

УДК 547.655

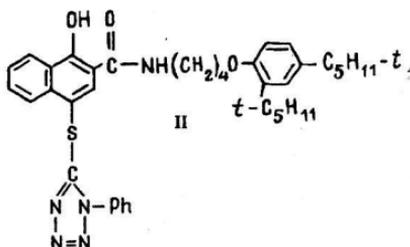
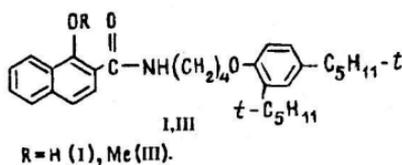
© 1992 г.

О СТРУКТУРЕ ПРОИЗВОДНЫХ АМИДА 1-ОКСИ-2-НАФТОЙНОЙ КИСЛОТЫ

М. А. Ахметов, А. И. Мовчан, Э. Г. Яркова, Г. А. ЧмUTOва

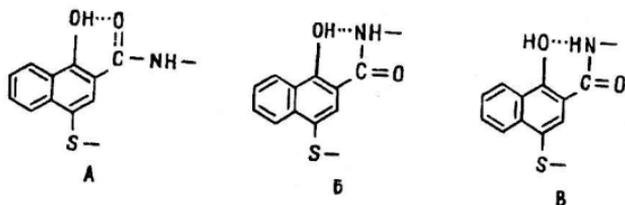
Методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК спектроскопии изучена структура 4-[2,4-ди(трет.-пентил)фенокси]бутиламида 1-окси-4-(1-фенилтетразолилтио-5)-2-нафтойной кислоты. Показано, что в четыреххлористом углероде, сероуглероде, хлористом метиле, хлороформе и в индивидуальном состоянии соединение имеет главным образом структуру 4-[2,4-ди(трет.-пентил)фенокси]бутиламида 4-(1-фенилтетразолилтио-5)бензо-2,5-циклогексадиеновой-2 кислоты. В хлороформе и хлористом метиле в качестве дополнительной формы зафиксирована структура, соответствующая нафтольной форме этого соединения. Последняя становится преобладающей при насыщении раствора исследуемого вещества в хлороформе сухим бромистым водородом.

В последние годы в цветной фотографии успешно используются в качестве так называемых «защищаемых» голубых компонент 4-[2,4-ди(трет.-пентил)фенокси]бутиламид 1-окси-2-нафтойной кислоты (I) и 4-[2,4-ди(трет.-пентил)фенокси]бутиламид 1-окси-4-(1-фенилтетразолилтио-5)-2-нафтойной кислоты (II).



Последнее соединение используется в качестве компоненты, способной замедлять скорость реакции цветного проявления, улучшая тем самым качество изображения (ДИР-компонента). Знание тонких особенностей структуры соединений (I) и (II) необходимо для оптимизации условий синтеза и выяснения деталей механизмов химических и фотохимических реакций с их участием.

Спектральные данные, полученные нами в ходе изучения механизма реакции синтеза вещества (II) из вещества (I), натолкнули нас на мысль о возможной структурной неэквивалентности молекул (I) и (II) в области конденсированных циклов. Ранее для соединения (II) предлагались структуры с нафтольным фрагментом, различающиеся способом образования внутримолекулярной водородной связи (ВВС) [1].



Исследования проводились для раствора соединения (II) в ацетоне- d_6 . На основании данных ЯМР ^1H для растворов соединения (I) в ацетоне- d_6 [1] и в CDCl_3 [2] предполагалась только структура типа А. Вопрос о преимущественном существовании соединения (II) в той или иной форме (А, В, В) в разных условиях авторами специально не изучался. На наш взгляд, различия в спектрах ЯМР ^1H соединений (I) и (II) могли иметь своей причиной существование соединения (II) в виде бензоциклогекса-2,5-диеноновой структуры с участием в образовании ВВС амидного протона.

Возможность образования устойчивой циклогексадиеновой структуры впервые была показана В. В. Ершовым и А. А. Володькиным при изучении продуктов бромирования фенолов [3]. Подобные промежуточные соединения наблюдались также при взаимодействии брома с фенолами и фиксировались с помощью спектроскопии ЯМР ^1H [4]. Используя УФ спектроскопию, удалось зафиксировать промежуточные циклогексадиеноны, образующиеся при взаимодействии брома с фенолами и нафтолами [5-8]. * Возможность образования внутримолекулярного хелата с участием амидного протона показана на амидах салициловой кислоты [11].

В данной работе мы провели детальное сопоставительное исследование структуры соединений (I) и (II) в индивидуальном состоянии и в неполярных растворителях — четыреххлористом углероде, хлороформе, хлористом метиле, сероуглероде. В качестве методов исследования выбраны ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК спектроскопия. Во всех случаях нами зафиксированы различия в спектрах веществ (I) и (II) в одинаковых условиях.

Так, в ИК спектрах существенно различаются полосы в области «отпечатков пальцев» ($1000-1500\text{ см}^{-1}$) и в области $1500-1700\text{ см}^{-1}$, характерной для связей $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ (рис. 1). Кроме того, в ИК спектрах растворов и суспензии в вазелиновом масле соединения (I) имеется максимум полосы поглощения около 3470 см^{-1} , характерной для валентных колебаний связи $\text{N}-\text{H}$.

В ИК спектрах соединения (II) в CCl_4 , CS_2 и в суспензии в вазелиновом масле соответствующая полоса поглощения имеет максимум около 3340 см^{-1} . Для корректной интерпретации этих данных был получен ИК спектр 4-[2,4-ди-(трет.-пентил)фенокси]бутиламида 1-метокси-2-нафтольной кислоты (III) в

* Подробный анализ литературных данных по реакциям ароматического замещения с возникновением в качестве промежуточных продуктов соединений с циклогексадиеновой структурой был сделан в обзорах [9,10].

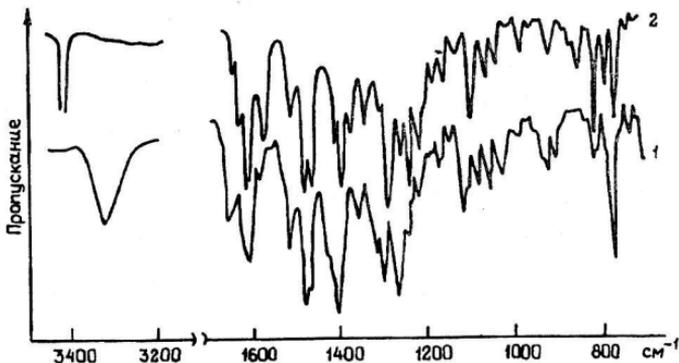


Рис. 1. ИК спектры соединений (I) и (II) (суспензия в вазелиновом масле): 1 - (II), 2 - (I).

хлороформе. В ИК спектре соединения (III) полоса поглощения связи N—H находится около 3405 см^{-1} .

Наблюдаемые различия в данной области спектра можно объяснить тем, что соединение (I) существует в форме А с участием в образовании ВВС гидроксильного протона, с одной стороны, и атома кислорода амидной группы, с другой, а в соединении (III) ВВС такого типа отсутствует. Образование ВВС в этих системах должно приводить к уменьшению двоевязанности связи C—N в амидной группе [12] и, следовательно, к возрастанию частоты валентных колебаний связи N—H. В соединении (II), возможно, происходит изменение характера ВВС от структуры А к структуре Г и как следствие этого дальнейшее уменьшение частоты полосы поглощения, характерной для валентных колебаний связи N—H.

Предположение о различном строении соединений (I) и (II) подтверждается также данными ЯМР. Спектры ЯМР ^{13}C растворов соединений (I) и (II) в CDCl_3 во многом идентичны, но имеются и различия. Так, в спектре соединения (II) обнаружен сигнал с $\delta 54 \text{ м.д.}$, отсутствующий в спектре вещества (I) и отнесенный нами к насыщенному атому углерода циклогексанонового кольца в положении 4 [13] (рис. 2).

Интерпретация спектров ЯМР ^1H соединений (I) и (II) была проведена в работе [1]. Нами установлено, что в спектрах ПМР растворов этих соединений наблюдается различие химических сдвигов протона, участвующего в ВВС: $13.8\text{--}14.0 \text{ м.д.}$ для соединения (I) и $14.8\text{--}15.0 \text{ м.д.}$ для соединения (II) в зависимости от растворителя. Наблюдается также сдвиг в сильные поля сигнала от протона метиленовой группы, ближайшей к NH, от 3.5 м.д. в соединении (I) до 2.5 м.д. в соединении (II). Этот факт можно объяснить увеличением экранирования протонов упомянутой метиленовой группы при переходе от структуры А к структуре Г. В пользу этого предположения говорят данные работы [12]. Кроме того, в спектре ЯМР ^1H (II) имеется сигнал одного протона в области $1.0\text{--}1.5 \text{ м.д.}$ (при соответствующем росте интенсивности в этой же области), которого нет в спектре соединения (I).

Следует отметить, что в ИК спектрах соединения (II) в CHCl_3 и CH_2Cl_2 обнаружены две полосы поглощения в области, характеризующей колебания связи N—H: одна полоса около 3340 см^{-1} и другая около 3470 см^{-1} . Соотношение их площадей составляет $9:1$ соответственно. Это позволяет предположить существование вещества (II) в указанных растворах в двух формах Г и А, причем форма Г существенно преобладает (рис. 3).

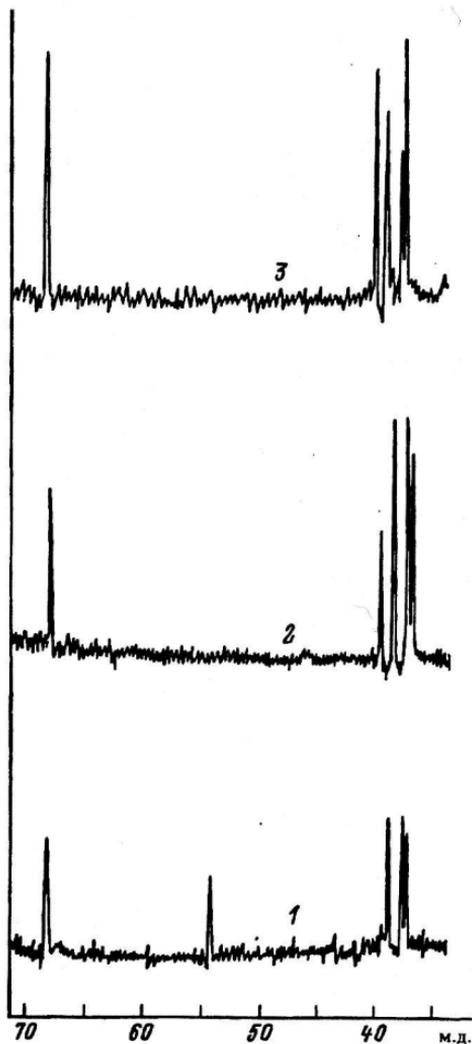


Рис.2. Фрагмент спектров ЯМР ^{13}C для соединений (I) и (II) в хлороформе: 1 - (II), 2 - (II) + НВг, 3 - (I).

циата НВг с группой N—H (рис.3).

В спектре ЯМР ^1H очень сильно уширяется с уменьшением высоты полоса, соответствующая протону ВВС структуры Г. Мультиплет полос поглощения протонов метиленовой группы, соседней с атомом азота амидной группы, сдвигается из области 2.5 м.д. в область 3.5 м.д. Исчезает сигнал в области 1.0—1.5

С целью подтверждения этого предположения был получен спектр ЯМР ^1H раствора веществ (I) и (II) в CDCl_3 в равных концентрациях (10^{-1} моль/л). В области слабого поля обнаружены два сигнала 13.8 и 14.8 м.д. (соотношение их интегральных интенсивностей составило 7:6 соответственно). Это также может быть объяснено тем, что небольшая часть соединения (II) существует в форме А.

Согласно данным работы [14], присутствие протондонорных веществ способствует переходу циклогексадиеновой структуры в ароматическую. Мы проверили такую возможность, насыщая раствор соединения (II) в хлороформе сухим бромистым водородом. Для сравнения аналогичный эксперимент провели с раствором соединения (I) в хлороформе. Анализ спектров ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C полученных растворов показал, что присутствие бромистого водорода не приводит к каким-либо структурно значимым изменениям в спектральных характеристиках раствора соединения (I). В то же самое время в спектрах раствора соединения (II) после добавления сухого бромистого водорода изменения существенные. Так, в ИК спектрах (рис.3) изменяется характер полос поглощения в области 1000—1700 см^{-1} , полоса около 3340 см^{-1} еще уширяется, небольшая по интенсивности полоса около 3470 см^{-1} не претерпевает изменений. В области 3265 см^{-1} появляется новая полоса, которая может быть обусловлена поглощением возникшего ассо-

м.д., соответствующий поглощению протона sp^3 -гибридного атома углерода в положении 4 циклогекса-2,5-диенонового цикла.

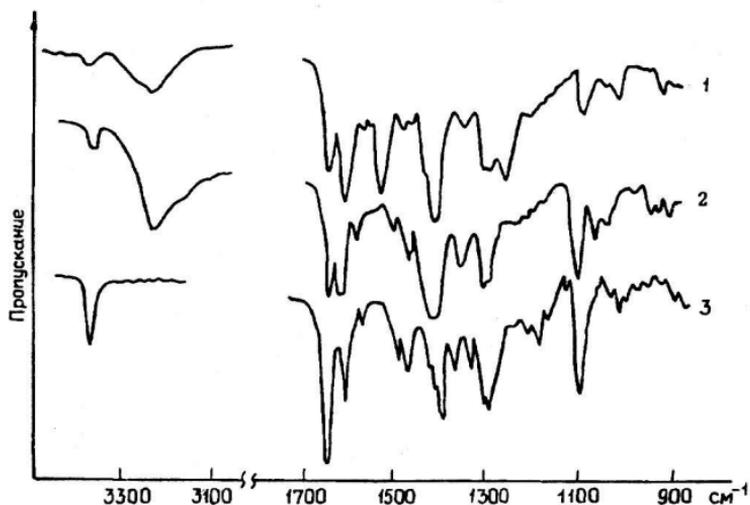


Рис.3. ИК спектры соединений (I) и (II) в хлороформе. 1 – (II), 2 – (II) + HBr, 3 – (I).

В спектре ЯМР ^{13}C исчезает сигнал с химическим сдвигом 54 м.д., обусловленный sp^3 -гибридным атомом углерода в положении 4 циклогекса-2,5-диенонового кольца. В области 40.8 м.д. восстанавливается сигнал от атома углерода $\text{NH}-\text{CH}_2$ (рис. 2). В спектрах ЯМР ^{13}C в области от 165 м.д. до 107 м.д. несколько изменяются сигналы, характеризующие поглощение атомов углерода ароматических колец.

Описанные спектральные изменения позволяют сделать вывод о том, что добавление HBr к раствору соединения (II) в хлороформе вызывает не только разрушение ВВС, но и изменение структуры соединения (II) в сторону ароматизации циклогекса-2,5-диенонового кольца.

Приведенный пример диенон-фенольной перегруппировки отличается от описанных в литературе ранее тем, что в нашем случае перегруппировка является обратимой. После удаления бромистого водорода из раствора соединения (II) полностью восстанавливаются первоначальные спектральные характеристики.

Совокупность полученных данных позволяет утверждать, что структура соединения (I) соответствует приведенной выше формуле А, а основной формой соединения (II) в твердом состоянии и в малополярных растворителях в действительности является структура Г. В хлороформе и хлористом метиле возможно существование структуры типа А для соединения (II) в качестве минорной формы.

Авторы выражают благодарность П. П. Чернову за регистрацию и помощь в интерпретации спектров ЯМР ^{13}C , а также А. А. Нафиковой за участие в обсуждении результатов работы.

Экспериментальная часть

ИК спектры регистрировали на приборе UR-10, концентрация рабочих растворов составляла при этом $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Спектры ЯМР ^{13}C и ^1H регистрировали на приборах Bruker WH-90 и Tesla BS-467A соответственно. Растворы веществ (I) и (II) в CDCl_3 , CD_2Cl_2 , CS_2 имели при регистрации концентрации $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л, химические сдвиги приведены относительно ТМС.

Растворители CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CS_2 промышленного производства очищали по известным методикам, приведенным в работе [15]. Сухой бромистый водород получали по методике [16].

Образцы соединений (I) и (II), предоставленные производственным объединением ТАСМА, очищали кристаллизацией из CH_3CN до постоянства температур плавления и соответствия элементного анализа теоретическим расчетам. Соединение (I): т.пл. 129°C . Найдено, %: С 78.53, 78.70; Н 8.95, 8.96. $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 78.31; Н 8.63. Соединение (II): т.пл. 147.5°C . Найдено, %: С 70.25, 70.44; Н 7.11, 7.05; S 5.05; N 10.56, 10.34. $\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 70.04; Н 6.91; S 4.91; N 10.75.

Соединение (III) синтезировали по следующей методике: 3 г соединения (I) поместили в 50 мл щелочного водного раствора (pH 10–11) и добавили небольшое количество ацетона до полного растворения вещества (I). После чего добавили 2.75 мл иодистого метила. По окончании выделения газа ацетон вместе с избытком иодистого метила отогнали при пониженном давлении. Оставшийся щелочной раствор нейтрализовали соляной кислотой до pH 7 и оставили на ночь. Водный слой декантировали с образовавшегося осадка. Осадок высушили и перекристаллизовали дважды из гексана. Выход чистого вещества 30%. Масс-спектр [m/z ($I_{\text{отн.}}$, %)] : 490 [M]⁺ (75), 256 (100), 185 (65). Спектр ПМР (δ , м.д., CDCl_3): 3.93 с (3H, OCH₃). ИК спектр (CHCl_3 , ν , cm^{-1}): 1652, 1663 (CO), 3405 (NH).

Список литературы

- [1] Зябликова Т.А., Нафикова А.А., Чернов А.Н., Конов И.С., Белкин Ю.В., Казымов А.В., Ильясов А.В. // Ж. науч. прикл. фотогр. кинематогр. 1987. Т. 33. № 1. С. 3–10.
- [2] Шпилева Н.С., Колодкин Ф.Л., Аршава Б.М. // Труды ГосНИИХИМФотопроекта. М., 1981. С. 109.
- [3] Ершов В.В., Володькин А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1962. № 4. С. 730.
- [4] Fyfe C.A., Van Veen L.I. // J. Am. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. N 10. P. 3366–3371.
- [5] Tee O.S., Iyengar N.R., Pawenti M. // J. Org. Chem. 1983. Vol. 48. N 5. P. 759–761.
- [6] Tee O.S., Iyengar N.R. // J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. N 2. P. 455–459.
- [7] Tee O.S., Iyengar N.R. // J. Org. Chem. 1985. Vol. 50. N 23. P. 4468–4473.
- [8] Tee O.S., Iyengar N.R. // Canad. J. Chem. 1987. Vol. 65. P. 1714–1718.
- [9] Ершов В.В., Володькин А.А., Богданов Г.Н. // Усп. хим. 1963. Т. 32. Вып. 2. С. 159–194.
- [10] De la Mare P.B.D. // Acc. Chem. Res. 1974. Vol. 7. P. 361.
- [11] El-Shahawy A.S. // Spectr. Acta, A. 1988. Vol. 44. N 9. P. 903–904.
- [12] Suezawa H., Tsuchiya K., Tahara E., Hirota M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1987. Vol. 60. P. 3973–3978.
- [13] Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ЯМР углерода 13. М.: Мир, 1975. С. 60–102.
- [14] Ершов В.В., Володькин А.А. // Изв АН СССР. ОХН. 1962. № 11. С. 2026–2031.
- [15] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 437–445.
- [16] Hersouet A., La Corre M. // Synthesis. 1988. P. 157–158.

Казанский государственный университет имени В.И.Ульянова-Ленина
Поступило 1 VIII 1990