

КЕТО-ЕНОЛНА И ЕНАМИНСКА ТАУТОМЕРИЈА КАЈ 2,3-ДИ-АЛКИЛ (АРИЛ)-АЦИЛ-ХИНОКСАЛИНИТЕ

И. Јанев и М. Јапчевска—Николска

Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје

ИЗВОД

Диенолната структура на полиоксо соединенијата од типот на 1,6-ди-алкил(арил)-1,3,4,6-хексантетроните ја прави специфична нивната реакција со о-фенилендиаминот, а со тоа и структурата на хиноксалинските деривати кои што се добиваат притоа. Од инфрацрвените спектри на десетина снимени хиноксалински деривати може да се констатира дека и овие соединенија слично како и полиоксо соединенијата од овој тип, се наоѓаат во нивните диенолни или диенамински таутомерни форми, коишто од своја страна овозможуваат формирање на шесточлени хелатни прстени преку доста силните внатрешномолекуларни водородни врски.

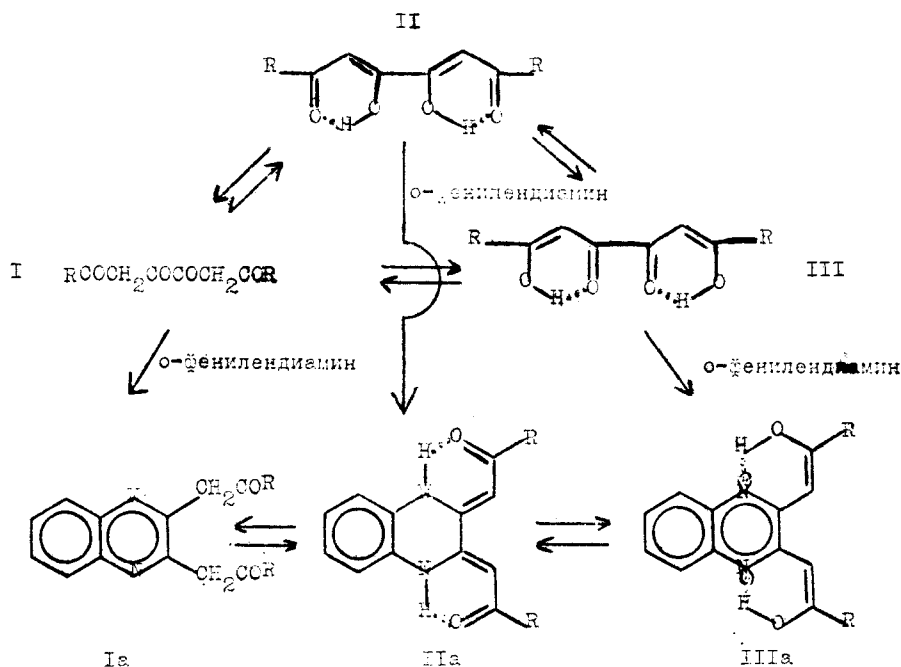
Продолжувајќи со испитувањата врз синтезата на полиоксо соединенијата и на нивните деривати, како и на нивното инфрацрвено спектрофотометриско однесување, овој пат главно се задржавме на испитувањето на структурата на хиноксалинските деривати, коишто се добиваат при реакцијата на полиоксо соединенијата од типот 1,6-диалкил(арил)-1,3,4,6-хексантетроните (1, 2, 3) и о-фенилендиамин (4—14). Од поодамна е познато дека тетракетоните од овој тип во кристална состојба се наоѓаат во нивните диенолни форми, коишто преку внатрешномолекуларни водородни врски образуваат шесточлени хелатни прстени (15, 16) и токму тоа ја прави интересна нивната реакција со о-фенилендиамин. Јасно е, дека овде не станува збор за класична реакција на α -дикетони со о-фенилендиамин, туку најверојатно, притоа всушност реагираат енолните хидроксилни групи на тетракетоните со amino групите на о-фенилендиамин (4), што предизвикува сомнение за структурата на хиноксалинските деривати.

Имајќи ги предвид можните структурни таутомерни формули на тетракетоните од овој тип I, II и III (слика 1), при нивната реакција со о-фенилендиамин можно е да се добијат хиноксалински деривати

за чија структура може да се претпостават три таутомерни формули Ia, IIa и IIIa. Првата класична формула (Ia) секако дека неможе да дојде во предвид, затоа што во инфрацрвените спектри на сите снимени хино-к салински деривати неможе да се забележи валентна вибрација на чист карбонилна група, туку се присутни доста интензивни и широки ленти на фреквенција од околу 1600 cm^{-1} (табела 1). Втората (IIa) и третата (IIIa) формула се таутомерни форми на првата формула и како што може да се види од нивните структурни формули тие образуваат два хелатни прстена со помош на внатрешно молекуларни водородни врски од енамински или енолен тип, за што зборува прилично ниската фреквенција на лентите на валентните вибрации на карбонилните групи.

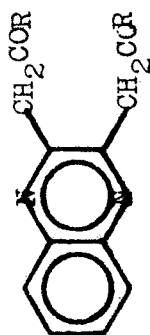
Зачудува фактот што во инфрацрвените спектри на 2,3-диетилацил-хиноксалин и 2,3-добензилацил-хиноксалин покрај лентите на хелатните карбонилни вибрации од околу 1600 cm^{-1} , присутни се уште по една доста оштра и интензивна лента на 1700 cm^{-1} што укажува на присуство на чисти карбонилни групи. Успеавме и кај двата деривата да ги издвоиме по механички пат кристалите само на едниот и тоа хелатниот таутомер, додека кето таутомерот не успеавме да го изолираме.

Снимивме инфрацрвен спектар на 2,3-диетилацил-хиноксалин на ниска температура од -196°C во течен азот, со цел да ги откриеме лентите во спектарот што се резултат на ниското температурно вибри-



Сл. 1. Реакции на 1,6-диарил (алкил)-1,3,4,6-хексантетроните со о-фенилендиамин

ТАБЕЛА 1

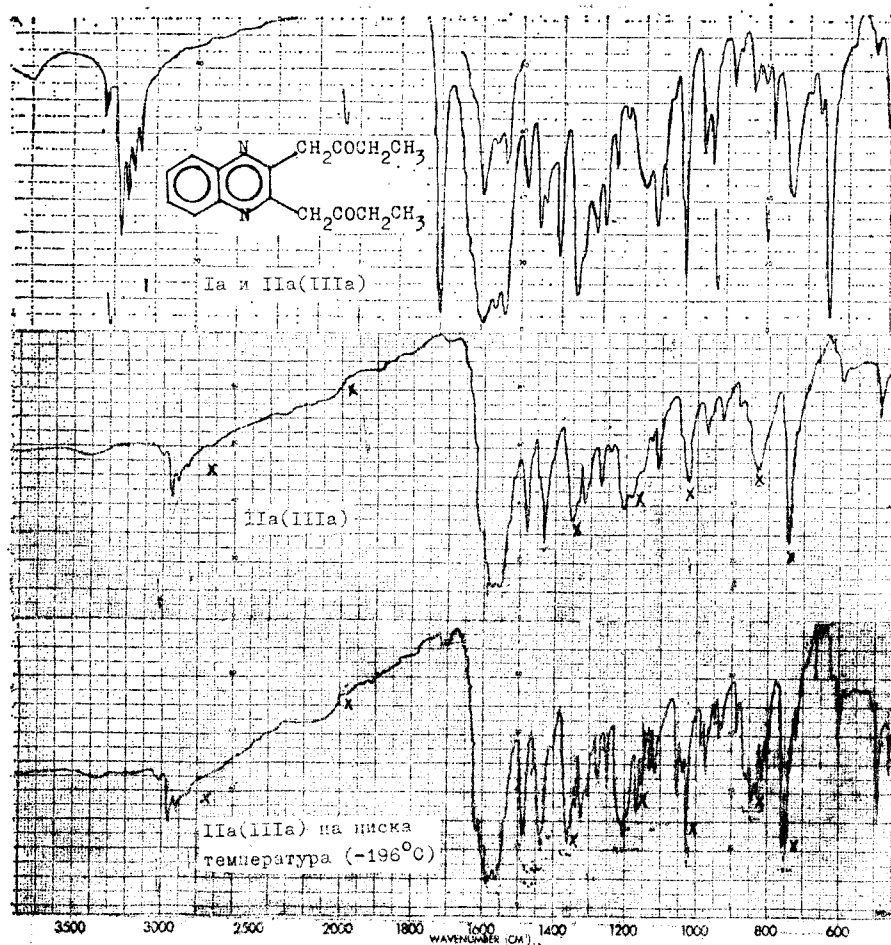


2,3-Диалкил(арил)-1-хиноксалини

Р. бр.	R	Т. Т. °С	$\bar{\nu}_{\text{CM}}^{-1}$		
			$\bar{\nu}_{\text{ArC=O}}$	$\bar{\nu}_{\text{AlC=O}}$	
			енамински (енол) хелати		
1	-CH ₃	195			Чиста C=O
2	-CH ₂ CH ₃	135		1580 мн. с.	1700 мн. с.
3	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	127		1600 мн. с. 1560 мн. с.	
4	-C ₆ H ₅ (5,11)	210	1580 мн. с.	1550 мн. с. 1530	1700 мн. с.
5	-CH ₂ C ₆ H ₅ (11)	160		1580 мн. с.	
6	-CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ (6)	171		1570 мн. с.	
7	-C ₆ H ₄ CH ₃ -p(11)	205		1580 мн. с.	
8	-C ₆ H ₄ OCH ₃ -p(8)	192		1580 мн. с.	
9	-C ₆ H ₁₁ (9)	166			
10	-C ₄ H ₉ -2(10)	247		1580 мн. с.	

мн. с. - многу силна

с. - силна



рање на NH или OH групите. Веднаш може да се забележат промени коишто се резултат на ниската температура, а тоа главно се однесува на следните ленти со фреквенција од околу 2900—2000, 1350, 1170, 1030, 830 и 740 cm^{-1} (прилог на спектри на страна 7).

Ваквата структура на хинокслинските деривати може да се искористи за синтеза на полимерни метално хелатни комплексни соединенија.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Синтеза на 2,3-диарил(алкил)ацил-хиноксалини — Синтезата на хиноксалинските деривати (табела 1) е извршена од еквимоларни коли-

чества на 1,6-диарил(алкил)-1,3,4,6-хексантетрони и о-фенилендиамин. Ароматичните хиноксалински деривати се добиени с 4—5 часовно загревање на водена бања во средина на апсолутен етанол, додека алифатичните хиноксалински деривати се добиени на тој начин што реакционите смеси се загреваат пократко време на водена бања во средината на апсолутен етанол до растварање на реактантите. По загревањето, реакционите смеси се ладат при што хиноксалинските деривати кристализираат во убави иглисести кристали со црвена или жолта боја.

Инфрацрвените спектри на синтетизираните соединенија се снимени на спектрофотометар ПЕРКИН-ЕЛМЕР М 521 во подрачјето од 4000 до 250 cm^{-1} , по методата на пресувани таблети од калиум бромид.

LITERATURA

1. L. Claisen, N. Stylos, Ber., 21 (1888) 1141.
2. E. Bromme, L. Claisen, Ber., 21 (1888) 1134.
3. И. Јанев, М. Јанчевска, МАНУ, (1977) (во печат)
4. М. Лаџан, М. Вукичевиќ, II Југословенски конгрес за индустриска хемија, V Југословенски симпозиум за хемија и технологија на макромолекули, Скопје, синопсиси II—3, (1976).
5. F. W. Bergstrom, A. Moffat, J. Am. Chem. Soc., 59, 1494 (1937).
6. Л. Јовевска, М. Јанчевска, Ј. Јанчулев, Год. зборник на ПМФ Скопје, 24 (1974) 79.
7. М. Лазаревиќ, М. Јанчевска, Ј. Јанчулев, Год. зборник на ПМФ, Скопје, 22 (1972) 221.
8. D. Keglević, M. Malnar, T. Tomlenović, Arhiv kem., 26, 2, 67 (1954).
9. М. Лазаревиќ, М. Јанчевска, Ј. Јанчулев, Год. зборник на ПМФ, Скопје, 21 (1971) 47.
10. B. Gašpert, S. Chyczy, Arhiv kem., 26, 101 (1954).
11. O. Hinsberg, Ann., 237, 327 (1887)?
12. И. Јанев, М. Јанчевска, VI Советување на хемичарите и технолозите на Македонија, 63 (1977).
13. M. Lačan, V. Rapić, Croat. chem. acta, 42 (1970) 411.
14. M. Lačan, H. Džanić, Glas. hem. društ. Beograd, 38 (7—8) 475, (1973).
- 15, 16. Ј. Јанчулев, Croat. chem. acta, 31 (1959) 127, Год. зборник на ПМФ, Скопје, 31 (1959).

ABSTRACT

**KETO-ENOLIC AND ENAMINIC TAUTOMERY IN CASE OF
2,3-DI-ALKYL(ARYL)-ACYL-QUINOXALINES****I. Janev and M. Jančevska-Nikolovska***Faculty of chemistry, the University „Cyril and Methodius“ — Skopje*

Dienolic structure of polioxo compounds, being of the type of 1,6-di-alkyl(aryl)-1,3,4,6-hexaantetrones, makes their reaction with o-phenylenediamine specific, as well as the structure of quinoxaline derivatives obtained in that process. The analysis of the infrared spectra of several quinoxaline derivatives that have been recorded indicates that these compounds, like the polioxo compounds of this type, are found in their dienolic or enaminic tautomeric forms. Such forms enable the formation of hexamembered rings by fairly strong intramolecular hydrogen bonds.

ABSTRACT

**KETO-ENOLIC AND ENAMINIC TAUTOMERY IN CASE OF
2,3-DI-ALKYL(ARYL)-ACYL-QUINOXALINES****I. Janev and M. Jančevska-Nikolovska***Faculty of chemistry, the University „Cyril and Methodius“ — Skopje*

Dienolic structure of polioxo compounds, being of the type of 1,6-di-alkyl(aryl)-1,3,4,6-hexaantetrones, makes their reaction with o-phenylenediamine specific, as well as the structure of quinoxaline derivatives obtained in that process. The analysis of the infrared spectra of several quinoxaline derivatives that have been recorded indicates that these compounds, like the polioxo compounds of this type, are found in their dienolic or enaminic tautomeric forms. Such forms enable the formation of hexamembered rings by fairly strong intramolecular hydrogen bonds.