

А. Рутавичюс, С. Валюлене, З. Куодис, Г. Купятис

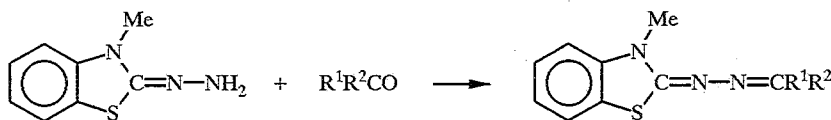
**СИНТЕЗ И ИЗОМЕРИЯ НЕСИММЕТРИЧНЫХ АЗИНОВ
НА ОСНОВЕ ГИДРАЗОНА 3-МЕТИЛ-2-БЕНЗОТИАЗОЛИНОНА**

Методом спектроскопии ПМР установлено, что несимметричные азины, полученные на основе гидразона 3-метил-2-бензотиазолинона, в растворах могут существовать в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров в зависимости от строения карбонильного соединения, вводимого в реакцию конденсации.

E,Z-Геометрической *син*- и *анти*-изомерии азинов алифатических и ароматических карбонильных соединений посвящено несколько работ [1—4]. Несимметричные азины на основе гидразона 3-метил-2-бензотиазолинона получены с целью дальнейшего синтеза цианиновых красителей [5], однако в литературе отсутствуют данные об изучении их строения. Чтобы заполнить существующий пробел в этой области, мы расширили число несимметричных азинов на основе гидразона 3-метил-2-бензотиазолинона и изучили строение полученных азинов.

Азины I—XIII были выделены в реакции конденсации гидразона 3-метил-2-бензотиазолинона с альдегидами и кетонами, содержащими разные функциональные группы.

Схема 1

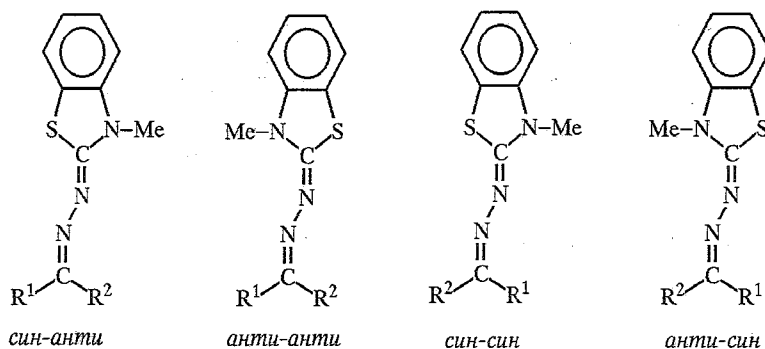


I—XIII

I—IX R¹ = H; X—XII R¹ = CH₃; IR² = 2,3-(CH₃O)₂C₆H₃; II R² = 4-HOC₆H₄; III R² = 2-HOC₆H₄;
IV R² = 3,4-(OCH₂O)-C₆H₃; V R² = 3,4-(HO)₂C₆H₃; VI R² = 4-CH₃OC₆H₄; VII R² = 3-NO₂C₆H₄;
VIII R² = 4-ClC₆H₄; IX R² = 2-BrC₆H₄; X R² = CH₃; XI R² = C₆H₅;
XII R² = 3,4-(OCH₂O)C₆H₃CH₂; XIII R¹ = R² = C₃H₇

Для несимметричных азинов теоретически возможно существование 12 стереоизомерных форм [6], однако наличие большого дипольного момента в азинах [1, 2] и данные спектров ПМР [3] свидетельствуют о реальном существовании лишь *s*-трансизомерных форм.

Схема 2



Спектры ПМР азинов I—XIII

Соединение	Растворитель	Химические сдвиги, δ , м. д.			син-Изомер, %
		CH_3N , с	$-\text{CH}$, с	другие сигналы	
I	DMFA-D7	3,49 (син)	8,40	3,73 (д, CH_3O , 64)	100
	DMSO-D6	3,47 (син)	8,42	3,73 (д, CH_3O , 64)	100
II	DMFA-D7	3,51 (син)	8,24	—	100
	DMSO-D6	3,47 (син)	8,18	—	100
III	DMFA-D7	3,44 (син), 3,54 (анти)	8,42	11,01 (с, OH, 1H)	50
	CD_3COCD_3	3,44 (син), 3,51 (анти)	8,29	10,93 (с, OH, 1H)	50
	$\text{CD}_3\text{COCD}_3^*$	3,60 (син)	8,40	—	100
IV	DMFA-D7	3,51 (син)	8,22	4,93 (с, OCH_2O , 2H)	100
	C_6D_6	2,64 (син)	8,16	6,01 (с, OCH_2O , 2H)	100
V	DMFA-D7	3,53 (син)	8,15	—	100
	CD_3COCD_3	3,47 (син)	7,93	—	100
VI	DMFA-D7	3,44 (син), 3,53 (анти)	8,11	3,53 (с, CH_3O , 3H)	80
	DMSO-D6	3,42 (син), 3,51 (анти)	8,20	3,71 (с, CH_3O , 3H)	76
	C_6D_6	2,87 (син), 2,93 (анти)	8,44	3,21 (д, $J = 6$ Гц, CH_3O , 3H)	25
	CD_3COCD_3	3,51 (син), 3,62 (анти)	8,29	3,80 (с, CH_3O , 3H)	72
	$\text{CD}_3\text{COCD}_3^*$	3,64 (син)	8,31	3,82 (с, CH_3O , 3H)	100
	DMSO-D6	3,47 (син), 3,56 (анти)	8,31	—	46
VII	DMFA-D7	3,51 (син), 3,62 (анти)	8,24	—	47
	DMFA-D7*	3,51 (син)	8,33	—	100
	DMFA-D7	3,56 (син), 3,64 (анти)	8,34	—	70
VIII	C_6D_6	2,78 (син), 2,89 (анти)	8,16	—	28
	CD_3COCD_3	3,42 (син), 3,51 (анти)	8,16	—	71
	$\text{CD}_3\text{COCD}_3^*$	3,91 (син)	8,47	—	100
	DMFA-D7	3,58 (син)	8,36	—	100
IX	C_6D_6	2,60 (син)	8,82	—	100
	CCl_4	3,40 (син), 3,49 (анти)	—	—	17
	DMFA-D7	3,47 (син)	—	1,89 (с, CH_3C , 3H, син), 1,95 (с, CH_3C , 3H, анти)	100
X	C_6D_6	2,91 (син)	—	1,80 (с, CH_3C , 3H, син), 1,91 (с, CH_3C , 3H, CH_3 , анти)	100
	DMFA-D7	3,49 (син)	—	2,58 (с, CH_3C , 3H)	100
XI	CD_3COCD_3	3,47 (син)	—	2,33 (с, CH_3C , 3H)	100
	CCl_4	3,33 (син)	—	2,22 (с, CH_3C , 3H)	100
	DMFA-D7	3,40 (син)	—	1,84 (с, CH_3C , 3H), 5,78 (с, OCH_2O , 2H)	100
XII	DMFA-D7	3,40 (син)	—	0,78 (м, CH_3C , 6H, син, анти)	100
XIII	DMSO-D6	3,56 (син)	—	—	100

* Спектр ПМР записан после добавления в раствор трифторуксусной кислоты.

С помощью спектров ПМР нами установлено, что азины I, II, IV, V, X—XIII в растворах существуют в одной изомерной форме, остальные — в смеси двух изомерных форм, поскольку сигналы протонов метила бензотиазольного кольца удваиваются. Так, сигнал группы NCH₃ азина II выражается в виде синглета с химическим сдвигом 3,51 м. д., а соответствующий сигнал азина VI — в виде дублета, 3,44 и 3,53 м. д. Химический сдвиг протонов метильной группы, находящейся в *син*-изомерах, меньше, чем в *анти*-изомерах [4].

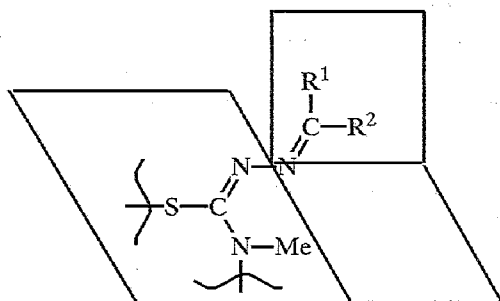
Из табл. 1 видно, что азины III, VI—IX существуют в смеси изомерных форм. Соотношение *син*- и *анти*-изомеров зависит от полярности растворителя: в полярных растворителях (ДМФА, ДМСО, ацетон) преобладает *син*-изомер, в неполярных (С₆Н₆, ССl₄) — *анти*-изомер.

Замена полярного растворителя (ДМФА) неполярным (С₆Н₆) приводит к заметному смещению сигнала протонов групп NCH₃ как *син*-, так и *анти*-изомера в более сильное поле ($\Delta\delta \sim 0,7...0,8$ м. д.).

Квантово-химические расчеты симметричных азинов указывают на разворот азометиновых фрагментов вокруг оси N—N в азинах, молекула которых становится некопланарной. В результате такого разворота нарушаются условия π — π -сопряжения и при определенном угле разворота становится возможным взаимодействие π -орбиталей одной азометиновой связи с *p*-орбиталью неподеленной пары атома азота другой связи. На основании изложенного, а также учитывая наличие большого дипольного момента, авторы работы [2] отдали предпочтение конфигурации с *син-син*-расположением менее объемных заместителей.

Аналогично можно предположить, что полученные нами азины I, II, IV, V, X—XIII, существующие в растворах в одной изомерной форме, соответствуют *син-син*-расположению (схема 3).

Схема 3



Введение в состав азина электроноакцепторных групп усиливает сопряжение азиновой системы и способствует смещению электронов из бензотиазольного кольца к радикалу с электроноакцепторными группами. В этом случае реализуется π — π - π — π сопряжение и связь N—N приобретает двосвязанность, вследствие чего энергетический барьер вращения увеличивается по сравнению с азинами, существующими в одной изомерной форме. Это предположение подтверждается данными изучения спектров ПМР азина III. Так, метильная группа выражается в виде двух сигналов с δ 3,44 и 3,54 м. д., хотя по аналогии с другими азинами можно было бы ожидать синглета (*o*-гидроксифенил не является электроноакцепторным) и молекула могла бы быть некопланарной.

Симметричные азины *o*-гидроксibenзальдегида имеют плоскую систему благодаря сильной внутримолекулярной связи электронного дублета азинного азота с протоном гидроксида [2]. Копланарность молекулы обеспечивает π — π - π — π -сопряженность и наличие смеси изомерных форм. Слабая люминесценция азина III подтверждает сильную внутримолекулярную связь, что было установлено нами для гидразонов подобной структуры [7].

Добавление к раствору азинов III, VI—VIII, существующих в смеси *син*- и *анти*-изомеров, трифторуксусной кислоты приводит к появлению только одной изомерной формы (табл. 1). По-видимому, в этих случаях происходит протонирование электроотрицательных азотов азиновой связи, в связи с чем нарушается π — π — π —сопряжение и уменьшается энергетический барьер вращения вокруг связи N—N. Однако отнесение сигнала к *син*-форме носит дискуссионный характер.

В спектрах ПМР азинов X и XIII расщепление сигналов метильных протонов указывает на неэквивалентность метильных групп в положениях *син* и *анти* относительно связи C=N. Так, в растворе ДМФА сигнал метильных протонов $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}$ выражается в виде двух сигналов с δ_1 1,89 и δ_2 1,95 м. д. Подобное явление установлено для симметричного диметилкетазина, у которого химический сдвиг метильной группы, находящейся в *син*-положении, меньше, чем в *анти*-положении [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР сняты на спектрометре Hitachi R-22 (90 МГц), внутренний стандарт ГМДС. Количественные определения проведены на основании спектров ПМР пятикратным интегрированием сигнала группы CH_3N .

Данные элементного анализа соединений I—XIII на C, H и S соответствуют расчетным.

Несимметричный азин 3-метилбензотиазолинона-2 и 2,3-диметоксибензальдегида (I). Смесь 5,37 г (30 ммоль) гидразона 3-метил-2-бензотиазолинона (гидразона), 4,98 г (30 ммоль) 2,3-диметоксибензальдегида и 80 мл диоксана перемешивают 3 ч при 80 °С, диоксан частично отгоняют, раствор разбавляют водой, кристаллы перекристаллизовывают из изопропанола.

Несимметричный азин 3-метилбензотиазолинона-2 и 4-гидроксибензальдегида (II) получают из 5,37 г (30 ммоль) гидразона, 3,66 г (30 ммоль) 4-гидроксибензальдегида и 80 мл диоксана по методике, описанной для азина I.

Несимметричный азин 3-метилбензотиазолинона-2 и 2-гидроксибензальдегида (III). Смесь 5,37 г (30 ммоль) гидразона, 3,66 г (30 ммоль) 2-гидроксибензальдегида и 70 мл диоксана перемешивают 2 ч при 60 °С, диоксан частично отгоняют, раствор разбавляют водой, кристаллы отфильтровывают и промывают изопропанолом.

Несимметричный азин 3-метилбензотиазолинона-2 и 3,4-метилендиоксабензальдегида (IV) получают из 5,37 г (30 ммоль) гидразона и 4,5 г (30 ммоль) 3,4-метилендиоксабензальдегида по методике, описанной для азина III.

Т а б л и ц а 2

Характеристики азинов I—XII

Соединение	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			$T_{пл}$, °С	Выход, %
	C	H	S		C	H	S		
I	62,22	5,31	9,52	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	62,38	5,22	9,77	130...132	73,5
II	63,68	4,78	11,19	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$	63,79	4,64	11,33	231...232	72,1
III	63,61	4,70	11,15	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$	63,79	4,64	11,33	87...88	87,4
IV	61,89	4,35	10,11	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	61,70	4,21	10,27	150...152	92,5
V	60,31	4,49	10,39	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	60,19	4,37	10,69	220...221	93,3
VI	64,23	5,20	10,59	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$	64,64	5,07	10,76	102...104	86,5
VII	57,51	3,74	10,40	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	57,68	3,84	10,24	185...186	60,2
VIII	61,42	4,29	10,70	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{S}$	61,53	4,13	10,93	146...148	85,6
IX	52,15	3,61	9,06	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{BrN}_3\text{S}$	52,00	3,49	9,24	145...146	51,9
X	57,80	6,42	15,25	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$	57,96	6,32	15,44	92...93	82,2
XI	68,22	5,27	11,11	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$	68,31	5,36	11,37	99...101	47,6
XII	63,62	5,10	9,25	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	63,71	5,03	9,43	116...118	65,7
XIII	63,99	8,16	11,97	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}$	63,84	8,05	12,15	39...41	64,1

Несимметричный азин 3-метилбензотиазолинона-2 и 3,4-дигидроксibenзальдегида (V) получают из 5,37 г (30 ммоль) гидразона и 4,14 г (30 ммоль) 3,4-дигидроксibenзальдегида по методике, описанной для азина III.

Несимметричный азин 3-метилбензотиазолинона-2 и 4-метоксибензальдегида (VI). Смесь 5,37 г (30 ммоль) гидразона, 4,08 г (30 ммоль) 4-метоксибензальдегида и 70 мл диоксана перемешивают 3 ч при 70 °С, диоксан частично отгоняют, разбавляют петролейным эфиром, кристаллы отфильтровывают и промывают изопропанолом.

Несимметричный азин 3-метилбензотиазолинона-2 и 3-нитробензальдегида (VII). Смесь 3,58 г (20 ммоль) гидразона, 3,02 г (20 ммоль) 3-нитробензальдегида и 60 мл диоксана перемешивают 2 ч при 65 °С, выпавшие обильные аморфные кристаллы отфильтровывают и промывают изопропанолом.

Несимметричный азин 3-метилбензотиазолинона-2 и 4-хлорбензальдегида (VIII) получают из 5,37 г (30 ммоль) гидразона и 4,2 г (30 ммоль) 4-хлорбензальдегида по методике, описанной для азина III.

Несимметричный азин 3-метилбензотиазолинона-2 и 2-бромбензальдегида (IX). Смесь 5,37 г (30 ммоль) гидразона, 5,55 г (30 ммоль) 2-бромбензальдегида и 70 мл диоксана перемешивают 1 ч при 40 °С, разбавляют петролейным эфиром, осадок отфильтровывают и промывают петролейным эфиром.

Несимметричный азин 3-метилбензотиазолинона-2 и ацетона (X) получают из 5,37 г (30 ммоль) гидразона и 1,74 г (30 ммоль) ацетона по методике, описанной для азина III.

Несимметричный азин 3-метилбензотиазолинона-2 и ацетофенона (XI) получают из 5,37 г (30 ммоль) гидразона и 3,6 г (30 ммоль) ацетофенона по методике, описанной для азина VI.

Несимметричный азин 3-метилбензотиазолинона-2 и (3,4-метилендиоксафенил)ацетона (XII). Смесь 5,37 г (30 ммоль) гидразона, 5,34 г (30 ммоль) (3,4-метилендиоксафенил)ацетона и 70 мл диоксана перемешивают 3 ч при 70 °С, диоксан частично отгоняют, разбавляют петролейным эфиром, кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси диоксан—изопропанол (3 : 10).

Несимметричный азин 3-метилбензотиазолинона-2 и гептан-4-она (XIII). Смесь 5,37 г (30 ммоль) гидразона, 3,32 г (30 ммоль) гептан-4-она и 70 мл диоксана перемешивают 2 ч при 70 °С, диоксан частично отгоняют, разбавляют петролейным эфиром, раствор отделяют от маслянистого остатка и упаривают, выпавшие кристаллы протирают с водой, отфильтровывают и промывают водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арбузов Б. А., Саматов Ю. Ю., Китаев Ю. П. // Изв. АН СССР. — 1966. — № 1. — С. 56.
2. Китаев Ю. П., Ниворожкин Л. Е., Флегонтов С. А., Раевский О. А., Тимова З. С. // ДАН. — 1968. — Т. 178, № 6. — С. 1328.
3. Arnal E., Elguero J., Jacquier R. // Bull. Soc. chim. France. — 1965. — N 3. — P. 877.
4. Elguero J., Jacquier R., Marzin C. // Bull. Soc. chim. France. — 1968. — N 2. — P. 713.
5. Hünig S., Fritsch K. H. // Lieb. Ann. Chem. — 1957. — Bd 609. — S. 172.
6. Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И. // Гидразоны. — М.: Наука, 1974. — С. 416.
7. Рутавичюс А., Вальолене С., Куодис З. // ХГС. — 1997. — № 1. — С. 134.