

К. Н. Зеленин, О. Б. Кузнецова, В. В. Алексеев,
И. Я. Калвиныш, Л. Я. Лейтис

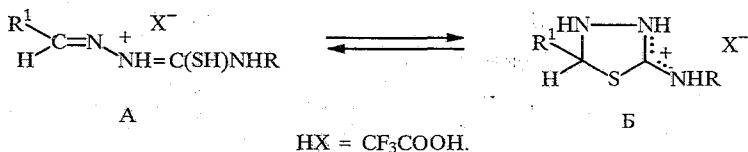
КОЛЬЧАТО-ЦЕПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ САЛИЦИЛОВОГО И ПИРИДИНКАРБАЛЬДЕГИДОВ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

По данным спектров ЯМР, 4-замещенные тиосемикарбазоны салицилового альдегида и α -, β - и γ -пиридинкарбальдегидов в растворах трифторуксусной кислоты представляют собой таутомерные смеси протонированных линейной и циклической 1,3,4-тиадиазолидин-2-иминной форм, причем линейный таутомер имеет азинтиольное строение с локализацией протона при атоме азота N(2).

Структура тиосемикарбазонов в значительной степени зависит от степени замещения при атомах азота и особенно — от кислотности среды [1—4]. В частности, большинство тиосемикарбазонов, в том числе все 2,4-дизамещенные, в растворах CF_3COOH циклизуются в соответствующие соли 1,3,4-тиадиазолидина, в то время как для тиосемикарбазонов замещенных бензальдегидов и ацетофенонов в тех же условиях имеет место кольчато-цепная таутомерия, а для тиосемикарбазонов алканалей — кольчато-линейно-кольчатое равновесие с участием в нем и протонированной формы 1,2,4-триазаолидинтиона-3.

С целью дальнейшего исследования этого явления мы обратились к изучению строения в кислой среде производных, содержащих чувствительную к эффектам растворителя группу OH, — тиосемикарбазону салицилового альдегида и его 4-замещенным аналогам (соединения I—III), производных гетероциклического ряда — тиосемикарбазонов α -, β - и γ -пиридинкарбальдегидов (соединения IV—VI) и сильно сопряженного тиосемикарбазона коричневого альдегида (VII). Ранее было отмечено [5] кольчато-цепное равновесие для тиосемикарбазона α -пиридинкарбальдегида.

Для дифференциации линейного А и циклического Б таутомеров и оценки их количества мы предполагали воспользоваться различием в положении сигналов азометинового протона линейной формы по сравнению с лежащим в более сильном поле сигналом протона 5-Н циклического таутомера в спектрах ПМР. Во всяком случае, для свободных оснований соединений I—VII сигнал азометинового протона легко обнаруживается в области резонанса ароматических протонов и группы NH (табл. 1).



I R = H, R¹ = C₆H₄OH-2, II R = C₆H₅, R¹ = C₆H₄OH-2, III R = CH₂C₆H₅, R¹ = C₆H₄OH-2, IV R = H, R¹ = α -Py, V R = H, R¹ = β -Py, VI R = H, R¹ = γ -Py, VII R = H, R¹ = -CH=CH-C₆H₅

К тому же сигнал протона 5-Н модели циклической формы Б в данном ряду — 2-бензил-4-метилтиосемикарбазона коричневого альдегида (VIII) находится вне ароматической области спектра ПМР (см. табл. 1). Однако в спектрах

Таблица 1

Спектры ЯМР ^{13}C соединений I, IV—VI в CF_3COOH , м. д.

Соединение	Форма А · НХ			Форма Б · НХ			Форма Б · НХ, %
	НС=N, д	C=N ⁺ , с	другие сигналы	C(5), д	C(3), с	другие сигналы	
I	146,3	169,7	117,8, 122,0, 133,6, 134,6, 158,8	77,2	172,1	116,3, 123,2, 128,4, 134,6, 135,5, 154,2	50
IV	145,8	173,6	130,1, 131,5, 141,0, 148,8, 150,5	69,0	175,0	128,6, 129,9, 143,1, 150,0, 153,0	80
V	147,6	169,8	130,1, 132,2, 142,8, 144,5, 147,3	70,3	176,3	129,8, 141,5, 141,7, 143,4, 148,0	75
VI	149,3	173,9	148,6, 153,9, 161,1	73,2	177,3	128,9, 145,4, 164,1	80

ПМР соединений I—VII в трифторуксусной кислоте сигнал протона фрагмента Н—С=N достоверно идентифицируется не всегда. Не проясняет ситуацию и переход к CF_3COOD для удаления из области 7...9 м. д. сигналов протонов аминогрупп. В таких случаях приближенную оценку константы таутомерного равновесия мы выполняли отнесением интенсивности сигналов 5-Н протонов к суммарной интенсивности резонанса в интервале 7...9 м. д. Для большой надежности для соединений I, IV—VI оценка выполнена по данным углеродных спектров (табл. 2).

Таблица 2

Спектры ПМР соединений I—VIII, м. д.
(КССВ, Гц)

Соединение	DMCO-D ₆				CF ₃ COOD			Форма Б · НХ, %
	CH, с	NH, с	NH ₂ , с	прочие сигналы	CH, с А · НХ	CH, с Б · НХ	прочие сигналы	
I	8,52	11,50	7,90 8,16	6,90...7,90 (4Н, м, Наром), 9,98 (1Н, с, ОН)	*	6,75	6,65...7,25 (4Н, м, Наром)	**
II	8,60	11,86	10,04	6,75...8,20 (9Н, м, Наром), 10,12 (1Н, с, ОН)	7,90	6,16	6,40...7,20 (9Н, м, Наром)	50
III	8,52	11,62	9,09, т	4,90 (2Н, д, 6,0, CH ₂), 6,75...8,20 (9Н, м, Наром)	7,13	6,20	4,20 (2Н, с, CH ₂), 6,40...7,20 (9Н, м, Наром)	60
IV	8,12	11,72	8,17 8,35	7,35...8,55 (4Н, м, Наром)	*	6,95	8,05...8,90 (5Н, м, Наром + CH)	**
V	8,10	11,60	7,30...8,90 (6Н, м, Наром + NH ₂)		*	6,70	8,25...8,90 (5Н, м, Наром + CH)	**
VI	8,05	11,70	8,23 8,44	7,75 и 8,55 (4Н, Наром)	*	6,75	8,10...9,10 (5Н, м, Наром + CH)	**
VII	8,02 д	11,65	7,73	6,90...7,00 (2Н, м, 2CH), 7,25...7,60 (5Н, м, Наром)	*	—	6,08 (1Н, дд, 8,5, 17,0, CH), 6,38 (1Н, д, 17,0, CH), 6,58...6,90 (6Н, м, Наром + CH)	0
VIII	*	—	8,28 кв, 4,0	3,18 (3Н, д, 4,0, CH ₃); 5,76 (2Н, с, CH ₂); 6,57 (1Н, д, 16,0, CH); 6,74 (1Н, дд, 7,0; 16,0, CH); 7,00...7,40 (11Н, м, Наром + CH)	—	5,40, д (7)	2,76 (3Н, с, CH ₃), 4,44 (2Н, с, CH ₂), 5,67 (1Н, дд, 7,0, 15,0, CH), 6,25 (1Н, д, 15,0, CH), 6,75...7,05 (10Н, м, Наром)	100

Из данных таблиц 1 и 2 следует, что для производных салицилового альдегида и пиридинкарбальдегидов I—VI имеет место кольчато-цепная таутомерия $A \rightleftharpoons B$. Ее появление, как и в случае тиосемикарбазонов других ароматических альдегидов [2], можно объяснить суммарным эффектом двух сильных стабилизирующих линейную форму A факторов. Один из них, полярный, очевидно, благоприятствует ей в сильнополярной среде. Вторым же, сопряжение, особенно силен в тиосемикарбазоне коричневого альдегида (VII), что и вызывает для него полную стабилизацию линейной структуры. Таким образом, это соединение — второй известный представитель тиосемикарбазонов, не проявляющий склонности к кольчато-цепным переходам в кислой среде. Ранее это же наблюдалось для тиосемикарбазона 2-хлор-6-нитробензальдегида [2] и, по-видимому, вызвано пространственными затруднениями при замыкании цикла.

На фоне указанных сильных эффектов наблюдается нивелирование других структурных факторов, будь это вариация заместителей при атоме азота в положении 4 (соединения I—III) или же положений атома азота в пиридиновом цикле (производные IV—VI).

В заключение укажем, что положение сигнала атома углерода, связанного с серой, у протонированных линейных форм A в сравнении с данными для модельных S-алкилизотиосемикарбазониевых солей [6] позволяет заключить, что они имеют азинтиольное строение с локализацией протона при атоме азота N(2). Это согласуется со структурой катионов протонированных тиомочевин [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР сняты для 5...15% растворов на приборе Tesla BS-497 (100 МГц), внутренний стандарт ГМДС. Спектры ЯМР ^{13}C в CF_3COOH записаны на приборе Bruker WH-90 (22,26 МГц), внутренний стандарт D_2O .

Тиосемикарбазоны I—VIII получены по общей методике. К смеси эквимольных количеств (0,01 моль) соответствующего тиосемикарбазида и карбонильного соединения в 30 мл метанола добавляют 2 капли трифторуксусной кислоты и оставляют на 12 ч, затем осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из метанола.

Соединения I—VII описаны ранее [7—11].

2-Бензил-4-метилтиосемикарбазон коричневого альдегида (VIII). $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$. $T_{\text{пл}}$ 163...164 °C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленин К. Н., Алексеев В. В., Солод О. В., Кузнецова О. Б., Торочешников В. Н. // ДАН. — 1987. — Т. 296. — С. 1133.
2. Зеленин К. Н., Кузнецова О. Б., Терентьев П. Б., Торочешников В. Н., Лашин В. В., Алексеев В. В. // ХГС. — 1992. — № 12. — С. 1689.
3. Zelenin K. N., Alekseyev V. V., Kuznetsova O. B., Khorseyeva L. A. // Tetrahedron. — 1993. — Vol. 49. — P. 5327.
4. Zelenin K. N., Kuznetsova O. V., Alekseyev V. V., Terentyev P. B., Ovcharenko V. V., Torocheshnikov V. N. // Tetrahedron. — 1993. — Vol. 49. — P. 1257.
5. Mayer K. H., Lauerer D. // Ann. — 1970. — Bd 731. — S. 142.
6. Зеленин К. Н., Кузнецова О. Б., Алексеев В. В., Сергутина В. П., Терентьев П. Б., Овчаренко В. В. // ХГС. — 1991. — № 11. — С. 1515.
7. Walter W., Sieveking M. F., Schaumann E. // Tetrah. Lett. — 1974. — N 10. — P. 839.
8. Sah P. P. T., Daniels T. C. // Rev. Trav. Chim. — 1950. — Vol. 69. — P. 1545.
9. Shah I. D., Trivedi J. P. // J. Indian Chem. Soc. — 1963. — Vol. 40. — P. 889.
10. Shah I. D., Trivedi J. P. // J. Indian Chem. Soc. — 1966. — Vol. 43. — P. 275.
11. Grammaticacis P. // Bull. soc. chim. France. — 1956. — P. 109.

Военно-медицинская академия,
Санкт-Петербург 194175

Поступило в редакцию 09.12.93

Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006