

Т. П. Косулина, К. С. Пушкарева, И. П. Моренец,  
В. Г. Кульневич

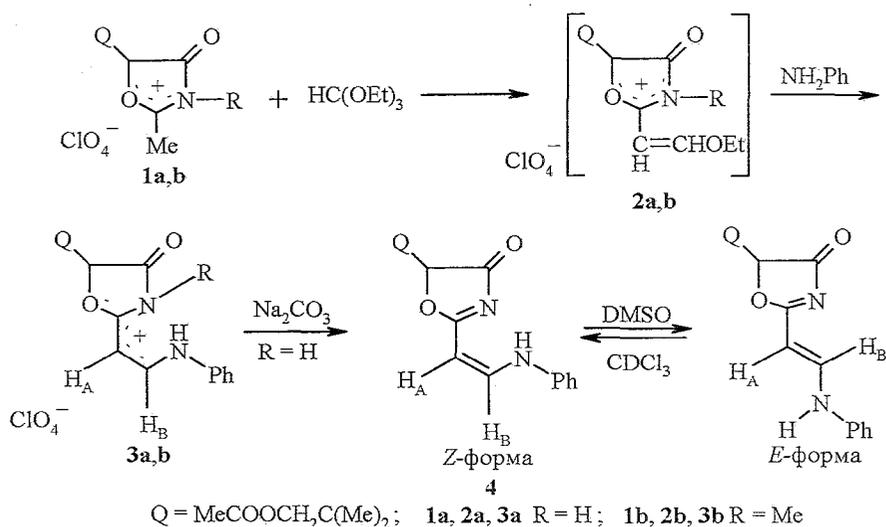
### ЗАМЕЩЕННЫЕ 4(5Н)-ОКСАЗОЛОНЫ И ИХ СОЛИ

#### 10\*. О СИНТЕЗЕ 2-[β-(ФЕНИЛАМИНО)ВИНИЛ]-4(5Н)-ОКСАЗОЛОНОВ ИЗ ИХ СОЛЕЙ И Z,E-ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПО ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

Синтезирован перхлорат 2-[β-(фениламино)винил]-5-(1,1-диметил-2-ацетоксиэтил)-4(5Н)-оксазолония и установлена его способность депротонироваться в хлороформе под действием соды с образованием 4(5Н)-оксазолонна, содержащего енаминный фрагмент у атома C<sub>(2)</sub> цикла. Обнаружена Z,E-изомеризация по двойной связи при комнатной температуре под влиянием растворителей.

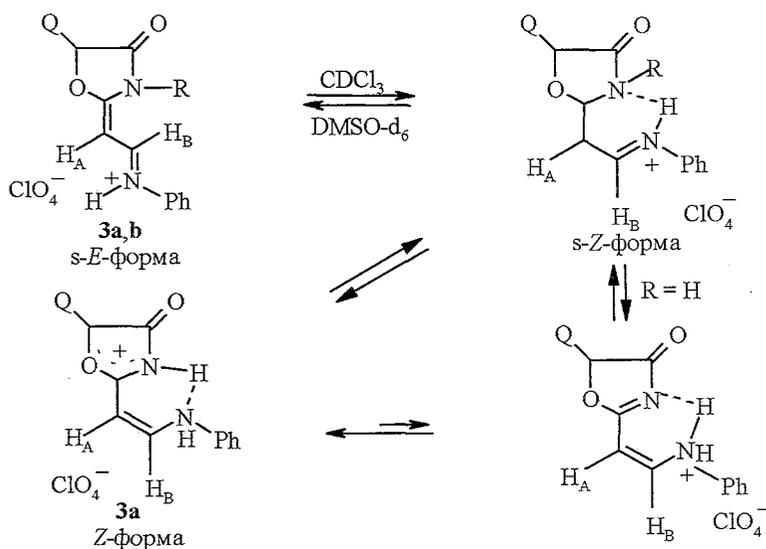
**Ключевые слова:** енамин, 4(5Н)-оксазолон, Z,E-изомеризация, метод ЯМР, трехкомпонентная конденсация.

Ранее нами описана конденсация 2-метилзамещенных солей 4(5Н)-оксазолония **1a,b** с этилортоформиатом, приводящая к труднокристаллизующимся перхлоратам 2-[β-этоксивинил]-4(5Н)-оксазолония **2a,b**, структура которых подтверждена последующими превращениями с водой и амидами фуранкарбоновых кислот [2]. В продолжение изучения поведения перхлоратов **2a,b** с нуклеофильными реагентами, например анилином, получены впервые перхлораты **3a,b**, содержащие енаминный фрагмент C=C-NH. Из соли **3a** путем ее депротонирования содой получен новый 4(5Н)-оксазолон **4**.



\* Сообщение 9 см. [1].

Сравнение спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{CDCl}_3$  соли **3b** и 4(5H)-оксазолон 4 указывает на наличие положительного заряда в молекуле соли – все сигналы протонов как гетероцикла, так и енаминного фрагмента смещены в слабое поле на  $\sim 0.6\text{--}1.4$  м. д. (табл. 1). Сигнал протона  $\text{H}_\text{B}$ , имеющий дублет-дублетное расщепление на протонах  $\text{H}_\text{A}$  и  $\text{NH}$  с  $\text{KCCB } ^3J_{\text{AB}} = 10.0$  и  $^3J_{\text{CHNH}} = 12.0$  Гц, несколько уширен за счет квадрупольного взаимодействия с атомом азота. Положение в слабом поле сигналов протонов  $\text{NH}$  енаминного фрагмента соли **3b** ( $\delta_{\text{NH}} = 11.13$  м. д.) и оксазолон 4 ( $\delta_{\text{NH}} = 10.53$  м. д.), очевидно, обусловлено образованием внутримолекулярной водородной связи (ВВС). Соль **3b**, как и кетонамины [3] в слабополярном растворителе  $\text{CDCl}_3$ , существует в *s-Z*-форме. Соль **3a** плохо растворима в  $\text{CDCl}_3$ , поэтому ее спектр ЯМР  $^1\text{H}$  не обсуждается.



В ИК спектрах солей **3a,b**, записанных для суспензий в вазелиновом масле (табл. 2), не наблюдается существенных различий в области поглощения валентных колебаний  $\nu_{\text{C=O}}$  эндоциклического карбонила. Смещения в высокочастотную область линий этой группы в хлористом метиле обусловлены уменьшением межмолекулярных взаимодействий [4]. Широкая малоинтенсивная полоса валентных колебаний связей  $\text{NH}$  в области  $3300\text{--}2600$   $\text{cm}^{-1}$  свидетельствует о наличии ВВС. Поскольку в молекуле **3a** имеется два атома водорода, связанных с атомами азота и обуславливающих ее кислотно-основные свойства, образование оксазолон 4 по [1, 4] не происходит, так как уходящий протон циклического амина может быть связан атомом азота енаминной группировки с сохранением ионной структуры. В связи с этим соль **3a** в слабополярных растворителях, возможно, существует как в *s-Z*-, так и *Z*-форме. На существование формы ВВС указывает высокочастотное поглощение валентных колебаний карбонильной группы циклического фрагмента ( $\nu_{\text{C=O}} = 1795$   $\text{cm}^{-1}$ ), характерное для оксазолониевого цикла [1, 4], которое смещается в низкочастотную область ( $\nu_{\text{C=O}} = 1720\text{--}1750$   $\text{cm}^{-1}$ ) в случае 4(5H)-оксазолонов [1].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м. д., КССВ, J, Гц) синтезированных соединений

Соединение	Растворитель	$T$ , °C	$\text{Me}_2$ с	$\text{MeCO}$ с	$\text{CH}_2$	5-Н с	$\text{H}_A$ д	$\text{H}_B$	$\text{H}_B$ (N-Me)	Ph м
3а	ДМСО- $d_6$		1.03 1.09	2.00	3.90 с	5.03	5.55	8.77 д	12.10 уш. с	7.49
							$^3J_{AB} = 11.9$			
		45	1.4 1.10	2.00	3.91 с	4.96	5.51	8.64 д	12.8 уш. с	7.36
							$^3J_{AB} = 11.8$			
3а	ДМСО- $d_6$	60	1.05 1.11	2.00	3.91 с	4.94	5.50	8.63 д	—	7.35
							$^3J_{AB} = 11.8$			
3а	ДМСО- $d_6$	80	1.03 1.09	1.98	3.91 с	4.89	5.49	8.57	—	7.31
							$^3J_{AB} = 11.8$			
3б	$\text{CDCl}_3$	28	1.10 1.28	2.06	3.87 д, 4.17 д $^2J_{\text{HH}} = -12.0$	4.90	6.10	8.58 д, д	11.13 уш. д $^3J_{\text{CHNH}} = 12.0$ (3.08 с)	7.30
							$^3J_{AB} = 10.0$			
3б	ДМСО- $d_6$	28	1.07 1.17	2.01	3.93 с	5.18	5.73	8.87 д	12.10 уш. с (3.18 с)	7.53
							$^3J_{AB} = 11.4$			
4	$\text{CDCl}_3$	28	0.98 1.14	2.04	3.99 с	4.33	4.94	7.23 д, д	10.53 уш. д $^3J_{\text{CHNH}} = 11.9$	7.12
							$^3J_{AB} = 8.0$			
4	ДМСО- $d_6$	28	0.94 1.04	2.04	4.02 с	4.50	5.46	8.35 д, д	10.68 д $^3J_{\text{CHNH}} = 13.1$	7.28
							$^3J_{AB} = 12.5$			



ИК спектры ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) синтезированных соединений

Соединение	Условия*	C=O	C=C	O $\cdots$ C $\cdots$ N <sup>+</sup> (C=N)	C=O сл. эф.	NH
3a	A	1770	1655	1580, 1550	1740	3270–2600
	B	1795	1665	1590	1747	3290–2650
3b	A	1788	1660	1590, 1551	1730	3290–2610
	B	1780	1657	1575	1742	3300–2670
4	A	1740	1650	(1575)	1740	3320–2610
	B	1745	1640	(1590)	1740	3260–2860

\* А – суспензия в вазелиновом масле, Б – раствор в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , В – раствор в  $\text{CHCl}_3$ .

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  солей **3a,b**, измеренные в  $\text{DMCO-d}_6$ , разрушающем внутримолекулярную связь, отличаются от спектра ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **3b** в  $\text{CDCl}_3$ . Смещение дублета протона  $\text{H}_\text{A}$  для **3b** в сильное поле ( $\Delta\delta = 0.37$  м. д.), а протона  $\text{H}_\text{B}$  в слабое поле ( $\Delta\delta = 0.29$  м. д.) с одновременным увеличением константы спин-спинового взаимодействия ( $^3J_{\text{AB}} = 11.4$  Гц) позволяет сделать предположение о существовании солей **3a,b** в *s-E*-форме. Отсутствие спин-спинового расщепления протона  $\text{H}_\text{B}$  на протоне аминогруппы вызвано обменными процессами водорода NH с водой, присутствующей в  $\text{DMCO-d}_6$ . Повышение температуры до  $80^\circ\text{C}$  для соли **3a** (табл. 1) не привело к существенным изменениям в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ . Наблюдается некоторое смещение дублета протона  $\text{H}_\text{B}$  в сильные поля и уменьшение ширины его линии, вызванное усилением обменных процессов и изменением квадрупольной релаксации [5].

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  4(5H)-оксазолон **4** в  $\text{CDCl}_3$ , как упомянуто выше, свидетельствует о наличии сильной ВВС, обусловленной присутствием группы NH енаминного фрагмента и атома азота в гетероцикле. Сигнал уширенного дублета атома водорода аминогруппы, находящийся в слабых полях с химическим сдвигом 10.53 м. д., и величины  $\text{KCCB } ^3J_{\text{AB}} = 8.0$ ,  $^3J_{\text{CHNH}} = 11.0$  Гц свидетельствуют о наличии хелатного цикла *Z*-форм (табл. 1). Данные ИК спектра для соединения **4** хорошо согласуются с данными спектра ЯМР  $^1\text{H}$ . О *Z*-форме и прочной ВВС свидетельствуют полосы поглощения в области  $3260\text{--}2860\text{ см}^{-1}$ , положение которых не меняется при переходе от насыщенных растворов  $\text{CHCl}_3$  к разбавленным. В  $\text{DMCO-d}_6$  происходит разрыв ВВС в оксазолоне **4** с образованием межмолекулярных водородных связей с молекулами растворителя. Эта стабилизация молекулами растворителя атома водорода группы NH вызывает расщепление сигнала атома водорода  $\text{H}_\text{B}$  в виде дублета дублетов с  $\text{KCCB } ^3J_{\text{AB}} = 12.5$  и  $^3J_{\text{CHNH}} = 13.1$  Гц, определяющей конфигурацию молекулы *E*-формы.

Измерение спектров ЯМР  $^1\text{H}$  оксазолон **4** в смесях  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMCO-d}_6$  (3 : 1, 1 : 1 и 1 : 2 по объему) показывает наличие смеси *Z*- и *E*-изомеров в соотношении 53 : 47, 46 : 54 и 10 : 90 соответственно. Содержание *Z*- и *E*-изомеров определено по интегральным интенсивностям протона  $\text{H}_\text{A}$ . Соотношение этих изомеров в  $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$  30 : 70 не изменялось при последующих измерениях в течение 3 ч. Таким образом, как и в подобных

структурах [3, 6, 7], в соединении 4 легко (при комнатной температуре под влиянием растворителей) осуществляется *Z*-, *E*-изомеризация, которую можно рассматривать (см. [8]) как *цис-транс*-таутомерию.

Повышение температуры измерения образца в  $C_2D_5OD$  до 50–60 °С (табл. 1) вызывает увеличение содержания *Z*-формы до 50%, что объясняется ослаблением межмолекулярных водородных связей и переходом *E*- в *Z*-форму [9].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны для суспензии в вазелиновом масле и растворах в хлористом метиле на приборе ИКС-29 при комнатной температуре в области 400–4000  $cm^{-1}$ . Спектры ЯМР  $^1H$  получены на приборе FT 80A фирмы Varian (80 МГц) при 28, 45, 50, 60, 80 °С, внутренний стандарт ГМДС.

Перхлораты **1a, b** получены по методике [10].

**Перхлорат 2-[2-(фениламино)этинил]-5-(1,1-диметил-2-ацетоксиэтил)-4(5H)-оксазолония (3a)**. А. Соли **3a** получают из соли **2a** по [2], выдерживая ее 1 ч в смеси с анилином в уксусной кислоте или хлороформе при комнатной температуре. Выход 80%, т. пл. 191 °С. Найдено, %: С 49.21; Н 5.27; Cl 8.44; N 6.60.  $C_{17}H_{21}ClN_2O_8$ . Вычислено, %: С 48.99; Н 5.08; Cl 8.57; N 6.72.

Б. К смеси 3.13 г (0.01 моль) перхлората **1a**, 3.4 мл (0.06 моль) ледяной уксусной кислоты и 2.8 мл (0.08 моль) уксусного ангидрида добавляют последовательно 2.0 мл (0.013 моль) этилортоформиата и 0.93 г (0.01 моль) анилина. Смесь выдерживают 10 мин на водяной бане при перемешивании при 50–60 °С. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывают и промывают последовательно смесью этилацетата с эфиром (1 : 3) и эфиром. Получают 2.91 г (70%).

**Перхлорат 2-[2-(фениламино)этинил]-5-(1,1-диметил-2-ацетоксиэтил)-3-метил-4(5H)-оксазолония (3b)** получен аналогично соли **3a** по методу Б. Выход 85%, т. пл. 160 °С. Найдено, %: С 50.22; Н 5.51; Cl 8.39; N 6.63.  $C_{18}H_{23}ClN_2O_8$ . Вычислено, %: С 50.18; Н 5.38; Cl 8.23; N 6.50.

**2-[2-(Фениламино)этинил]-5-(1,1-диметил-2-ацетоксиэтил)-4(5H)-оксазолон (4)**. Суспензию 3.16 г (0.01 моль) перхлората **3a** в 10 мл хлороформа смешивают и встряхивают 10–15 мин с раствором 1.06 г соды и 1 мл воды. Органический слой отделяют, а водный слой экстрагируют хлороформом. Вытяжки промывают водой до нейтральной реакции и сушат безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток кристаллизуют из этанола. Выход 95%, т. пл. 125 °С. Найдено, %: С 64.88; Н 6.52; N 9.06.  $C_{17}H_{20}N_2O_4$ . Вычислено, %: С 64.56; Н 6.37; N 8.85.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. П. Косулина, Н. В. Быченко, И. П. Моренец, Л. Н. Сороцкая, Э. Крутошикова, Н. И. Вальтер, В. Г. Кульневич, *ХТС*, 986 (1998).
2. Т. П. Косулина, И. Н. Козловская, Н. В. Быченко, И. П. Моренец, В. Г. Кульневич, *ХТС*, 236 (1995).
3. H. Kessler, G. Zimmermann, H. Förster, J. Eugel, *Angew. Chem.*, **93**, 1085 (1981).
4. В. Г. Кульневич, Т. П. Косулина, Ф.-У. Любке, З. И. Зеликман, *ХТС*, 30 (1980).
5. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, *ЯМР спектроскопия высокого разрешения*, Мир, Москва, 1969, 2, 468.
6. В. И. Бахмутов, К. А. Кочетков, Э. И. Федин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1295 (1980).
7. В. Г. Граник, А. М. Жидкова, И. С. Животавская, Н. П. Соловьева, М. К. Полиевтков, *ЖОрХ*, **17**, 2421 (1981).
8. В. М. Потапов, *Стереохимия*, Химия, Москва, 1988, 464.
9. Б. А. Шаинян, А. Н. Мирскова, *Успехи химии*, **48**, 201 (1979).
10. Ф.-У. Любке, Т. П. Косулина, В. Г. Кульневич, *ХТС*, 894 (1981).

Кубанский государственный  
технологический университет,  
Краснодар 350072, Россия  
e-mail: organics@kubstu.ru

Поступило в редакцию 15.03.99  
После доработки 13.09.99