

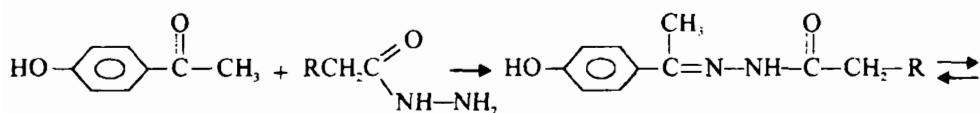
УДК 547.572+547.298

А.А. АВЕТИСЯН, Г.Г. ТОКМАДЖЯН, Л.В. КАРАПЕТЯН

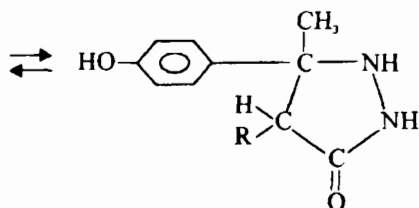
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ *p*-ОКСИАЦЕТОФЕНОНА
 С ГИДРАЗИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Взаимодействием *p*-оксиацетофенона с гидразидами некоторых карбоновых кислот синтезированы соответствующие алкил(цианалкил)карбонилгидразоны. Изучена возможность кольчато-цепной таутомерии в синтезированных системах.

В продолжение ранее проведенных исследований по синтезу модельных систем для изучения кольчато-цепной таутомерии замещенных гидразонов [1–3] нами изучено взаимодействие *p*-оксиацетофенона с гидразидами циануксусной и ряда алифатических карбоновых кислот. Разработаны оптимальные условия реакции и показано, что вышеупомянутое взаимодействие протекает при кипячении эквимольных количеств исходных компонентов в среде абсолютного этанола в течение 7–8 часов, что приводит к целевым продуктам А, 1–5 (см. табл. 1) с довольно высокими выходами (80–90%):



А, 1 - 5



В, 1 - 5

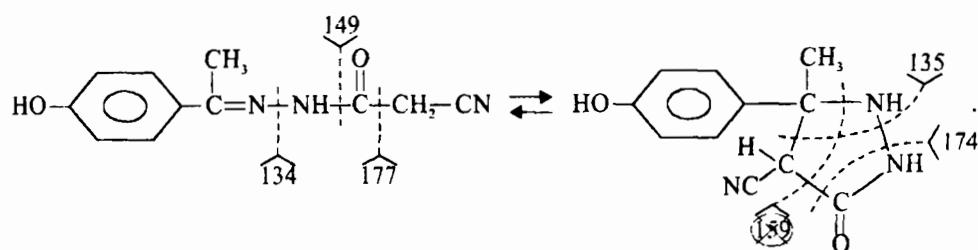
1. R=H 2. R=CH₃ 3. R=C₂H₅ 4. R=C₃H₇ 5. R=CN.

Строение синтезированных соединений было доказано ИК- и ПМР-спектральными данными (см. табл. 2), которые свидетельствуют об отсутствии циклической (пиразолидоновой) В формы в указанных системах.

Так, в ИК-спектрах присутствуют поглощения при $1500, 1580, 1600\text{см}^{-1}$, характерные для ароматического кольца и при 1630см^{-1} для $\text{C}=\text{N}$ связи, которая с ним сопряжена. А в ПМР-спектрах, кроме других характерных сигналов, приведенных в табл. 2, наличие сигналов метиленовой группы ($-\text{CH}_2-$) в ацильной части молекулы (от 2,6 до 4,1 м.д. в зависимости от заместителей) также свидетельствует о линейной структуре синтезированных систем. В данном случае, когда объектами исследования являются производные ацетофенона, вышеотмеченное вполне объяснимо, так как линейная структура стабилизирована сопряжением ароматического кольца с $\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}$ группой.

Однако окончательное решение вопроса о возможности кольчато-цепной таутомерии в системах 1–5 могло дать лишь их масс-спектральное исследование в газовой фазе, поскольку в этом случае устраняется влияние растворителя, а также отсутствуют межмолекулярные взаимодействия [2]. Для идентификации кольчато-цепных таутомеров применение масс-спектрального анализа особенно ценно, так как и линейная, и циклическая структуры имеют специфический характер фрагментации и могут быть легко идентифицированы. Известно также, что наличие электронноакцепторных групп как в карбонильной, так и ацильной частях молекулы или хотя бы в одной из них способствует образованию пиразолидоновой формы.

С учетом этого факта, соединение 5 ($\text{R}=\text{CN}$) было подвергнуто масс-спектральному исследованию в газовой фазе методом электронного удара:



Набор полученных сигналов в масс-спектре соединения 5 говорит об одновременном присутствии обоих таутомеров в газовой фазе $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$. Так, сигналы ионов с m/z 177 ($\text{M}^+-\text{CH}_2\text{CN}$), 149 ($\text{M}^+-\text{COCH}_2\text{CN}$) и 134 (M^+-NHCOCN) характерны только для линейной формы. О наличии циклической формы свидетельствуют сигналы ионов с m/z 135 (M^+-NHCN) и 174 (M^+-NHCO). Отсутствие же иона с m/z 159, которое характерно для циклической формы, говорит о том, что равновесие между кольчато-цепными таутомерами сдвинуто в сторону линейной формы А.

Экспериментальная часть. ИК-спектры сняты на спектрометре Specord 751R в вазелиновом масле, ПМР-спектры – на Tesla BS-497 (с рабочей частотой 100МГц) с применением в качестве внутреннего стандарта гексаметилдисилана. Масс-спектр электронного удара (прямой ввод) был получен на приборе MX-1321А при энергиях ионизации $50-70\text{эВ}$. Чистота синтезированных соединений контролировалась методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе элюентов ацетон–бензол (1:2), проявление – параами йода и в ультрафиолетовом свете.

Гидразиды карбоновых кислот синтезированы взаимодействием соответствующих этиловых эфиров с гидразингидратом по известным методам [4, 5].

Таблица 1

Физико-химические константы А, 1-5

Соединение	R	Т. пл., °С	R _f	Выход, %
1	H	216	0.58	88
2	CH ₃	210	0.60	89
3	C ₂ H ₅	190	0.62	89
4	C ₃ H ₇	196	0.63	80
5	CN	256	0.65	90

Таблица 2

ИК- и ПМР-спектры соединения А, 1-5

№	ПМР-спектр, δ, м.д.	ИК-спектр, ν, см ⁻¹
1	2.0с(3H, <u>CH₃-C=N</u>), 3.65с(3H, CH ₃), 6.8-7.7м(4H, аром.), 9.8с(1H, OH), 10.3с(1H, NH)	1500, 1580, 1600 (аром.) 1630(C=N сопр.) 1650(C=O амидный) 3200(NH, ассоц. с C=O) 3580(OH)
2	1.1т(3H, CH ₂ - <u>CH₃</u>), 2.25с(3H, <u>CH₃-C=N</u>), 2.65к(2H, <u>CH₂-CH₃</u>), 6.7-7.7м(4H, аром.), 9.7с(1H, OH), 10.3с(1H, NH)	1500, 1580, 1600(аром.), 1630(C=N сопр.) 1650(C=O амидный) 3230(NH, ассоц. с C=O) 3580(OH)
3	0.9т(3H, CH ₂ -CH ₂ - <u>CH₃</u>), 1.4-1.8м(2H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₃), 2.2с(3H, <u>CH₃-C=N</u>), 2.6т(2H, <u>CH₂-CH₂-CH₃</u>), 6.7-7.5м(4H, аром.), 9.4с(1H, OH), 10.15с(1H, NH)	1500, 1580, 1600(аром.), 1630(C=N сопр.) 1650(C=O амидный) 3230(NH, ассоц. с C=O) 3600(OH)
4	0.9т (3H, CH ₂ -(CH ₂) ₂ - <u>CH₃</u>), 1.0-1.7м(4H, CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₃), 2.1с (3H, <u>CH₃-C=N</u>), 2.6т (2H, <u>CH₂-(CH₂)₂-CH₃</u>), 6.6-7.5м(4H, аром.), 9.35с(1H, OH), 10.0с(1H, NH)	1500, 1580, 1600(аром.), 1630(C=N сопр.) 1650(C=O амидный) 3240(NH, ассоц. с C=O) 3600(OH)
5	2.2с(3H, <u>CH₃-C=N</u>), 4.1с(2H, <u>CH₂-C≡N</u>), 6.7-7.6м(4H, аром.), 10.0с(1H, OH), 10.85с(1H, NH)	1500, 1580, 600(аром.), 1630(C=N сопр.) 1700(C=O амидный) 3230(NH, ассоц. с C=O) 2280(C≡N) 3580(OH)

Таблица 3

Масс-спектр соединения 5 (фрагменты с интенсивностью больше 10%)

m/z (отн. интенсивность, % макс.)
217 (100) M, 216 (46), 202 (14), 177 (24), 174 (11), 149 (53), 135 (11), 134 (23), 121 (21), 120 (13), 119 (28), 108 (27), 93 (11), 91 (12), 81 (12), 65 (17)

Взаимодействие п-оксиацетофенона с гидразидами кислот (А, 1-5). Смесь 0.34г (0.0025моль) п-оксиацетофенона, 0.0025моль гидразида карбоновой кислоты и 10мл абсолютного этанола кипятят с обратным холодильником в течение 7-8 часов. После отгонки части растворителя выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и сушат на воздухе. Физико-химические константы, ИК-, ПМР- и масс-спектральные данные приведены в табл. 1-3.

Кафедра органической химии

Поступила 02.07.2002

ЛИТЕРАТУРА

1. Аветисян А.А., Каграманян А.А., Маркарян Ш.А., Меликян Г.С. – Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 385.
2. Овчаренко В.В., Терентьев П.Б., Аветисян А.А., Каграманян А.А. – ХГС, 1995, с. 1525
3. Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Карапетян Л.В., Согомонян С.А. – Арм. хим. ж., 2002, т.55, № 4.
4. Органические реакции. Под редакцией К.А. Кочешкова. М.: ИЛ, 1951, сб. 3, с. 366.
5. Хейльброн И. и Бенбери Г. М. Словарь органических соединений. М.: ИЛ, 1949, т. I, с. 6, с. 372; т. III, с. 517.

Ա.Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ.Գ. ԹՈՔՄԱԶՅԱՆ, Լ.Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ա-ՕՔՍԻԱՑԵՏՈՖԵՆՈՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱ-
ՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՀԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ամփոփում

Ա-Օքսիացետոֆենոնի և որոշ կարբոնաթթուների հիդրազիդների փոխազդեցությամբ սինթեզել ենք համապատասխան ալկիլ (ցիանալկիլ) կարբոնիլհիդրազոնները: Ուսումնասիրել ենք օղակաշղթայական տաուտոմերիայի հնարավորությունը սինթեզված համակարգերում:

A.A. AVETISYAN, G.G. TOKMAJYAN, L.V. KARAPETYAN

THE STUDY OF INTERACTION OF p-OXYACETOPHENONE WITH CARBONIC ACIDS HYDRAZIDES

Summary

The interaction between p-oxyacetophenone and a number of carbonic acids hydrazides gives corresponding alkyl (cyanoalkyl) carbonylhydrazones.

The possibility of ring-chain tautomerism in obtained systems has been studied.