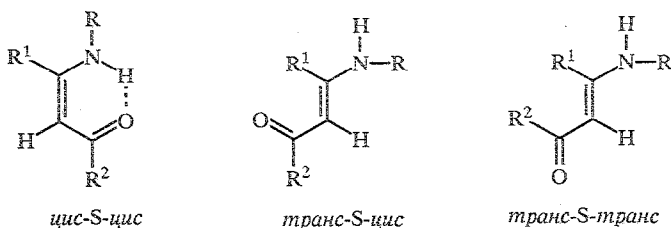


С. А. Ямашкин, М. А. Юровская

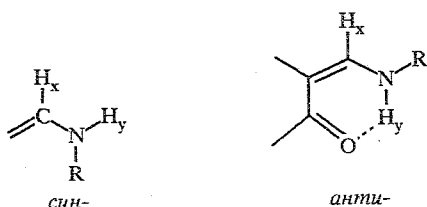
О *цис-транс*-ИЗОМЕРИИ ИНДОЛИЛЕНАМИНО-КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Проведен анализ спектров ПМР серии индолиленаминокарбонильных соединений: 3-(индолиламино)винилкетонов,  $\beta$ -индолиламинокротонатов, N-(индолил)аминометиленмалонатов. Установлено, что в используемых для регистрации спектров растворителях исследуемые енамины находятся в *цис-S-цис*-форме.

Вопросы о *цис-транс*-изомерии сопряженных енаминов широко изучены [1—5]. Рассматриваемые соединения могут находиться в *S-цис*- или *S-транс*-форме.

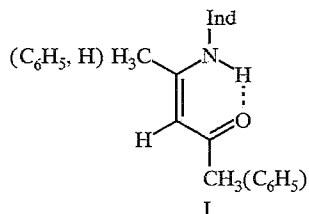


Обычно в неполярных растворителях наиболее устойчива *цис*-форма, а в ассоциирующих или полярных средах — *транс*-структура. Однако большинство авторов сходятся во мнении, что монозамещенные енамины имеют склонность к преимущественному существованию в *цис*-формах, что обусловлено возможностью образования хелатного цикла за счет водородной связи. Отмечен взаимный переход *цис-транс*-форм при смене растворителя и изменении температуры. Наиболее эффективным методом изучения структуры енаминов, особенно ароматических, является спектроскопия ПМР. Для соединений, содержащих хотя бы один протон при атоме азота, критерием строения изомера служит химический сдвиг протона NH, имеющий характерные величины для различных изомеров. Например, в смеси изомерных кротонатов сигнал протона NH для *цис*-хелатированной формы наблюдается в области 7,7...8,9, для *транс*-формы — 5,3...5,6 м. д.; в  $\beta$ -алкиламиновинилкетонах (альдегидах) в области 9,7...14 (*цис*) и 5,0...6,75 м. д. (*транс*). Для енаминов с R<sup>1</sup> = H хелатно связанная *цис-S-цис*-форма обуславливает *анти*-расположение протонов H<sub>x</sub>H<sub>y</sub> и большие значения КССВ ( $J_{xy(анти)}$ ) ~13 Гц). В *S-транс*-системах протоны H<sub>x</sub> и H<sub>y</sub> находятся в *син*-положении и величина этой константы составляет 7...8 Гц.



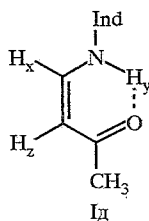
Константа  $J_{xy}$  с увеличением объема заместителя R может возрастать.

Изучение *цис-транс*-изомерии полученных нами индолиленаминов затруднено из-за низкой растворимости в неполярных растворителях. Большинство спектров ПМР для енаминов I, II, III сняты в ДМСО и ацетоне и лишь для единичных веществ в качестве растворителя был использован  $CCl_4$ . Тем не менее данные спектров ПМР (табл. 1—3) дают возможность судить о той или иной форме енаминокарбонильного соединения. Так, для 3-(индолиламино)винилкетонов I в зависимости от заместителей химические сдвиги протона NH колеблются в пределах 12,07...13,50 м. д., причем химический сдвиг этого протона в спектрах фенилзамещенных енаминокетонов всегда больше, чем енаминов с алкильными группами. Алкильная и метоксигруппа в бензольном кольце индола в незначительной степени сдвигают сигнал протона NH в более сильные поля. Не наблюдается существенного влияния растворителя на положение сигнала протона NH. В спектрах ПМР, снятых в  $CCl_4$ , происходит лишь слабый сдвиг обсуждаемого сигнала в более слабое поле. Сравнивая полученные нами данные с литературными, можно констатировать, что индолиламиновинилкетоны Ia—ш (табл. 1), согласно данным спектров ПМР, находятся в *цис*-хелатированной форме.



Полярные растворители (ДМСО, ацетон) не способствуют, по крайней мере при комнатной температуре, их изомеризации.

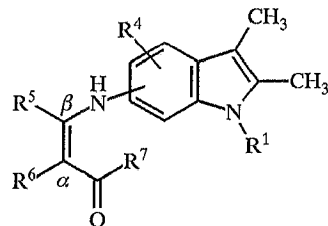
Для соединения Id (табл. 1) помимо химического сдвига сигнала протона NH о *цис*-расположении заместителей свидетельствует величина  $J_{xy}$ , составляющая 16 Гц, что говорит об *анти*-расположении протонов  $H_x$  и  $H_y$ .



Кроме того,  $J_{xy}$  (8 Гц) подтверждает взаимное *цис*-расположение протонов  $H_x$  и  $H_z$ , а следовательно, *транс*-расположение по отношению к ацетильной группе.

Для 3-(1Н-индолиламино)винилкетонов в спектрах ПМР проявляется сигнал индольного протона NH в области 10...11 м. д., т. е. в более сильных полях, чем для аминного NH. Отнесение сигналов протонов NH индола сделано на основании отсутствия сигналов в области 10...11 м. д. для енаминов, полученных на основе соответствующих N-метилиндолов. Таким образом, для всех индолиламиновинилкетонов  $\delta_{NH}$ (амин) всегда больше на 1...2 м. д., чем NH(индол). В отличие от этого в спектрах ПМР (табл. 2) индолиламинокротонатов II сигнал протона NH(амин) претерпевает слабополюсный сдвиг и, в зависимости от положения в бензольном кольце и характера заместителей, проявляется в области 8,46...10,10 м. д., в то время как положение сигнала индольного протона NH не изменяется. Как уже отмечалось, такие химические сдвиги енаминного протона NH характерны для *цис*-построенных аминокротонатов.

## Спектры ПМР енаминокетонов I

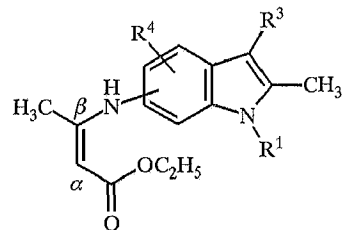


Соединение	Положение NH	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	Химические сдвиги, $\delta$ м. д.*, КССВ, Гц										
							индольный фрагмент							енаминный фрагмент			
							1-Н	2-Н	3-Н	4-Н	5-Н	6-Н	7-Н	NH	R <sup>6</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>7</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Ia	5	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	10,45с	—	—	6,98д $J_{46} = 2$	—	6,62 $J_{76} = 8$	7,06д	12,46с	5,00с	—	—
Iб	5	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,59с	—	—	6,85д $J_{46} = 2$	—	6,48к $J_{76} = 8$	7,00д	13,09с	6,07с	7,60м 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
Iв	5	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3,48с CH <sub>3</sub>	2,20с CH <sub>3</sub>	2,09с CH <sub>3</sub>	—	—	7,20м	—	13,02с	5,85с	7,20м 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
Iг	5	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	11,20с	2,17с CH <sub>3</sub>	2,13с CH <sub>3</sub>	—	—	7,00м	—	12,17д $J_{NH\beta} = 16$	5,18д	7,40к $J_{\alpha\beta} = 8$	1,96 CH <sub>3</sub>
Id	5	H	6-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	10,41с	2,30 CH <sub>3</sub>	2,13 CH <sub>3</sub>	7,13с	—	3,79с OCH <sub>3</sub>	6,89с	12,07с	5,18с	1,88с CH <sub>3</sub>	1,98с CH <sub>3</sub>
Ie	5	H	6-OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,35с	2,20с CH <sub>3</sub>	1,83с CH <sub>3</sub>	6,80с	—	3,80с OCH <sub>3</sub>	6,50с	12,75с	6,07с	7,70м	
Iж	5	H	7-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	10,50с	2,35с CH <sub>3</sub>	2,12с CH <sub>3</sub>	6,95с	—	2,46с CH <sub>3</sub>	6,60с	12,33с	5,14с	1,93с CH <sub>3</sub>	2,00 CH <sub>3</sub>

Из	5	H	7-CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,40c	2,26c CH <sub>3</sub>	—	6,63c	—	6,90c	2,26c CH <sub>3</sub>	13,00c	6,06c	7,65м	
Ии	6	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	10,28c	—	—	7,26д J <sub>54</sub> = 8	6,67к	—	6,97д J <sub>75</sub> = 2	12,45c	5,05c	—	—
Ик	6	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,24c	—	—	7,10д	6,50к	—	6,73д	13,12c	6,05c	7,60	
Ил	6	H	5-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	10,56c	2,10c CH <sub>3</sub>	2,00c CH <sub>3</sub>	7,16c	2,16c CH <sub>3</sub>	—	6,92c	12,32c	5,13c	1,73c CH <sub>3</sub>	1,86c CH <sub>3</sub>
Им	6	H	5-CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,30c	2,10c CH <sub>3</sub>	2,00c CH <sub>3</sub>	7,10c	2,34 c CH <sub>3</sub>	—	6,38c	13,06c	6,08c	7,65м 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
Ин	6	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	3,56c CH <sub>3</sub>	2,16c CH <sub>3</sub>	2,13c CH <sub>3</sub>	7,23c	2,23c CH <sub>3</sub>	—	7,13c	12,26c	5,13c	1,76c CH <sub>3</sub>	1,92c CH <sub>3</sub>
Ио	6	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3,30c CH <sub>3</sub>	2,10c CH <sub>3</sub>	2,00c CH <sub>3</sub>	7,22c	2,34c CH <sub>3</sub>	—	6,55c	12,98c	6,08c	7,70м 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
Ип	6	H	5-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	10,37c	2,33c CH <sub>3</sub>	2,19c CH <sub>3</sub>	6,99c	3,82c OCH <sub>3</sub>	—	7,05c	12,17c	5,19c	1,94c CH <sub>3</sub>	2,01c CH <sub>3</sub>
Ир	6	H	5-OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,15c	2,25c CH <sub>3</sub>	2,15c CH <sub>3</sub>	6,43c	3,90c OCH <sub>3</sub>	—	6,93c	12,74c	6,07c	7,70м 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
Ис	6	H	7-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	9,42c	2,29c CH <sub>3</sub>	2,17c CH <sub>3</sub>	7,28д J <sub>45</sub> = 9	6,75д	—	2,25c CH <sub>3</sub>	12,55c	5,10c	1,75c CH <sub>3</sub>	2,04c CH <sub>3</sub>
Ит	6	H	7-CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,50c	2,35c CH <sub>3</sub>	2,10c CH <sub>3</sub>	6,94 J <sub>45</sub> = 7	6,38д	—	2,46c CH <sub>3</sub>	12,94c	6,11c	7,65м 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
Иу	6	H	7-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	10,78c	2,25c CH <sub>3</sub>	2,09c CH <sub>3</sub>	6,66д	6,58д	—	3,90c OCH <sub>3</sub>	12,24c	5,17c	1,76c CH <sub>3</sub>	2,01c CH <sub>3</sub>
Иф	6	H	7-OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,73c	2,40c CH <sub>3</sub>	2,31c CH <sub>3</sub>	6,29д J <sub>45</sub> = 11	6,14д	—	3,80c OCH <sub>3</sub>	12,89c	6,10c	7,62м 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
Их	7	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	10,50c	—	—	6,80м		—	—	12,10c	5,20c	—	—
Иц	7	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,30c	—	—	7,05м		—	—	12,80c	6,00c	7,05м 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
Ич	7	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	—	—	—	6,90м		—	—	12,10c	5,20c	—	—
Иш	7	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4,00c CH <sub>3</sub>	2,30c CH <sub>3</sub>	2,20c CH <sub>3</sub>	—	7,05c	—	—	13,05c	6,00c	7,05м 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

\* Спектры сняты в ДМСО (соединения Ia,б,и,к,л,н), в CCl<sub>4</sub> (соединения Ic,ш), в ДМСО-D<sub>6</sub> (соединения Ив,г,д,е,ж,з,л,м,н,о,п,р,т,у,ф).

## Спектры ПМР аминокротонатов II

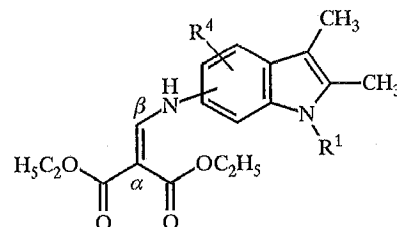


Соединение	Положение	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д., КССВ, Гц										
					индолильный фрагмент							синаминный фрагмент			
					1-Н	2-Н	3-Н	4-Н	5-Н	6-Н	7-Н	NH	$\alpha$ -Н	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Па	5	H	H	H	10,40 с	2,42 с	6,04 с	7,26 д $J_{46} = 2$	—	6,80 к $J_{67} = 9$	7,28 д	10,00 с	4,59 с	1,89 с	1,21 т 4,13 к $J = 7$
Пб	5	H	CH <sub>3</sub>	H	10,42 с	2,37 с CH <sub>3</sub>	2,21 с CH <sub>3</sub>	7,24 д $J_{46} = 2$	—	6,84 к $J_{67} = 9$	7,28 д	9,82 с	4,63 с	1,92 с	1,25 т 4,13 к $J = 7$
Пв	5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3,62 с CH <sub>3</sub>	2,28 с CH <sub>3</sub>	2,15 с CH <sub>3</sub>	7,08 с	—	6,68 к $J_{67} = 9$	6,93 д	10,13 с	4,48 с	1,78 с	1,17 т 4,05 к $J = 7$
Пг	5	H	CH <sub>3</sub>	6-CH <sub>3</sub>	10,46 с	2,25 с CH <sub>3</sub>	2,17 с CH <sub>3</sub>	7,12 с	—	2,30 с CH <sub>3</sub>	7,12 с	9,95 с	4,62 с	1,75 с	1,25 т 4,08 к $J = 7$
Пд	5	H	CH <sub>3</sub>	6-OCH <sub>3</sub>	10,27 с	2,23 с CH <sub>3</sub>	2,10 с CH <sub>3</sub>	7,25 с	—	3,83 с OCH <sub>3</sub>	6,87 с	10,21 с	4,58 с	1,79 с	1,22 т 4,00 к $J = 7$

Пе	5	H	CH <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>	10,60 с	2,32 с CH <sub>3</sub>	2,14 с CH <sub>3</sub>	6,75 с	—	6,62 с	2,40 с CH <sub>3</sub>	10,20 с	4,61 с	1,76 с	1,22 т 4,10 к J = 7
Пж	6	H	CH <sub>3</sub>	H	10,40 с	2,30 с CH <sub>3</sub>	2,14 с CH <sub>3</sub>	7,30 д J <sub>45</sub> = 9	6,74 к	—	7,12 д J <sub>57</sub> = 2	9,70 с	4,55 с	1,87 с	1,20 т 4,03 к J = 7
Пз цис- транс-	6	H	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	10,40 с	2,30 с CH <sub>3</sub>	2,18 с CH <sub>3</sub>	7,21 с	2,35 с CH <sub>3</sub>	—	7,21 с	10,02 с	4,62 с	1,75 с	1,22 т 4,10 к J = 7
					10,40 с	2,25 с CH <sub>3</sub>	2,18 с CH <sub>3</sub>	7,00 с	2,30 с CH <sub>3</sub>	—	6,93 с	8,00 с	4,22 с	2,22 с	1,10 т 3,86 к J = 7
Пи	6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	3,51 с CH <sub>3</sub>	2,33 с CH <sub>3</sub>	2,20 с CH <sub>3</sub>	7,07 с	2,33 с CH <sub>3</sub>	—	6,78 с	9,97 с	4,46 с	1,73 с	1,27 т 4,03 к J = 7
Пи' цис- транс-	6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	3,60 с CH <sub>3</sub>	2,31 с CH <sub>3</sub>	2,16 с CH <sub>3</sub>	7,19 с	2,31 с CH <sub>3</sub>	—	7,05 с	10,05 с	4,55 с	1,73 с	1,23 т 4,06 к J = 7
					3,60 с CH <sub>3</sub>	2,27 с CH <sub>3</sub>	2,16 с CH <sub>3</sub>	7,19 с	2,30 с CH <sub>3</sub>	—	6,98 с	7,98 с	4,15 с	1,78 с	1,07 т 3,84 к J = 7
Пк	6	H	CH <sub>3</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	9,92 с	2,18 с CH <sub>3</sub>	2,07 с CH <sub>3</sub>	6,58 с	3,66 с OCH <sub>3</sub>	—	6,73 с	8,46 с	4,50 с	1,75 с	1,25 т 4,06 к J = 7
Пл	6	H	CH <sub>3</sub>	7-OCH <sub>3</sub>	10,80 с	2,26 с CH <sub>3</sub>	2,15 с CH <sub>3</sub>	6,63 д J <sub>45</sub> = 9	6,54 д	—	3,91 с OCH <sub>3</sub>	10,10 с	4,61 с	1,71 с	1,21 т 4,09 к J = 7
Пл' цис- транс-	6	H	CH <sub>3</sub>	7-OCH <sub>3</sub>	10,70 с	2,28 с CH <sub>3</sub>	2,12 с CH <sub>3</sub>	6,57 д J <sub>45</sub> = 8	6,47 д	—	3,91 с OCH <sub>3</sub>	10,06 с	4,53 с	1,72 с	1,21 т 4,05 к J = 7
					10,57 с	2,34 с CH <sub>3</sub>	2,12 с CH <sub>3</sub>	6,57 д J <sub>45</sub> = 8	6,47 д	—	3,91 с OCH <sub>3</sub>	7,79 с	4,13 с	2,27 с	1,07 т 3,83 к J = 7

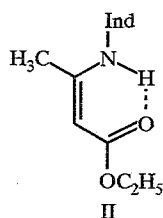
\* Спектры ПМР сняты в CCl<sub>4</sub> (соединения Пв,д,и,к), в DMSO-D<sub>6</sub> (соединения Па,б,г,е,ж,з,л), соединения Пи', л' образуются после кипячения в этилацетате соединений Пи,л.

## Спектры ПМР аминотимленмалонатов III

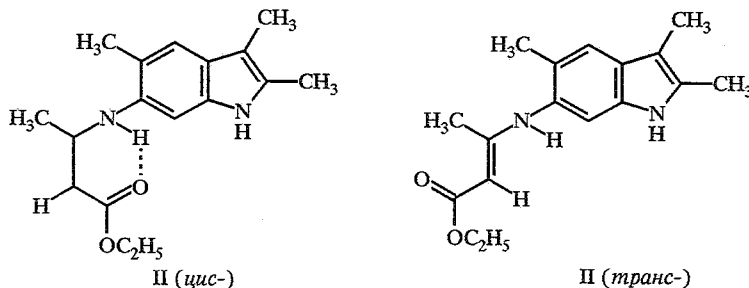


Соединение	Положение	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д., КССВ, Гц										
				индолный фрагмент							энаминный фрагмент			
				1-Н	2-Н	3-Н	4-Н	5-Н	6-Н	7-Н	NH	$\beta$ -Н	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
Ша	5	CH <sub>3</sub>	H	3,64 с CH <sub>3</sub>	2,36 с CH <sub>3</sub>	2,23 с CH <sub>3</sub>	7,35 с	—	7,35 д $J_{67} = 6$	7,04 д	10,84 д	8,45 д $J_{N\beta} = 15$	1,28 м 4,20 м	
Шб	5	H	6-CH <sub>3</sub>	10,47 с	2,30 с CH <sub>3</sub>	2,20 с CH <sub>3</sub>	7,28 с	—	2,40 с CH <sub>3</sub>	7,12 с	10,88 с	8,44 д $J_{N\beta} = 15$	1,30 м 4,20 м	
Шв	5	H	6-OCH <sub>3</sub>	10,40 с	2,30 с CH <sub>3</sub>	2,15 с CH <sub>3</sub>	7,33с	—	3,90 с OCH <sub>3</sub>	6,94 с	10,95 д	8,54 д $J_{N\beta} = 15$	1,32 м 4,20 м	
Шг	5	H	7-CH <sub>3</sub>	10,50 с	2,34 с CH <sub>3</sub>	2,18 с CH <sub>3</sub>	7,11 с	—	6,80 с	2,35 с CH <sub>3</sub>	10,77 д	8,43 д $J_{N\beta} = 15$	1,30 м 4,20 м	
Шд	6	H	5-CH <sub>3</sub>	10,44 с	2,30 с CH <sub>3</sub>	2,15 с CH <sub>3</sub>	7,21 с	2,36 с CH <sub>3</sub>	—	7,15 с	10,91 д	8,41 д $J_{N\beta} = 15$	1,30 м 4,20 м	
Ше	6	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	3,60 с CH <sub>3</sub>	2,30 с CH <sub>3</sub>	2,15 с CH <sub>3</sub>	7,20 с	2,36 с CH <sub>3</sub>	—	7,13с	—	8,55 с	1,30 м 4,20 м	
Шж	6	H	5-OCH <sub>3</sub>	10,40 с	2,32 с CH <sub>3</sub>	2,18 с CH <sub>3</sub>	7,21 с	3,90 с OCH <sub>3</sub>	—	7,05 с	11,02 с	8,50 д $J_{N\beta} = 15$	1,30 м 4,20 м	
Шз	6	H	7-CH <sub>3</sub>	10,57 с	2,35 с CH <sub>3</sub>	2,15 с CH <sub>3</sub>	7,28 д $J_{45} = 9$	6,97 д	—	2,40 с CH <sub>3</sub>	10,96 д	8,39 д $J_{N\beta} = 15$	1,30 м 4,20 м	
Ши	6	H	7-OCH <sub>3</sub>	10,90 с	2,39 с CH <sub>3</sub>	2,35 с CH <sub>3</sub>	6,77 д $J_{45} = 9$	6,60 д	—	3,92 с OCH <sub>3</sub>	11,10 д	8,35 д $J_{N\beta} = 15$	1,30 м 4,20 м	
Шк	7	H	H	11,00 с	—	—	—	7,05 м	—	—	10,50 д	8,50 д $J_{N\beta} = 15$	—	
Шл	7	CH <sub>3</sub>	H	3,80 с CH <sub>3</sub>	2,20 с CH <sub>3</sub>	2,10 с CH <sub>3</sub>	—	7,05 м	—	—	11,20 д	8,20 д $J_{N\beta} = 14$	1,30 м 4,20 м	

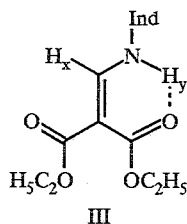
\* Спектры ПМР сняты в СС<sub>14</sub> (для соединений Ше,л), в ДМСО-D<sub>6</sub> (для соединений Ша,б,в,г,ж,з,и,к).



Следует отметить единственный случай, когда в спектре ПМР соединения Пз в ДМСО-D<sub>6</sub> зафиксирована смесь *цис*- и *транс*-изомеров с соотношением 1 : 1.



Если химические сдвиги индольных фрагментов изомеров практически одинаковы, то в енаминной части наблюдаются существенные различия. Кроме химических сдвигов сигналов протонов NH(амин), которые отличаются на 2 м. д., *цис*-расположенная этоксикарбонильная группа влияет на химический сдвиг сигнала протонов группы  $\beta$ -CH<sub>3</sub>. Протоны этой метильной группы в спектре ПМР соединения Пз (*транс*) смещены по сравнению с сигналом изомера Пз (*цис*) на 0,5 м. д. в слабое поле. Отсутствие взаимодействия этоксикарбонильной группы с NH приводит к смещению сигналов протонов группы OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> в более сильные поля. Претерпевает сильнополюное смещение и сигнал винильного протона (0,4 м. д.). Образование смеси *цис*-*транс*-изомеров для кротоната Пз, по-видимому, следует объяснить тем, что в процессе очистки из-за низкой растворимости была использована нагретая до кипения смесь гептан—бензол—этилацетат, в то время как все остальные аминокротонаты выделяли из бензола либо из смеси гептана с бензолом. Действительно, после кипячения аминокротонатов Пз, л, выделенных из гептана, в этилацетате с последующей отгонкой растворителя в спектрах ПМР этих соединений помимо сигналов протонов *цис*-формы наблюдается также появление сигналов протонов, характерных для *транс*-изомера. Соотношение характеристических сигналов протонов аминокротонатов *цис*- и *транс*-строения составляет 5 : 1 (для соединения Пз) и 6 : 1 (для соединения Пл). Спектры ПМР индолиламинометиленацетатов III (табл. 3) однозначно подтверждают *анти*-расположение винильного и аминного протонов ( $J_{xy} = 14 \dots 15$  Гц).





## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на приборах Bruker AC-200P, Varian S-100X, внутренний стандарт ТМС. Растворитель указан в таблицах.

Синтез исследованных енаминов описан нами ранее [6—16].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрейманис Я. Ф. // Химия енаминокетонов, енаминов, енаминотионов. — Рига: Зинатне, 1974. — С. 327.
2. Якимович С. И., Каюкова Л. А., Ержанов К. Б. // Ацилирование азотистых производных карбонильных соединений. — Алма-Ата: Наука, 1985. — С. 11.
3. Якимович С. И., Зернова И. В., Зеленин К. Н., Солод О. В. // Енамины в органическом синтезе: 1 Уральская конф. Тез. докл. — Пермь, 1986. — С. 33.
4. Якимович С. И., Зернова И. В. // Конфигурационная и конформационная изомерия енаминокарбонильных соединений. Вып. 7. — Л., 1980. — С. 45.
5. Якимович С. И., Николаев В. Н. // Вопросы физ.-орг. химии. — Л., 1984. — № 2. — С. 2631.
6. Шарбатян П. А., Ямашкин С. А., Кост А. Н., Юдин Л. Г. // ХГС. — 1977. — № 1. — С. 73.
7. Ямашкин С. А., Юдин Л. Г., Кост А. Н. // ХГС. — 1983. — № 4. — С. 493.
8. Ямашкин С. А., Борискина Н. Я. // ХГС. — 1989. — № 2. — С. 228.
9. Ямашкин С. А., Батанов И. А. // ХГС. — 1995. — № 1. — С. 58.
10. Ямашкин С. А., Кучеренко Н. Я., Юровская М. А. // ХГС. — 1995. — № 11. — С. 1499.
11. Ямашкин С. А., Кучеренко Н. Я., Юровская М. А. // ХГС. — 1997. — № 1. — С. 69.
12. Ямашкин С. А., Кучеренко Н. Я., Юровская М. А. // ХГС. — 1997. — № 1. — С. 75.
13. Ямашкин С. А., Кучеренко Н. Я., Юровская М. А. // ХГС. — 1997. — № 7. — С. 941.
14. Ямашкин С. А., Кучеренко Н. Я., Юровская М. А. // ХГС. — 1997. — № 8. — С. 1080.
15. Ямашкин С. А., Юровская М. А. // ХГС. — 1997. — № 11. — С. 1486.
16. Ямашкин С. А., Кучеренко Н. Я., Юровская М. А. // ХГС. — 1998. — № 5. — С. 673.

Мордовский государственный педагогический  
институт, Саранск 430007, Россия  
e-mail: mgpi@si.moris.ru

Поступило в редакцию 16.11.98

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899, Россия  
e-mail: yumar@org.chem.msu.su