

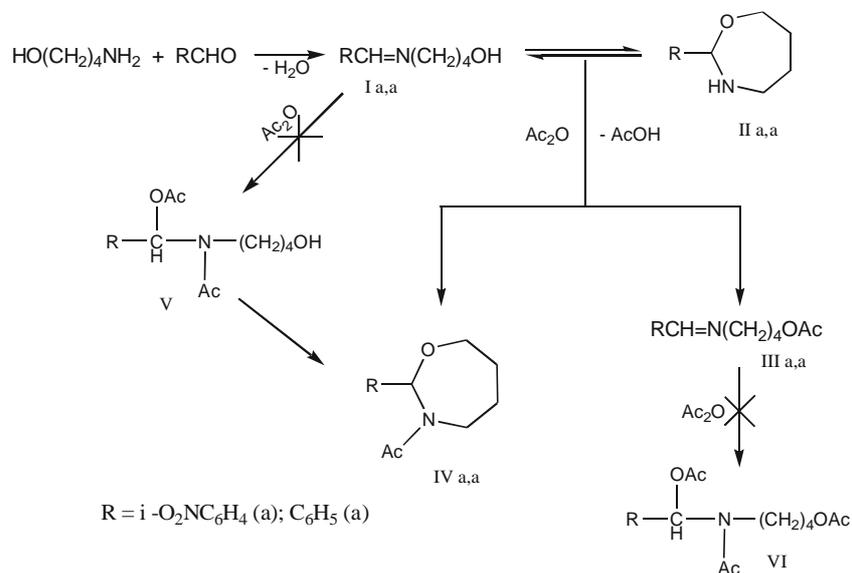
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.415 + 547.239 + 547.78

АЦИЛИРОВАНИЕ N-(4-ГИДРОКСИ)БУТИЛАРАЛЬДИМИНОВ. ГИДРОКСИИМИН – ПЕРГИДРО-1,3-ОКСАЗЕПИНОВАЯ ТАУТОМЕРИЯ

Существование кольчато-цепной таутомерии в ряду N-(2-гидрокси)этил- и N-(3-гидрокси)пропилиминов известно давно (1), и на этом явлении основан один из доступных методов синтеза различных производных 1,3-оксазолидина и тетрагидро-1,3-оксазина (2). Аналогичные исследования в области N-(4-гидрокси)бутилиминов (I) проведены лишь в одной работе (3), где сообщается, что, согласно данным ИК спектроскопии, они находятся в линейной форме.

С целью нахождения нового пути синтеза производных пергидро-1,3-оксазепина, основанного на возможности существования кольчато-цепной таутомерии в ряду N-(4-гидрокси)бутиларальдиминов, нами синтезированы имины Ia,b взаимодействием ароматических альдегидов и 4-аминобутанола-1 и исследовано их ацилирование.



Согласно ЯМР ^1H спектральным исследованиям, соединения Ia,б в растворах в CCl_4 и ДМСО (d_6) действительно находятся только в линейной форме. Проведенные опыты по ацилированию показали, что взаимодействие иминов Ia,б с уксусным ангидридом при 20°C в бензоле приводит к смеси N-(4-ацетокси)бутиларальдиминов IIIa,б и 2-арил-3-ацетилпергидро-1,3-оксазепинов IVa,б в соотношении 1:3, причем последние получают в виде двух конформеров. Образование соединений IV свидетельствует о существовании кольчато-цепной таутомерии в N-(4-гидрокси)бутиларальдиминов, поскольку альтернативный путь образования циклического продукта – присоединение уксусного ангидрида к $\text{C}=\text{N}$ двойной связи (V) с последующей циклизацией, не имеет места, о чем свидетельствует отсутствие продукта дальнейшего присоединения уксусного ангидрида к соединению III, т.е. соединения VI.

N-(4-Гидрокси)бутил-*l*-нитробензальдимин (Ia). Смесь 7,25 г (0,05 моля) *l*-нитробензальдегида, 4,45 г (0,05 моля) бутаноламина и 30 мл бензола нагревали с насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды. После удаления бензола получили 8,3 г (74 %) соединения (а с т.кип. $200\text{-}205^\circ/3$ мм, т.пл. $59\text{-}60^\circ\text{C}$. Найдено, %: N 11,8. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: N 12,61. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3200-3500(OH), 1650(C=N), 1600, 760, 730 (C_6H_4). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО d_6 / CCl_4 : 1/3): 1,53 м (2H, CH_2); 1,73 м (2H, CH_2); 3,46 т д (2H, $^3\text{J}=6,4$, $^3\text{J}=5,1$, OCH₂); 3,66 т д (2H, $^3\text{J}=6,9$, $^4\text{J}=1,5$ (CH_2)); 3,99 т (1H, $^3\text{J}=5,1$, OH); 7,96 м (2H) и 8,25 м (2H, C_6H_4); 8,42 т (1H, $^4\text{J}=1,5$, N=CH).

N-(4-Гидрокси)бутилбензальдимин (Iб). Аналогично из 5,3 г (0,05 моля) бензальдегида, 4,45 г (0,05 моля) 4-аминобутанола получили 6,85 г (77,4 %) (б с т.кип. $129^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5532 [3]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО d_6 / CCl_4 : 1/3) : 1,53 м (2H, CH_2); 1,71 м (2H, CH_2); 3,46 т (2H, $^3\text{J}=6,4$, OCH₂); 3,59 т д (2H, $^3\text{J}=6,7$, $^4\text{J}=1,5$ (CH_2)); 3,95 ш (1H, OH); 7,35-7,39 м (3H) и 7,66-7,72 м (2H, C_6H_5); 8,25т (1H, $^4\text{J}=1,5$, (=CH).

Взаимодействие Ia с уксусным ангидридом. К раствору 4,5 г (0,02 моля) Ia в 15 мл сухого бензола при $5\text{-}10^\circ\text{C}$ добавили по каплям 4,08 г (0,04 моля) уксусного ангидрида. На следующий день отогнали растворитель. Перегонкой получили 3,9 г (73,8 %) смеси IIIa и IVa, перегоняющейся при $215^\circ/3$ мм. Спектр ЯМР ^1H , III а, δ , м.д., (ДМСО - d_6): 1,7-1,8 м (CH_2)₂; 2,00 с (CH_3); 3,68 т д ($\text{J}_1=6,4$, $\text{J}_2=1,5$ (CH_2)); 4,06 т ($\text{J}=6,4$, OCH₂); 7,96 м и 8,25 м (C_6H_4); 8,43 т ($\text{J}=1,5$, N=CH). Спектр ЯМР ^1H , IV а, δ , м.д., (ДМСО - d_6): 2,16 с (CH_3); 1,6-1,9 м (CH_2)₂; 3,09 ддд ($\text{J}_1=15,1$, $\text{J}_2=11,1$, $\text{J}_3=1,8$) + 3,49-3,71 м + 4,14 м (NCH₂ + OCH₂); 6,61 с (NCHO); 7,65 м и 8,15 м (C_6H_4); (один конформер).

2,12 с (CH_3); 6,17 с (NCHO); 7,62 м и 8,20 м (C_6H_4); (другой конформер).

Взаимодействие Iб с уксусным ангидридом. Аналогично из 3,54 г (0,02 моля) Iб), 4,08 г (0,04 моля) уксусного ангидрида получили 2,97 г (68 %) смеси IIIб и IVб, перегоняющейся при $150\text{-}152^\circ/3$ мм. Спектр ЯМР ^1H , III б, δ , м.д. (ДМСО- d_6): 2,0 с (CH_3); 3,6 т д ($\text{J}=6,4$, (CH_2)); 4,05 т ($\text{J}=6,4$, OCH₂); 7,58 м и 7,7 м (C_6H_5); 8,26 т ($\text{J}=5,1$, N=CH). Спектр ЯМР ^1H , IV б, δ , м.д., (ДМСО- d_6): 2,0 9 с и 2,16 с (CH_3); 1,6-1,9 м (CH_2)₂; 3,1 ддд ($\text{J}_1=15,1$, $\text{J}_2=11,1$, $\text{J}_3=1,8$) + 3,49-3,65 м + 4,15м (NCH₂ + OCH₂); 6,02 с и 6,55 с (NCHO); 7,25-7,40 м (C_6H_5); (два конформера).

**N-(4-ՀԻԴՐՕՔՍԻ)ԲՈՒՏԻԼԱՐԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ԱՑԻԼՈՒՄ:
ՀԻԴՐՕՔՍԻՄԻՆ – ՊԵՐՀԻԴՐՈ-1,3-ՕՔՍԱԶԵՊԻՆԱՅԻՆ ՏԱՌԻՏՈՄԵՐԻՍ**

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

Ցույց է տրվել, որ N-(4-հիդրօքսի)բուտիլարալդիմինների և քացախաթթվի անհիդրիդի փոխազդեցության արդյունքում, բացի O-ացիլման արգասիքից, ստացվում է նաև 2-արիլ-3-ացետիլպերիդրո-1,3-օքսազեպին: Վերջիններիս առաջացումը վկայում է N-(4-հիդրօքսի)բուտիլարալդիմիններում օղակա-շղթայական տաուտոմերիայի առկայության մասին:

**THE ACYLATION OF N-(4-HYDROXY)BUTYLARALDIMINES.
HYDROXYIMINE – PERHYDRO-1,3-OXAZEPINE TAUTOMERISM**

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

It has been shown, that at the interaction of N-(4-hydroxy)butylaraldimines with acetic anhydride, in addition to the product of O-acylation also the 2-aryl-3-acetylperhydro-1,3-oxazepine is obtaining. The formation of the last product is evidence of the existence of the ring - chain tautomerism in N-(4-hydroxy)butylaraldimines.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Alva Astudillo M.E., Chokotho Norris C.J., Jarvis T.C., Johnson C.D., Levis C.C., McDonnell P.D.* // Tetrahedron, 1985, v.41, N 24, p.5919.
[2] *Рахманкулов Д.Л., Зорин В.В., Латыпова Ф.Н., Злотский С.С., Караханов Р.А.* // ХГС, 1982, N 4, с. 435.
[3] *Bergman E.D., Kaluszyn A.* // Rec. trav. chem., 1959, v. 78, p.331.

Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 VIII 2007

**Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ
Ս. Ս. ԱՅՕՅԱՆ
Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ
Ա. Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ
Մ. Ս. ՍԱՐԳՅԱՆ**