

УДК 547.442.3

## Таутомерия и изомерия моноимinov 3-гидроксимино-2,4-пентандиона

А.С. Косицына<sup>a</sup>, А.А. Кондрасенко<sup>b</sup>,  
Е.С. Семиченко<sup>a\*</sup>, Г.А. Субоч<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Сибирский государственный технологический университет,  
Россия 660049, Красноярск, пр. Мира, 82

<sup>b</sup> Специальное конструкторско-технологическое бюро  
«Наука» КНЦ СО РАН  
Россия 660049, Красноярск, пр. Мира, 53 <sup>1</sup>

Received 2.09.2011, received in revised form 9.09.2011, accepted 16.09.2011

*При взаимодействии 3-гидроксимино-2,4-пентандиона с алифатическими (алициклическими) аминами образуются основания Шиффа (3-гидроксимино-2-иминокетоны). На основании данных <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектров и двумерных спектров <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C НМВС и <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N НМВС установлена скелетная структура 4-изопропилимино-3-гидроксиминопентан-2-она и 4-циклогексилимино-3-гидроксиминопентан-2-она. Обсуждено влияние строения оснований Шиффа на таутомерное равновесие в хлороформе между нитрозо-енаминовыми и гидроксимино-иминокетонными формами.*

*Ключевые слова: 3-гидроксимино-2,4-пентандион; 4-изопропилимино-3-гидроксиминопентан-2-он; 4-циклогексилимино-3-гидроксиминопентан-2-он; основания Шиффа; таутомерное равновесие; ЯМР; НМВС; HSQC.*

Известно, что в трёхкомпонентной циклоконденсации 2-гидроксимино-1,3-дикетонов с аминами и кетонами образуются 3,5-дизамещённые 4-нитрозоанилины. Реакцию проводят при избытке кетона, в котором растворимы все исходные соединения [1-3]. Однако при проведении реакции 3-гидроксимино-2,4-пентандиона с ацетоном и алифатическими (алициклическими) аминами в эфире или воде нами получены белые кристаллические соединения, не имеющие ароматического строения. На основании данных об образовании оснований Шиффа при взаимодействии 2-гидроксимино-1,3-дикетонов с бензиламином или анилинами [4, 5] можно предположить, что выделенные соединения являются продуктами реакции 3-гидроксимино-2,4-пентандиона с аминами. Целью нашего исследования стали синтез и установление строения

\* Corresponding author E-mail address: imidazol5@yandex.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

продуктов взаимодействия 3-гидроксиимино-2,4-пентандиона с алифатическими или алициклическими аминами. Актуальность поставленной задачи определяется широким применением оснований Шиффа в асимметрических реакциях каталитического гидрирования, восстановления, окисления и других реакциях [6, 7].

### Результаты и обсуждение

Подтверждением нашего предположения о возможном образовании оснований Шиффа стал синтез этих же соединений конденсацией аминов с 3-гидроксиимино-2,4-пентандионом (рис. 1). Для этого к раствору 3-гидроксиимино-2,4-пентандиона в эфире добавили эквивалентное количество первичного алифатического амина и реакционную смесь перемешивали при 20 °С в течение 2 ч, после чего отфильтровали образовавшийся белый продукт.

Состав полученных оснований Шиффа (I), (II) подтверждён результатами микроанализа и хромато-масс-спектрометрии.

При растворении в хлороформе и спирте соединений (I), (II) образуются розово-фиолетовые растворы. При упаривании хлороформенных или спиртовых растворов образуются белые вещества. Подобный факт был известен ранее для основания Шиффа, полученного из 3-гидроксиимино-2,4-пентандиона и бензиламина. Авторы связывали это явление с наличием в растворах 4-бензилимино-3-гидроксиимино-2,4-пентандиона равновесия между несколькими таутомерами и изомерами, на которое влияет природа растворителя и возможность образования ВМВС (внутримолекулярной водородной связи) [4]. Однако ранее исследовалось только влияние на таутомерное равновесие наличия алкильного заместителя у C<sup>(2)</sup> (рис. 1), а влияние заместителя, связанного с иминным атомом азота, не изучалось. Кроме того, количественное соотношение между таутомерами и изомерами оценивалось только косвенными методами, основанными на измерении КССВ (константы спин-спинового взаимодействия) и сравнении их с таковыми в модельных соединениях. Современные корреляционные методы позволяют находить точные корреляции между протонами и углеродами и тем самым более обоснованно производить отнесения сигналов.

Для оснований Шиффа 3-гидроксиимино-2,4-пентандиона (I), (II) возможно образование четырёх гидроксиминоимино-кетонных (EE, EZ, ZE, ZZ), несколько нитрозо-енаминонных форм (Z, E) и нитрозоенольного изомера (III) (рис. 2). Нами использован метод ЯМР для установления наличия таутомеров и изомеров и количественного соотношения между ними (табл. 1, 2).

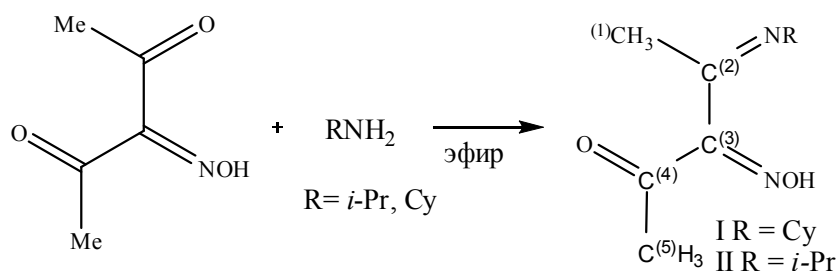


Рис. 1. Синтез оснований Шиффа из 3-гидроксиимино-2,4-пентандиона

На основании спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -АПТ (Attached Proton Test) и корреляционных спектров  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) и  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) в  $\text{CDCl}_3$  вначале установили «скелетную» структуру соединения (I), полученного из циклогексиламина и 3-гидроксимино-2,4-пентандиона.

В спектрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ -АПТ соединения (I) находятся восемь интенсивных пиков (табл. 1). В спектре  $^{13}\text{C}$ -АПТ три пика противофазных ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3$ ) и пять пиков в фазе ( $\text{C}$ ,  $\text{CH}_2$ ). Сигналы

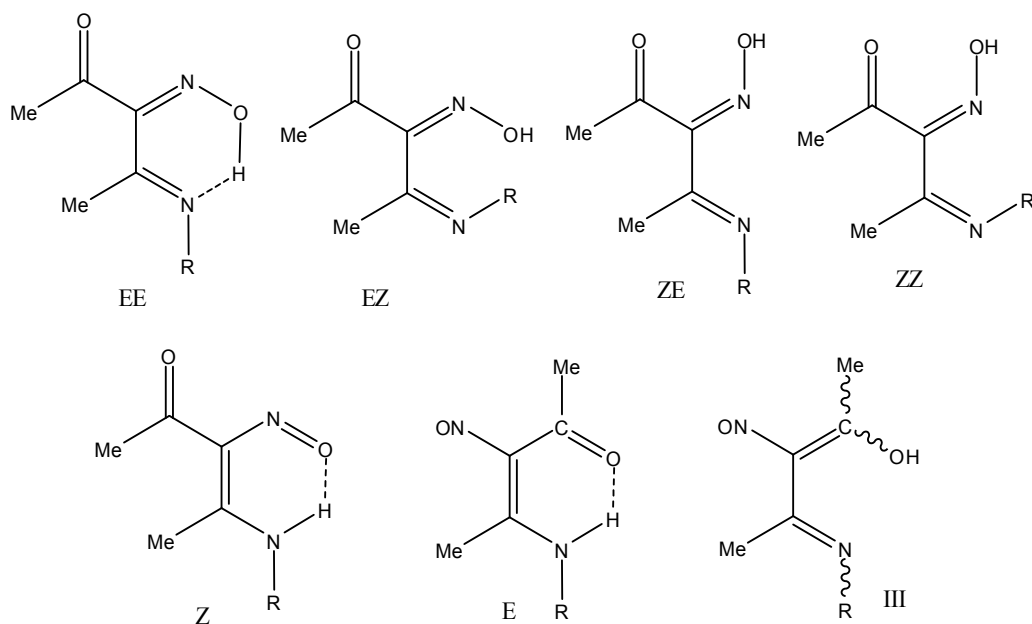


Рис. 2. Изомеры оснований Шиффа 3-гидроксимино-2,4-пентандиона

Таблица 1. Химические сдвиги ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения (I)

Соединение (I)	$\delta$ $^1\text{H}$ , м.д. (КССВ*, Гц)	Int*	$\delta$ $^{13}\text{C}$ , м.д.	$\delta$ $^{15}\text{N}$ , м.д.
C=O	-	-	199,5	-
>C=NOH	-	-	161,3	-
>C=N	-	-	152,1	-
CH (Cy)	3,71 p ( $J$ 4,79 Гц)	1,23	53,7	-
CH <sub>2</sub> (Cy)	1,51-1,40 m	1,6	32,4	-
CH <sub>3</sub>	2,59 s	3,43	27,6	-
CH <sub>2</sub> (Cy)	1,66-1,65 m	2,59	25,0	-
CH <sub>2</sub> (Cy)	1,90-1,81 m	2,5	23,9	-
CH <sub>3</sub>	2,43 s	3,74	16,1	202,8 (—N=)
NOH	18,50 b	1,0	-	-

\*Int – интегральная интенсивность линий  $^1\text{H}$  ЯМР.

\*\*КССВ – константа спин-спинового взаимодействия.

Таблица 2. Химические сдвиги ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения (II)

Фрагменты соединения (II)	$\delta$ $^1\text{H}$ , м.д. (КССВ*, Гц)	Int*	$\delta$ $^{13}\text{C}$ , м.д.	$\delta$ $^{15}\text{N}$ , м.д.
C=O	-	-	199,8	-
C=O'	-	-	199,2	-
>C=NOH	-	-	161,7	-
>C=N	-	-	151,9	-
CH (i-Pr)	4,06 m ( <i>J</i> 6,55 Гц)	1,0	46,9	-
CH' (i-Pr)	3,10 m	0,05	46,9	-
CH <sub>3</sub>	2,59 s	3,01	27,5	-
CH <sub>3</sub> '	2,49 s	0,22	27,5	-
CH <sub>3</sub> (i-Pr)	1,35 d ( <i>J</i> 6,67 Гц)	6,68	22,6	-
CH <sub>3</sub> ' (i-Pr)	1,12 d ( <i>J</i> 5,06 Гц)	0,38	22,6	-
CH <sub>3</sub>	2,45 s	2,99	16,1	215 (—N=)
CH <sub>3</sub> '	2,10 s	0,17	16,1	322 (—N<)
NOH	18,59 b	0,87	-	-

\*Int – интегральная интенсивность линий  $^1\text{H}$  ЯМР.

\*\*КССВ – константа спин-спинового взаимодействия.

с химсдвигами  $^{13}\text{C}$  161,3 и 152,2 м.д. характерны для углерода, соединенного с  $\text{sp}^2$ -гибридизованным азотом, и отнесены к углеродам  $\text{C}^{(3)}$  и  $\text{C}^{(2)}$  (рис. 1). Данные спектра  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС также подтверждают предположение, что  $\text{C}^{(2)}$  слабее экранирован в сравнении с  $\text{C}^{(3)}$ . Корреляционный спектр соединения (I)  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС, оптимизированный для констант порядка 8 Гц, показал кросс-пик для углерода с химическим сдвигом ( $\delta$ , м.д.) 199,5 м.д., отнесенный к углероду  $\text{C}^{(4)}$  карбонильной группы.

Отнесение по корреляциям через одну связь ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC) показало корреляцию химических сдвигов противофазных пиков спектра АРТ 16,1 и 27,6 м.д. с протонными пиками 2,43 и 2,59 м.д. Эти сдвиги типичны для метильных групп и соответствующих им углеродных ( $\text{C}^{(1)}$  и  $\text{C}^{(5)}$ , рис. 1) и водородных атомов. Метильные протоны, сигнал которых находится на 2,59 м.д., связаны с карбонильным атомом углерода, что подтверждается наличием дальних корреляций ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС) этих протонов с углеродом с сигналом 199,5 м.д. с КССВ порядка 6-7 Гц. Метильные протоны 2,43 м.д. взаимодействуют с углеродом 152,1 м.д. (КССВ 6-7 Гц) и с углеродом 161,3 м.д. (КССВ 1,5-2 Гц).

Пик  $^{13}\text{C}$  53,7 м.д. отнесен к сигналу метинового углерода циклогексана. На спектре  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  HSQC этот пик обнаруживает корреляцию с протонным мультиплетом 3,71 м.д. При помощи спектров  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС и  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC углеродные пики 32,4, 25,0 и 23,9 м.д, а также скоррелированные с ними мультиплеты 1,51-1,40, 1,66-1,65 и 1,90-1,81 м.д. соответственно, отнесены к сигналам от экваториальных и аксиальных протонов циклогексана.

В спектре  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$  НМВС (рис. 3, табл. 1) имеется интенсивный кросс-пик (202,8 м.д.), соответствующий  $\text{sp}^2$ -гибридизованному азоту во фрагментах типа азометинов и коррелирующий с протонами 2,43 м.д.

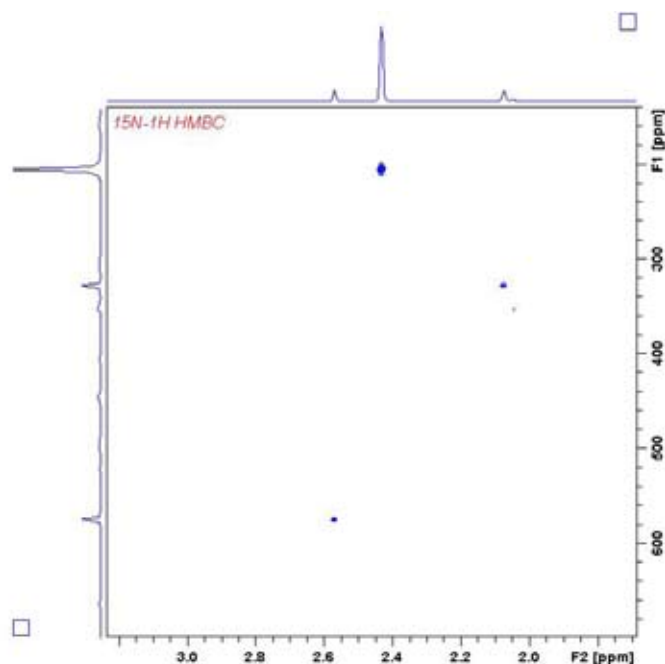


Рис. 3. Корреляционный спектр  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$  HMBC соединения (I)

Таким образом, «скелетная» структура основания Шиффа (I) включает карбонильную группу ( $\text{C}=\text{O}$ ) и два фрагмента, в которых углерод связан с атомом азота в  $\text{sp}^2$ -гибридном состоянии ( $>\text{C}=\text{N}-$ ). Кроме того, имеются две метильные группы, одна из которых присоединена к карбонилу, а вторая – к углероду, входящему в иминогруппу с циклогексильным заместителем ( $>\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ ). Этим выводам соответствует наличие в ИК-спектре соединения (I) в хлороформе полос поглощения 1685, 1665, 1635  $\text{cm}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям карбонильной ( $\text{C}=\text{O}$ ), иминной ( $\text{C}=\text{N}$ ) и гидроксиминной ( $\text{C}=\text{NOH}$ ) групп.

Информацию о наличии и количественном соотношении таутомерных форм соединения (I) в растворе хлороформа получили из протонных спектров ЯМР с использованием двухмерных спектров  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC и  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC для отнесения некоторых протонов.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения (I) (табл. 1) имеется только один набор сигналов, что свидетельствует о наличии либо одного изомера, либо нескольких таутомеров, обмен между которыми очень быстрый в шкале времени метода ЯМР.

Уширенный пик 18,5 м.д. в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения (I) можно отнести к протону, обменивающему своё химическое окружение и связанному водородными связями. Такой протонный сдвиг совместно со сдвигами углерода 199,5 м.д. характерен для карбонильной группы, участвующей в образовании водородной связи. Широкая полоса поглощения 3350-4200  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектре соединения (I) в хлороформе служит дополнительным подтверждением внутримолекулярной водородной связи. В случае нитрозо-енаминонной формы в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения (I) при комнатной температуре должно быть расщепление пика 18,5 м.д., однако это расщепление может быть маскировано обменом протона. То же касается и дальнего взаимодействия с метильной группой, связанной с карбонильной группой. Вывод о наличии, помимо

гидроксиимино-кетонной формы (ЕЕ), нитрозо-енаминных форм (Z), (E) или одной из них сделан на основании электронного спектра соединения (I) в хлороформе, в котором имеется характерный пик поглощения на 539 нм, относящийся к  $n, \pi^*$  переходу алифатической NO-группы [2].

Сдвиг  $^{15}\text{N}$  202,8 м.д. предполагает делокализацию связи у иминного азота.

Отнесения спектров ЯМР и данные электронных и ИК-спектров соединения (I) в хлороформе позволяют сделать вывод о наличии равновесных таутомеров, содержащих сопряжённый цикл с  $\text{BMBC}$ , то есть ЕЕ-гидроксиимино-кетонной формы и Z- и E-нитрозо-енаминных форм, обмен между которыми очень быстрый в шкале времени метода ЯМР.

«Скелетную» структуру соединения (II), полученного из 3-гидроксимино-2,4-пентандиона и изопропиламина, установили на основании данных ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -АРТ и корреляционных спектров  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC в  $\text{CDCl}_3$ . В спектрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ -АРТ соединения (II) находятся 7 пиков (табл. 2). Пики 161,7 и 151,9 м.д. соответствуют четвертичным атомам углерода. Сигналы углерода изопропильной группы находятся на 22,6 и 46,9 м.д., метильных групп – на 16,1 и 27,5 м.д. Корреляционный спектр соединения (II)  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  НМВС, оптимизированный для констант 8 Гц, показал дополнительные кросс-пики для углерода 199,8, 199,2 м.д., отнесенные к углеродам карбонильных групп.

Сигнал  $^{13}\text{C}$  16,1 м.д. по корреляциям через одну связь ( $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  HSQC) соответствует сигналам протонов 2,45 м.д. Сигнал углерода на 27,5 м.д. имеет кросс-пик с сигналами протонов 2,59 м.д. Дальние корреляции в спектре  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  НМВС (константа 8 Гц) показали связь протонов метильной группы, имеющих сигнал на 2,59 м.д., и карбонильного углерода с сигналом на 199,8 м.д. Метильный углерод 2,49 м.д. связан дальним взаимодействием с четвертичным углеродом 199,2 м.д. Этот же метильный углерод коррелирует с четвертичным углеродом 161,7 м.д. и слабо с 151,9 м.д. Эти данные позволяют отнести к одной молекуле метильный пик углерода 16,1 м.д. (протоны 2,45 м.д.) и четвертичные углероды 161,7, 151,9 м.д., карбонильный углерод 199,8 м.д. и метильный углерод 27,49 м.д. (протоны 2,59 м.д.).

Протоны метильной группы (2,10 м.д.) имеют дальнюю связь с углеродами 161,7 м.д. и слабую с 151,9 м.д. На этом основании метильный углерод 27,5 м.д. (протоны 2,49 м.д.) четвертичные углероды 199,2, 161,7, 151,9 м.д. и метильный углерод 16,1 м.д. (протоны 2,10 м.д.) отнесены к другой структуре, относительное количество которой меньше, чем первой.

В спектре  $^{15}\text{N}$ -НМВС находятся два пика  $^{15}\text{N}$  215 м.д. и 322 м.д., соответствующих  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованному атомам азота, соответственно (табл. 2, рис. 4). Атом азота с сигналом на 215 м.д. имеет кросс-пики с метильными протонами изопропильного фрагмента (1,35 м.д.) и метильным протоном (2,45 м.д.). Сигнал  $^{15}\text{N}$  322 м.д. скоррелирован с метильным протоном 2,10 м.д.

Таким образом, в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР соединения (II) можно выделить два типа наборов характерных метильных групп (первый -  $\text{CH}_3\text{-C=O}$ ,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ; второй, отмеченный в табл. 2 штрихом ' -  $\text{CH}_3\text{-C=O}$ ,  $\text{CH}_3\text{-C-NH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), соответствующих разным таутомерам. При отнесении к гидроксиминно-кетонным формам (неразличимым методом ЯМР) пары протонных метильных пиков 2,59 и 2,45 м.д., и к Z и E-нитрозо-енаминной форме пиков 2,49 и 2,10 м.д., можно сделать вывод о соотношении равновесных концентраций этих таутомеров. Для анализа использовали данные по интегральным интенсивностям хорошо разрешённых

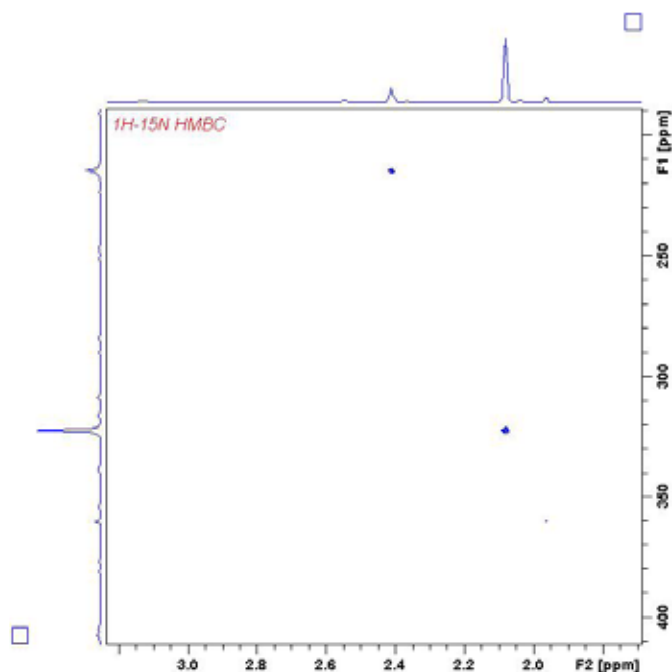


Рис. 4. Корреляционный спектр  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$  HMBC соединения (II)

пиков протонных спектров, исходя из предположения, что в енаминных формах сдвиг в слабое поле протонов в изопропильном фрагменте вызывает ближайший атом азота. Получили следующие соотношения площадей пиков протонов гидроксиминно-кетонных форм к *Z* и *E*-нитрозо-енаминным: метиновых протонов изопропильного фрагмента – 96,15 % (4,06 м.д.) и 3,85 % (3,10 м.д.), метильных протонов изопропила – 94,61 % (1,35 м.д.) и 5,38 % (1,12 м.д.). Для метильных протонов предполагалась такая же зависимость химсдвига от состояния атомов азота и характера  $\pi$  связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{N}$ . Соотношение интенсивностей метильных протонов гидроксиминно-кетонных форм к *Z* и *E*-нитрозо-енаминным следующее – 93,25 % (2,59 м.д.) : 6,76 % (2,43 м.д.) и 94,65 % (2,45 м.д.) : 5,34 % (2,10 м.д.).

Наличие енольного изомера (III) (рис. 2) в растворах соединений (I) и (II) в хлороформе не подтверждается спектрами  $^{13}\text{C}$  ЯМР, в которых ожидалось существенное изменение химсдвига енольного углерода относительно карбонильного.

Наличие в растворе соединения (II) в хлороформе *Z* и *E*-нитрозо-енаминных таутомеров дополнительно подтверждается электронным спектром, в котором имеется характерный пик поглощения в области 530-540 нм, относящийся к  $n, \pi^*$ -переходу алифатической  $\text{NO}$ -группы [4].

Таким образом, отнесения спектров ЯМР и данные электронного спектра позволяют делать вывод о наличии в хлороформе иминной формы (EE) и нитрозо-енаминных форм (*Z*), (*E*) соединения (I), обмен между которым очень быстрый в шкале времени метода ЯМР. В хлороформе соединение (II) преимущественно находится в иминной форме. В растворах соединений (I) и (II) в хлороформе наличие нитрозо-енольной формы не подтверждается.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на приборе Bruker Avance III (600 МГц), рабочие частоты 600,13 ( $^1\text{H}$ ) и 125,86 МГц ( $^{13}\text{C}$ ). Использовали инверсный датчик 5 мм с z-градиентом. Спектры регистрировались при 223 К с дейтериевой стабилизацией поля по сигналу растворителя ( $\text{CDCl}_3$ ), в качестве внутреннего стандарта использовали пик остаточных протонов растворителя ( $\delta_{\text{H}}$  7,26,  $\delta_{\text{C}}$  70). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР сделано на основании спектров  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -АРТ и двухмерных спектров гетероядерной  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  корреляции на прямых и дальних константах спин-спинового взаимодействия НМВС,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC экспериментов. Для проведения двухмерных экспериментов использовали стандартные импульсные последовательности из библиотеки спектрометра. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводился на газовом хроматографе Agilent Technologies фирмы Хьюлетт-Паккард (США) модель 6890N с масс-селективным детектором Agilent Technologies: колонка кварцевая капиллярная HP-5MC (30 м x 0,25 мм), толщина слоя пленки 0,33 мкм; масс-селективный детектор работал в режиме электронного удара (70 эВ) с регистрацией разделенных компонентов в экстрактах по полному ионному току.

#### Общая методика приготовления моноиминов 3-гидроксимино-2,4-пентандиона.

Смесь 1,032 г (8 ммоль) 3-гидроксимино-2,4-пентандиона и 8 ммоль амина перемешивали 2 ч при 22 °С. Выпавший осадок отфильтровали.

**4-Циклогексилимино-3-гидроксиминопентан-2-он (I).** Белые кристаллы. Выход 1,57 г (94 %), т. пл. 163-166 °С. Электронный спектр (растворитель,  $\lambda$  макс. нм ( $\epsilon$ )):  $\text{CHCl}_3$ , 539 (30). ИК спектр,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3350-4200 ш (NH, NOH), 1850 ш (C=N), 1685 с, 1665 с, 1635 (C=O, C=N, C=NOH). Найдено, %: C 61,87, H 8,96, N 12,53  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 62,83, H 8,63, N 13,32. *M* 210,27 Масс-спектр, *m/z* (Иотн., %): 210,1 (32)  $[\text{M}]^+$ , 193,1 (87), 167,1 (100), 151,1 (8), 137,1 (6.5), 127,0 (15), 109,1 (3,5), 94,1 (4), 83,1 (97), 69,1 (15), 55,1 (87). Вычислено:  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 = 210,14$ .

**4-Изопропилимино-3-гидроксиминопентан-2-он (II).** Белые кристаллы. Выход 1,16 г (85 %), т. пл. 151-156 °С. Электронный спектр (растворитель,  $\lambda$  макс. нм ( $\epsilon$ )):  $\text{CHCl}_3$ , 537 (48). ИК спектр,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2600 ш (NH, NOH), 1850 ш (C=N), 1685 с, 1668 с, 1637 (C=O, C=N, C=NOH). Найдено, %: C 56,15, 56,06 H 8,07, 8,09 N 16,50, 16,45  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 56,45, H 8,29, N 16,46. Масс-спектр, *m/z* (Иотн., %): 170,1 (17)  $[\text{M}]^+$ , 153,1 (25), 127,1 (90), 111,1 (6), 85,1 (100), 69,1 (18). Вычислено:  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 = 170,11$ .

### Список литературы

1. Семиченко Е.С., Задов В.Е., Лесничев А.В. Кинетическое исследование циклоконденсации 3-гидроксимино-2,4-пентандиона с ацетоном и дигексиламином // Журнал СФУ. 2011. Т. 4, № 1. С. 89-99.
2. Синтез нитрозо- и аминопроизводных N- ариламиноалкиладамантанов / Е.С. Семиченко, А.Л. Гомонова, Н.А. Гаврилова, Г.А. Субоч // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 5. С. 659-662.
3. Синтез *n*-нитрозоанилинов из алифатических предшественников / Г.А. Субоч, М.С. Товбис, Н.А. Гаврилова, А.Л. Гомонова, А.В. Лесничев, В.Г. Кулебакин, Е.С. Семиченко // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2005. Т. 48, № 8. С. 119-123.



4. Veronese A.C., Scrimin P., Bergamini P. J. Vicinal Multifunctional Compounds. Tautomerism and Isomerism in the Condensation Products of 2-Hydroxyimino-3-oxobutanal or 3-Hydroxyimino-pentane-2,4-dione with Benzylamines // Chem. Soc., Perkin Trans I. 1982. Vol. 4. P. 1013.

5. Aly M.M., Imam S.M. Characterization of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Palladium(II) Complexes of Vicinal Oxime-Imine Ligands; Induced Chelate Isomerism in the Same Molecule of the Nickel(II) Complex // Monatsh. Chem. 1995. Vol. 126. P. 173-185.

6. Application of Schiff's bases in organic synthesis / Liu Xiao-Lan, Liu Yong-Hong, Shi Yao-Cheng, Jian Pan-Ming // Chin. J. Org. Chem. 2002. Vol. 22, № 7. C. 482-488.

7. Novel 5-(4-Substituted-phenyldiazenyl)-1,3,2λ<sup>4</sup>-oxazaborines and Their Rearrangement to 1,2,4,3λ<sup>4</sup>-Triazaborines / M. Pešková, P. Šimůnek, V. Bertolasi, V. Macháek, A. Lyka // Organometallics. 2006. Vol. 25, N 8. P. 2025–2030.

## Tautomerism and Isomerism Monoimines of 3-Hydroxyimino-2,4-Pentandione

**Anna S. Kositsyna<sup>a</sup>, Alexander A. Kondrasenko<sup>b</sup>,  
Elena S. Semichenko<sup>a</sup> and George A. Suboch<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Siberian State Technological University,  
82 Mira, Krasnoyarsk, 660049 Russia

<sup>b</sup> Special Designing and Technological Bureau  
“Nauka” KSC SB RAS,  
53, Mira ave, Krasnoyarsk, 660049, Russia

---

*In the interaction of 3-hydroxyiminopentan-2,4-dione with isopropylamine or cyclohexylamine are formed Schiff base (3-hydroxyimino-2-iminoketones). Based on the visible, I.r., 1H u 13C NMR, 1H-13C HMBC u 1H-15N HMBC spectral data «backbone» structures of 4-isopropylimino-3-hydroxyiminopentan-2-one and 4-cyclohexylimino-3-hydroxyiminopentan-2-one elucidated. The influence of the structure of Schiff bases on the tautomeric equilibrium in chloroform between hydroxyimino-iminoketones and nitroso-enaminones forms are discussed.*

*Keywords: 3-hydroxyiminopentan-2,4-dione; 3-(hydroxyimino)-4-(isopropylimino)pentan-2-one; 4-(cyclohexylimino)-3-(hydroxyimino)pentan-2-one; Schiff bases; tautomeric equilibria; NMR; HMBC; HSQC.*

---