

УДК 541.623:535.34.083

ХИМИЯ

В. И. МИНКИН, Л. П. ОЛЕХНОВИЧ,
член-корреспондент АН СССР Ю. А. ЖДАНОВ, В. В. КИСЕЛЕВ,
М. А. ВОРОНОВ, Л. Е. НИВОРОЖКИН, З. Н. БУДАРИНА

АЦИЛОТРОПИЯ О-АЦЕТОАЦЕТИЛАЦЕТОНА

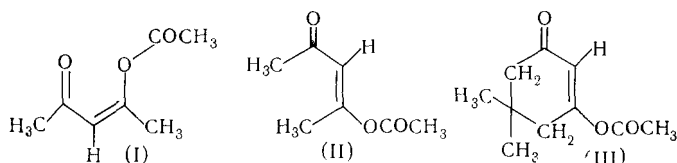
Молекулярные перегруппировки, обусловленные перемещением ацильной группы с одного нуклеофильного центра на другой и сопровождающиеся обычно противоположным по направлению смещением протона, хорошо известны (см. обзоры (¹⁻³)). Однако возможность быстрой и обратимой миграции ацила между двумя нуклеофильными центрами в молекуле N₁ и N₂, приводящей к установлению термодинамического равновесия (ацилотропная таутомерия)



была установлена лишь недавно на примерах ацетильных производных *n*-меркаптобензальрилиминов N₁ = S, N₂ = N (⁴) и нафтазарина N₂—O (⁵).

В настоящей работе сообщается о новой ацилотропной системе О-ацетоацетилацетоне, в которой обратимая вырожденная перегруппировка, связанная с миграцией О-ацетильной группы, осуществляется с достаточно большой частотой (порядка 10² сек⁻¹) уже при комнатной температуре.

Подобно О-метил- (^{6,7}) и О-триалкилсилилпроизводным (⁸) О-ацетоацетилацетон получается в виде смеси цис- (*E*) и транс- (*Z*) изомеров, соответственно I и II. Содержание каждого из них, оцененное с точностью около 5% путем весового интегрирования пиков =CH- и CH₃-протонов (рис. 1) составляет 50% и не зависит от типа растворителя и температуры.



Сигналы О-ацетильных протонов I и II идентифицированы в результате сравнения со спектром О-ацето-*d*₃-производного (рис. 1). Слабополюный сигнал при 2,23 м.д. с аллильным щеплением (*J*_{HC=CCN₃} = 1 гц) принадлежит к =CCH₃ протонам транс-изомера. Его отнесение облегчается сопоставлением со спектром О-ацетилдимедона III, в молекуле которого жестко закреплена транс-структура II (рис. 2).

Отнесения сигналов других метильных групп в I и II произведены на основании изучения температурной зависимости спектров п.м.р. и сдвигов,

Таблица 1

Химические сдвиги протонов в спектре О-ацетоацетилацетона (хлорбензол, 100°)

δ, м.д.	Транс-изомер II	Цис-изомер I	δ, м.д.	Транс-изомер II	Цис-изомер I
=CH	5,98	5,65	COCH ₃	1,97	1,90 (—60°)
=CCH ₃	2,23	1,70(—60°)	OCOCH ₃	2,02	1,94

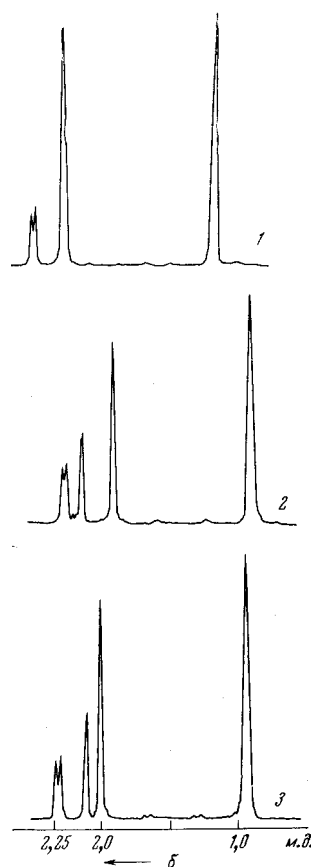
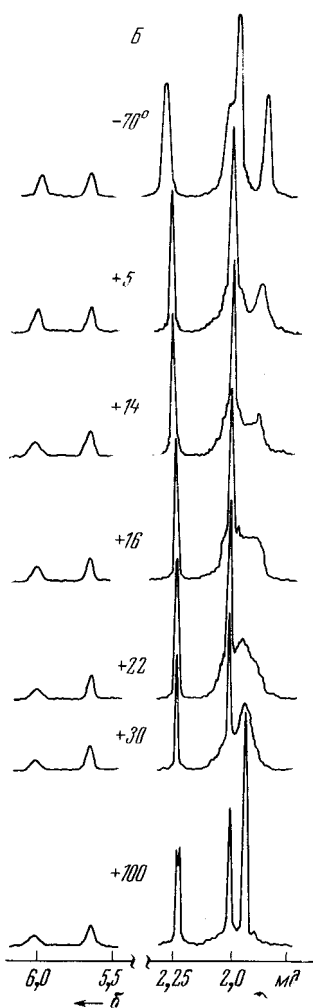
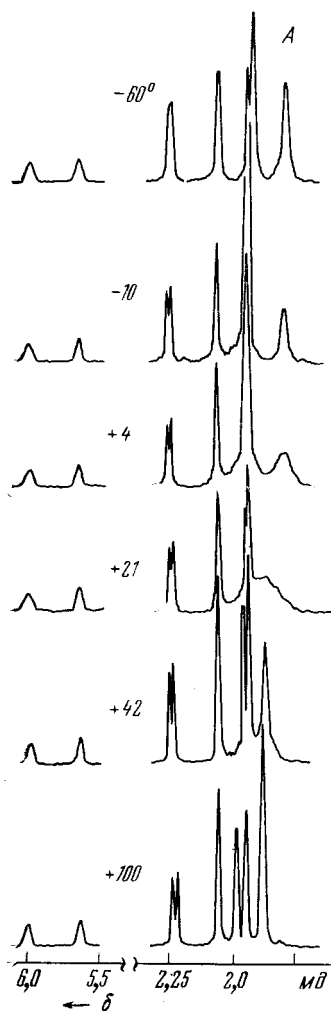


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость спектра п.м.р. О-ацетоацетилацетона (А) и О-ацето- α -ацетилацетона (Б) в хлорбензоле

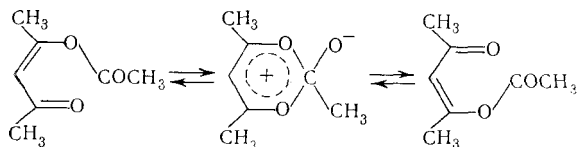
Рис. 2. Спектры п.м.р. О-ацетодимедона в CCl_4 (1), в бензоле (2) и в дифениловом эфире при температуре 160°C (3)

индуцируемых анизотропным растворителем. Сигнал при 1,97 м.д., четко выделяемый в хлорбензольных и бензольных спектрах при повышенной температуре, обнаруживает в соответствии с правилом ^(9, 10) сдвиг в сильное поле по сравнению с его положением в спектре в CCl_4 . Влияние анизотропного растворителя на поведение этого сигнала особенно наглядно иллюстрируется примером соответствующих метиленовых протонов III (рис. 2). Результаты анализа спектров I и II даны в табл. 1.

Характер спектра п.м.р. II, так же как и III, не зависит от температуры раствора, что указывает на отсутствие каких-либо регистрируемых обменных процессов в транс-форме О-ацетоацетилацетона (вращение относительно связей С—С и С—О в изученном интервале температур протекает с высокой скоростью, достаточной для усреднения спектра). Наоборот, спектр п.м.р. цис-О-ацетоацетилацетона дает четкое свидетельство наличия быстрого обменного процесса, приводящего к магнитной эквивалентности

двух метильных групп I при температуре, лишь немного превышающей комнатную.

Этот вывод особенно нагляден при рассмотрении спектров О-ацето-*d*₃-ацетилацетона (рис. 1Б). Если при температуре -70° два сигнала неэквивалентных метильных групп цис-изомера разделены на 12,7 гц (сигнал СОСН₃ группы I проявляется в слабом поле на фоне сигнала аналогичных протонов II), то при повышении температуры они проходят через точку коалесценции 16° и сливаются в общий шестипротонный пик 1,89 м.д. Регистрируемый процесс может быть связан только с быстрой обратимой миграцией ацетильной группы между карбонильным и эфирным кислородными атомами, скорость которой определяется температурой.



Аналогичное поведение сигналов протонов метильных групп, обусловленное элементарной, отмечено в случае цис-О-триалкилсилилацетилацетонов⁽⁸⁾. Свободная энергия активации реакции перескока ацетильной группы, оцененная в точке коалесценции, составляет 15 ккал/моль. Проведенные опыты показали, что быстрая миграция ацетила в О-ацетоацетилацетоне наблюдается, кроме хлорбензола, в других растворителях и в чистом веществе. Нами установлено, что аналогичный процесс обмена имеет место также для О-ароилацетилацетонов.

О-ацетилирование ацетилацетона было проведено хлористым ацетилом в пиридине по методике, аналогичной⁽¹¹⁾. Т. кип. 67—69°/6 мм. Спектры п.м.р. получены на радиоспектрометре РЯ 2305 с рабочей частотой 60 Мгц. В качестве внутреннего эталона применялся гексаметилдисилоксан. Точность определения величин химических сдвигов 0,01 м.д. Точность определения температуры $\pm 1^{\circ}$. Измерения спектров проводились для 20% растворов. Было установлено отсутствие концентрационной зависимости характера спектров и температуры коалесценции.

Ростовский-на-Дону государственный
университет

Поступило
4 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Органические реакции, 1, ИЛ, 1948, стр. 455.
- ² Б. И. Ардашев, В. И. Минкин, Усп. хим., 28, 218 (1959).
- ³ Л. В. Павлова, Ф. Ю. Рачинский, Усп. хим., 37, 1369 (1968).
- ⁴ Ю. А. Жданов, В. И. Минкин и др., Журн. орг. хим., 6, 554 (1970).
- ⁵ J. C. Calder, D. W. Cameron, M. D. Siddell, Chem. Commun., № 7, 360 (1971).
- ⁶ S. T. Ioffe, E. J. Fedin et al., Tetrahedron Letters, № 24, 2661 (1966).
- ⁷ D. W. C. A. Wang, Canad. J. Chem., 49, 2672 (1971).
- ⁸ T. J. Pinavaia, W. T. Collins, J. J. Howe, J. Am. Chem. Soc., 92, 4544 (1970).
- ⁹ N. S. Bhacca, D. H. Williams, Tetrahedron, 21, 2021 (1965).
- ¹⁰ F. H. Cottey, C. J. Timmons, J. Chem. Soc. B, 1968, 326.
- ¹¹ L. Claisen, E. Hasse, Chem. Ber., 33, 1242 (1900).