем разбавлении исчезает и полоса 3450 см^{-1} , остается только полоса, обусловленная ассоциированным OH при 3530 см^{-1} , принадлежащая, по всей вероятности, ассоциату внутримолекулярного типа

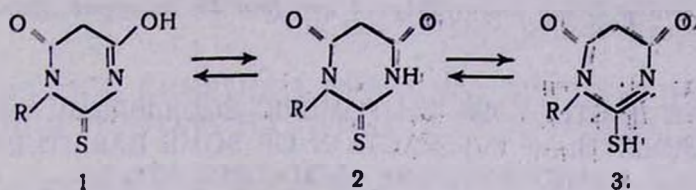


т. к. дальнейшее разбавление не приводит к появлению полосы мономерной OH. Надо полагать, что для этого случая в разбавленных растворах отсутствуют и аминная форма.

Поведение производных тиобарбитуровой кислоты несколько отличается от поведения производных барбитуровой кислоты. Спектры веществ № 1—4 (табл. 2), измеренные для суспензий в вазелиновом масле, показывают отсутствие поглощений в области $2300\text{—}2500\text{ см}^{-1}$, присущих тиольной форме. Полосы при 3500 , 3200 и 1650 см^{-1} свидетельствуют о наличии групп OH, NH и $\text{C}=\text{N}$. В растворе же хлороформа появляются две полосы 2425 и 2440 см^{-1} , первую из которых мы отнесли к ассоциированной связи S—H, вторую—к свободной.

Как уже было отмечено, группа S—H существует в виде мономера и ассоциата. На рисунке приведены изменения интенсивностей частот 2425 и 2440 см^{-1} в зависимости от разбавления. Как видно, с разбавлением интенсивность частоты 2440 см^{-1} растет за счет уменьшения интенсивности 3400 см^{-1} (связь NH). Надо полагать, что разбавление смещает таутомерное равновесие $2 \rightleftharpoons 3$ вправо, в сторону тиольной формы.

Из данных таблиц можно сделать заключение, что для производных тиобарбитуровых кислот возможны следующие таутомерные превращения:



где формы 1,2 характерны для кристаллического состояния, т. к. в спектрах присутствуют полосы валентных колебаний OH (3500 см^{-1});

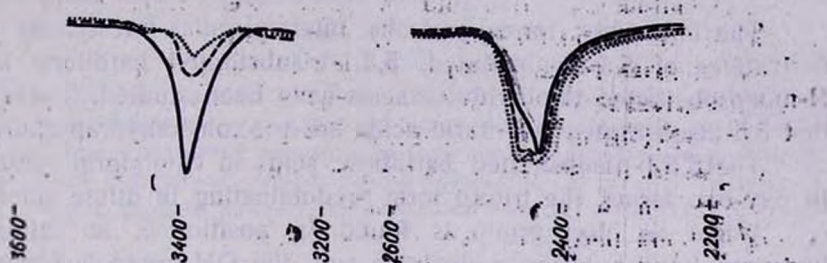


Рис. — $C_1 = 0,0158$, — — — $C_2 = 0,0027$, $C_3 = 0,0013 \text{ м/л.}$
Раствор в хлороформе.

$\text{C}=\text{N}$ (1650 см^{-1}), NH (3400 см^{-1}) и карбонильной группы ($1700, 1725, 1755 \text{ см}^{-1}$). Превращения же $2 \rightleftharpoons 3$ происходят в растворе. Полосы 2420 и 2440 см^{-1} характерны для группы $\text{S}-\text{H}$, полоса 3400 см^{-1} — для группы NH . Связь $\text{C}=\text{N}$ имеет поглощение с частотой 1650 см^{-1} , а карбонильная группа — $1710, 1740 \text{ см}^{-1}$.

ԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱԹՔԻ ԵՎ ԹԻՈԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱԹՔԻ ՄԻ ՔԱՆԻ
ԱՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՏԱՌԻՏՈՄԵՐ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒԹՅԱՆ
ԵՎ ՄԻՋՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՎ ՄՊԵԿՏՐԱԼ ԱՆԱԼԻԶԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ա. Ս. ՀԱԶԻՐԵԿՅԱՆ և Ի. Պ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 5,5-երկտեղակալված, 5,5,1-եռտեղակալված բարբիտուրաթթուների և N-տեղակալված թիոբարբիտուրաթթվի ածանցյալների տառատոմեր ձևերը և միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները: Ենթադրվում է, որ 5,5-երկտեղակալված բարբիտուրաթթուները տրիօքսոհեքսաչիդրոպիրիմիդիններ են: 5,5,1-եռտեղակալված բարբիտուրաթթուները քլորոֆորմի լուծույթում գոյություն ունեն օքսի-օքսո ձևով: Նոսր լուծույթներում գերակշռում է տրիօքսի ձևը: Երբ 5-դիրքում գտնվում է ալիլ խումբ, առաջանում է ներմոլեկուլային ջրածնական կապ π -էլեկտրոնների և OH խմբի միջև, որը շեղում է հավասարակշռությունը դեպի օքսի ձևը:

N-Դիրքում տեղակալված Թիոբարբիտուրաթթուները բյուրեղային վիճակում գտնվում են ֆիոնային ձևով, լուծույթներում, սակայն գերակշռում է Թիոլային ձևը, որի հարաբերական քանակը նոսրացնելիս ավելանում է։ Տառամոմեր ձևերը լուծույթներում գտնվում են ասոցված վիճակում։

AN IR STUDY OF TAUTOMERIC EQUILIBRIUM AND INTERMOLECULAR INTERACTION OF SOME BARBITURIC AND THIOBARBITURIC ACID DERIVATIVES

L. V. KHAZHAKIAN, E. A. MARKARIAN, A. S. HAJIBEKIAN
and I. P. BADALIAN

The tautomeric forms and the intermolecular interactions of some derivatives of 5,5-disubstituted, 5,5,1-trisubstituted barbituric acids and N-monosubstituted thioarbituric acids have been studied. It was assumed that 5,5-disubstituted barbituric acids are trioxohexahydropyrimidines.

The 5,5,1-trisubstituted barbituric acids in chloroform solution exist in oxy-oxo forms, the trioxo form predominating in dilute solutions.

When an allyl group is found in position 5, an intramolecular hydrogen bond between π -electrons and the OH group is formed which shifts the equilibrium towards the oxy form.

N-Substituted thioarbituric acids in the crystalline state exist in the thione form, while the thiol form predominates in solutions the relative amount of which increases with dilution.

The tautomeric forms in solutions are in an associated state.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Аджибекян, Г. М. Пароникян, Л. М. Саркисян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 28, 741 (1975).
2. O. Rosen, F. Sandberg, Acta Chem. Scand., 4, 666 (1950);
3. M. Ridi, Gazz. chim. Ital., 82, 23 (1952).
4. A. Dox, J. Am. Chem. Soc., 53, 1559 (1931).
5. J. Fox, D. Shugar, Bull. Soc. chim. Belg. 61, 44 (1952).
6. Р. Я. Левина, Ф. К. Величко, Усп. хим., 29, 929 (1960).
7. Ю. Н. Шуклер, Ю. Н. Померанцев, ЖФХ, 30, 79 (1956).
8. J. Florenge, M. Pozz, C. r., 195, 614 (1932).