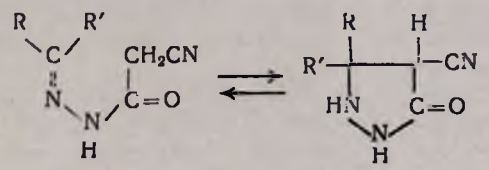
Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 385 (1988 г.)

УДК 547.77

КОЛЬЧАТО-ЦЕПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ 4-ЦИАН-5-АЛКИЛПИРАЗОЛИДОНОВ-3

При взаимодействии гидразида циануксусной кислоты с алифатическими альдегидами и кетонами образуются алкилиденгидразиды циануксусной кислоты, которые в растворе (DMSO-d_6) частично существуют в циклической форме (Б). Соединение I, т. пл. 144—146°. Найдено %: C 51,99; H 6,28; N 30,39. $C_6H_9N_3O$. Вычислено %: C 51,79; H 6,47; N 30,21. Соединение II, т. пл. 86°. Найдено %: C 52,04; H 6,39; N 30,62. $C_6H_9N_3O$. Вычислено %: C 51,79; H 6,47; N 30,21. В неполярных растворителях ($CHCl_3$, CCl_4) равновесие смещается в сторону циклической формы.



(А) (Б)

I. R=R′=CH_3 II. R=H, R′=C_2H_5

Существование формы (Б) доказывается данными ПМР и ИК спектров. В ПМР спектре соединения II (DMSO-d_6) наблюдаются следующие сигналы, характерные для линейной структуры, существующей в виде изомеров: 7,15 м. д. (CH=N), 3,8 с и 3,6 с (CCH_2CN), 2,1 м

($CH_3\underline{CH_2}$), 0,95 т ($\underline{CH_3}CH_2$). Вместе с тем имеются сигналы в области 4—4.4 м. д., характеризующие —CH—CH-группировку в циклической форме (Б). Сравнение интегралов показывает заниженное значение для RCH=N. Из расчета следует наличие в смеси около 20% циклической формы ИК спектр I («Specod 75JR»), γ, $см^{-1}$: 1690, 1705 (амидный карбонил), 2260(CN), 3105, 3200 (NH-амидный), 3370 (NH-аминный). ИК спектр, II γ, $см^{-1}$: 1695, 1720 (амидный карбонил), 2260 (CN), 3100, 3200 (NH-амидный), 3330 (NH-аминный).

Приведенный случай является первым известным примером таутомерии алкилиденгидразид циануксусной кислоты—пиразолидон-3 (А ⇆ Б).

А. А. АВЕТИСЯН,
А. А. КАГРАМАНЯН,
Ш. А. МАРКАРЯН,
Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XII 1987