

УДК 547.547 + 547.723 + 547.867

С. Г. КОНЬКОВА, А. Э. БАДАСЯН, А. Х. ХАЧАТРЯН и М. С. САРГСЯН

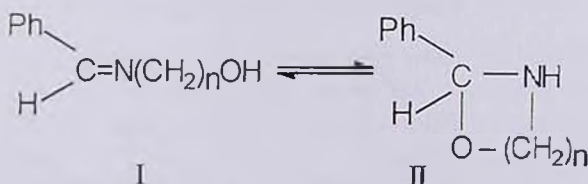
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 5 V 1998

Показано, что при ацилировании таутомерной смеси, получаемой взаимодействием ацетофенона и бензофенона с этанол- и пропаноламинами, уксусным ангидридом образуются продукты только О-ацилирования, что свидетельствует о быстром взаимном переходе таутомеров. Высказано предположение о движущих силах перехода одного таутомера в другой.

Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

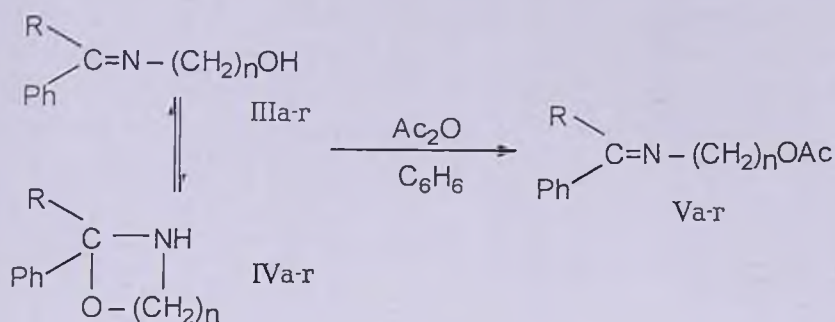
Ранее нами было показано, что взаимодействие гидроксилсодержащих иминов I с хлорангидридами кислот в присутствии аминов приводит к образованию продуктов N- или O-ацилирования, в то время как в случае ангидридов кислот происходит только N-ацилирование [1]. Такой ход реакции можно было объяснить тем, что эти имины в растворах образуют таутомерные смеси [2], однако, как было отмечено в работе [1], таутомер II в растворах не был обнаружен.



В настоящем сообщении нами изучено ацилирование иминов ацетофенона аналогичного строения, которые, по данным ПМР

спектроскопии, в растворе находятся в двух таутомерных формах в почти равных количествах.

Исследования показали, что взаимодействие смесей соединений IIIa, IVa или IIIб, IVб с уксусным ангидридом приводит только к продуктам О-ацилирования Va,б с выходами 70-78%.

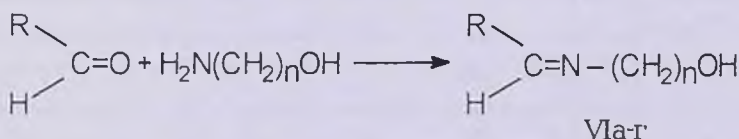


R=CH₃, n=2 (a); CH₃, n=3 (б); Ph, n=2 (в); Ph, n=3 (г).

Интересно отметить, что аналогичные таутомерные смеси IIIв, IVв и IIIг, IVг, полученные из бензофенона и содержащие, по данным ИК спектроскопии, лишь незначительное количество иминной формы, также образуют только продукты О-ацилирования Vв,г.

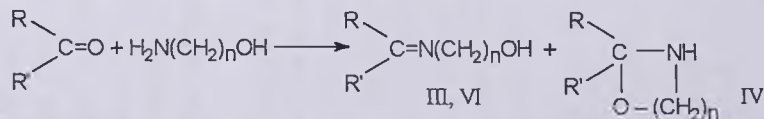
Таким образом, из приведенных примеров видно, что ни в одном случае не получается смесь продуктов, т.е. направление ацилирования определяет не количество таутомера, а его реакционная способность. Что касается таутомера IV, то он, по-видимому, очень быстро превращается в III [3].

Таутомерное превращение гидроксилсодержащих иминов в оксазациклоалканы, по существу, представляет собой присоединение спиртовой функции к C=N связи, причем полученные нами данные говорят о том, что первая стадия этого процесса, видимо, не имеет нуклеофильного характера, как отмечается в литературе [4]. Так, при взаимодействии фурфурола и *n*-нитробензальдегида с этанол- и пропаноламинами, как и в случае с бензальдегидом [5], по данным ИК и ПМР спектроскопии, получаются только соответствующие имины VI, несмотря на то, что электроакцепторные группы должны увеличивать электрофильность C=N связи.



R=n-NO₂C₆H₄, n=2 (a); n-NO₂C₆H₄, n=3 (б); C₄H₃O⁻, n=2 (в); C₄H₃O⁻, n=3 (г).

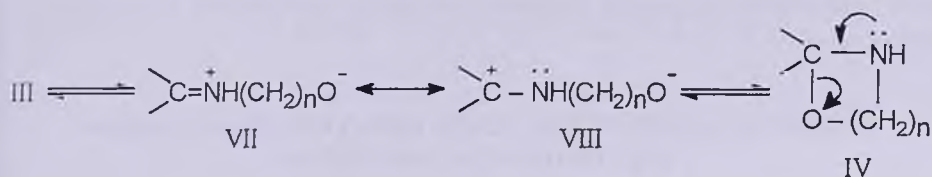
Выходы и физико-химические константы соединений III, IV, VI



Соединение	R	R'	n	Выход, %	Т.кип., °С Т.пл., °С	n_D^{20}	ИМ, cm^{-1}	ПМР, δ , м.д.
IIIa, IVa	CH ₃	Ph	2	55	100-105/2	1,5388	1640(C=N), 3100-3500(OH), 1580(NH), 1000-1100(C-O-C)	1,47 с (CH ₃ C ^N _O), 2,04 с (CH ₃ C=N), 2,88 ш (1H, OH), 3,2-4 м (CH ₂ CH ₂), 7,11-7,91 м (C ₆ H ₅)
IIIб, IVб	CH ₃	Ph	3	71	120-124/1,5	1,5474	1640(C=N), 3100-3500(OH), 1040-1100 (C-O-C), 1580(NH)	1,47 с (CH ₃ C ^N _O), 2,17 с (CH ₃ C=N), 2-2,2 м (CH ₂ CH ₂ CH ₂), 2,66-3,9 м (CH ₂ CH ₂ CH ₂), 4,35 ш (OH), 7,11-7,91 м (C ₆ H ₅)
IVв	Ph	Ph	2	73	178-179/3	1,6022		3,01 (1H, NH), 3,28-3,95 м (4H, CH ₂ CH ₂), 6,97-7,91 м (10H, 2C ₆ H ₅)
IVг	Ph	Ph	3	63	175-180/2	1,5958		1,77 квин (2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 3,02 т (1H, NH), 3,25 т (2H, CH ₂ N), 3,75 т (2H, CH ₂ O), 6,93-7,90 (10H, 2C ₆ H ₅)
VIa	H	n-NO ₂ C ₆ H ₄	2	77	86	—	1640(C=N) 3100-3600(OH)	3,77 м (4H, CH ₂ CH ₂), 4,3 ш (1H, OH), 7,86 д, 8,14 д (4H, C ₆ H ₄), 8,35 с (1H, CH=N)
VIб	H	n-NO ₂ C ₆ H ₄	3	72	190-195/2 Т.пл. 63	—	1630(C=N) 3100-3600(OH)	1,78 квин (2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 3,55м (4H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 4,8 ш (1H, OH), 7,73 д, 8,31 д (4H, C ₆ H ₄), 8,4с (1H, CH=N)
VIв	H	C ₄ H ₃ O	2	87	112/2	1,5560	1640(C=N) 3100-3500(OH)	3,8 м (4H, CH ₂ CH ₂), 5,45 ш (1H, OH), 6,42 ш (1H, CH=), 6,82 д (1H, OCH=CH), 7,56 с (1H, OCH=), 8,05 с (1H, CH=N)
VIг	H	C ₄ H ₃ O	3	80	107/1	1,5480		1,8 квин (2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 3,7 м (4H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 4,66 ш (1H, OH), 6,42 м (1H, OCH=CH), 6,77 д (1H, CH=), 7,52 с (1H, OCH=), 8,09 с (1H, CH=N)

В отличие от акцепторных групп донорные способствуют циклизации. Так, в случае ацетофенона образуется смесь таутомеров III и IV, а в случае бензофенона — почти только таутомер IV. Понятно, что заместитель будет влиять также на термодинамическую стабильность каждого таутомера [6].

На наш взгляд, переход иминов III в оксазациклоалканы IV обусловлен, вероятно, промежуточным образованием внутримолекулярной имминиевой соли VII, которая, перейдя в свою резонансную форму VIII, циклизуется, а движущей силой обратного перехода, т.е. превращения IV в VIII, является скрытый α -эффekt [7].



Экспериментальная часть

ПМР спектры (δ , м.д.) сняты на приборе "Perkin-Elmer R 12B" (60 МГц) в CCl_4 . В качестве стандарта использован ТМС. ИК спектры (ν , см^{-1}) сняты на приборе "UR-20".

Взаимодействие смеси таутомеров IIIa и IVa с уксусным ангидридом. К 4,89 г (0,03 моля) смеси IIIa и IVa в 20 мл бензола при 0-5°C добавляют по каплям 4,1 г (0,04 моля) уксусного ангидрида. На следующий день после отгонки растворителя и перегонки остатка получают 3,5 г (72,8%) N-(2-ацетоксиэтил)ацетофенонимина (Va) с т.кип. 134-140°C/3 мм, n_D^{20} 1,5004. ПМР спектр: 1,95 с, 2,0 с (6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$ и $\text{CH}_3\text{CO}-$); 3,37 т (2H, $\text{CH}_2\text{N}=\text{}$, $J=4$ Гц); 3,68 т (2H, CH_2O , $J=4$ Гц); 7,24-7,95 м (5H, C_6H_5). ИК спектры: 1640 ($\text{C}=\text{N}$), 1730 (CO).

Взаимодействие смеси таутомеров IIIб и IVб с уксусным ангидридом. Аналогично из 3,54 г (0,02 моля) смеси таутомеров IIIб и IVб и 3,1 г (0,03 моля) уксусного ангидрида получают 3,1 г (70%) N-(3-ацетоксипропил)ацетофенонимина Vб с т.кип. 141°C/1,5 мм, n_D^{20} 1,5028. ПМР спектр: 1,55 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 4,08 т (2H, CH_2 , $J=5$ Гц); 6,97-7,95 м (5H, C_6H_5). ИК спектр: 1645 ($\text{C}=\text{N}$), 1740 (CO).

Взаимодействие 2,2-дифенилоксазолидина-1,3 (IVв) с уксусным ангидридом. Аналогично при взаимодействии 4,5 г (0,02 моля) IVв с 3,1 г (0,03 моля) уксусного ангидрида получают 3,9 г (73%) Vв с т.кип. 185-186°C/3 мм, n_D^{20} 1,5738. ПМР спектр: 1,75 с (3H, CH_3CO); 3,24 т (2H, CH_2N , $J=4$ Гц); 4,04 т (2H, CH_2O , $J=4$ Гц); 6,62-7,55 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$). ИК спектр: 1625 ($\text{C}=\text{N}$), 1720 (CO).

Взаимодействие 2,2-дифенилоксазина-1,3 (IVг) с уксусным ангидридом. Аналогично из 4,8 г (0,02 моля) IVг и 3,1 г (0,03 моля) уксусного ангидрида получают 4,2 г (75%) Vг с т.кип. 187-188°C/1,5 мм. n_D^{20} 1,5640. ПМР спектр: 1,60 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,85 с (3H, CH_3CO); 3,20 т (2H, CH_2N , $J=5$ Гц); 4,05 т (2H, CH_2O , $J=5$ Гц); 6,90-7,90 м (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$). ИК спектр: 1620 ($\text{C}=\text{N}$), 1720 (CO).

Взаимодействие карбонильных соединений с аминоспиртами. Смесь 0,2 моля карбонильного соединения, 0,4 моля аминоспирта, 70 мл ксилола и 0,1 г йода нагревают до полного выделения воды. После удаления растворителя остаток перегоняют под вакуумом. Полученные физико-химические данные и выходы продуктов приведены в таблице.

ՀԻՊՐՈԲՍԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԻՍԽՆՆԵՐԻ ՕՂԱԿԱ-ԳՃԱՅԻՆ ՏԱՌԻՏՈՄԵՐԻԱՅԻ ՈՐՈՇ ՀԱՐՅԵՐ

Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Ա. Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ, Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ցույց է արված, որ ացետոֆենոնի եւ բենզոֆենոնի ու էթանոլ- եւ պրոպալ- նոլաճինների փոխազդեցությունից ստացված տաուտոմերային խառնուրդի ացիլ- լումը քացախաթթվի անհիդրիդով բերում է միայն համապատասխան էսթերների առաջացմանը, ինչը վկայում է ռեակցիայի պայմաններում տաուտոմերների մեկը մյուսին արագ անցման մասին: Ելնելով ստացված արդյունքներից արված է որոշակի դատողություններ տաուտոմերների փոխադարձ անցման շարժիչ ուժերի մասին:

SOME QUESTIONS OF RING-CHAIN TAUTOMERISM IN THE SERIES OF HYDROXYCONTAINING IMINES

S. G. KONKOVA, A. E. BADASYAN, A. Kh. KHACHATRYAN and M. S. SARGSYAN

Earlier it has been shown, that on acylation of β -hydroxyethyl- and γ -hydroxy-propylbenzalimines by the chloroanhydrides of organic acids depending on nature of the amines used either the corresponding esters (O-acylation) or the corresponding oxazacycloalkans amides (N-acylation), are formed whereas with the anhydrides of acids only N-acylation reaction takes place. In spite of this no chain tautomer in solution was discovered.

In this report has been shown, that on the reaction of acetic anhydrid with the imines, obtained from acetophenone reaction with ethanol- and propanalamine, which according to of H-NMR spectral data are formed almost in equal amounts in two tautomer forms, only the products of O-acylation are formed. On the acylation of the imines obtained from the benzophenone with similar structure, only corresponding esters are forming.

The data obtained definitely show, that tautomer transfer one to another under acylation condition takes place very quickly, and direction of acylation is determined not by the amount of the tautomer, but by its reactivity.

Suggestion about driving forces of tautomer conversion has been put forward.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Атнарян О.С., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С., Довлатян В.В.* // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №3-4, с.161.
- [2] *Lambert J.B., Majchrzak M.W.* // J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, v.102, p.3588.
- [3] *Astudillo Mario E. Alva, Chorocho Norris C.J., Jarvis Terence C., Jonson David C., Lervis Colin C., McDonnel Peter D.* // Tetrahedron, 1985, v.41, №24, p.5919.
- [4] *Baldvin J.E., Urban F.J., Cooper R.D.G., Jose F.L.* // J. Am. Chem. Soc., 1973, v.95, p.2401.
- [5] *Zen-inchi Horrii, Tareshi Inoi* // Chem. Pharm. Bull., 1965, v.13, p.1151.
- [6] *Fölöp Ferenc, Pihlaja Kalevi, Mattinen Jorma, Bernath Gabor* // Tetrahedron, 1987, v.43, №8, p.1863.
- [7] *Геворкян А.А., Саргсян М.С.* // ЖОрХ, 1990, т.26, вып.3, с.1810.