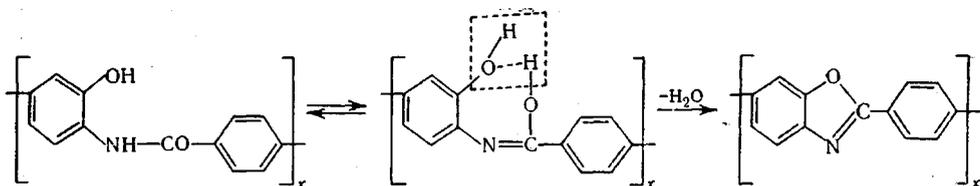


К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИ-*o*-ОКСИАМИДОВ И АМИД-ИМИДОЛЬНОЙ ТАУТОМЕРИИ

И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников

В настоящее время реакции циклодегидратации широко используются при синтезе различных ароматических циклоцепных полимеров — полиимидов, полибензоксазолов, поли-1,3,4-оксадиазолов и т. д. [1—3]. При получении полибензоксазолов термообработкой соответствующих поли-*o*-оксиамидов реакцию циклодегидратации наиболее легко представить как идущую с образованием промежуточного соединения — имидольной формы амидной связи:



Вопрос о существовании амид-имидольной таутомерии обсуждается в литературе уже более 30 лет. В настоящее время с достаточной уверенностью можно утверждать, что таутомерия в случае алифатических амидов с открытой цепью практически отсутствует вследствие того, что имидольная форма энергетически менее выгодна [4, 5], и начинает проявляться только в циклических амидах (так называемая лактам-лактимная таутомерия) и в диацилгидразидах вследствие выигрыша энергии резонанса при образовании двойной связи в кольце в первом случае и электростатического взаимодействия во втором [4, 6, 7].

При рассмотрении имидольной формы ароматических амидов видно, что появляется возможность сопряжения группы $C=N$ с фенильными кольцами, что может, по-видимому, отразиться на вероятности ее существования. В случае *o*-оксиамидов этому должна способствовать также возможность образования водородной связи в имидольной форме. Для изучения амидимидольной таутомерии в ароматических поли-*o*-оксиамидах были исследованы УФ- и ИК-спектры ряда соединений.

Экспериментальная часть

Бензанилид, перекристаллизованный из этилового спирта, имел т. пл. 161°. *o*- и *n*-Оксибензанилид и *o*- и *n*-метоксибензанилид получали конденсацией соответствующих аминофенолов и анизидинов с бензоилхлоридом в растворе в диметилацетамиде [2]. После перекристаллизации из этилового спирта продукты имели температуры плавления: *o*-оксибензанилид 167°, *n*-оксибензанилид 213—215°, *o*-метоксибензанилид 61—63° и *n*-метоксибензанилид 158°. *N*-Метил-*o*-оксибензанилид получали по методу [8], т. пл. 161—162°.

УФ-спектры снимали в растворах в этиловом спирте на спектрофотометре СФ-4. ИК-спектры снимали в таблетках KBr на спектрометре UR-10.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены УФ-спектры исследованных соединений. Положение максимумов полос поглощения и соответствующие им коэффициенты экстинкции собраны в табл. 1.

Из приведенных результатов видно, что при введении окси- или метокси-групп в *o*-положение к амидной группе в бензанилиде, наряду с bathochromным сдвигом длинноволнового максимума поглощения бензанилида

(267 мкм), появляется новая полоса поглощения 296 и 292 мкм соответственно. При введении этих групп в *n*-положение наблюдается только bathochromный сдвиг полосы поглощения 267 до 279—280 мкм. При замене протона у азота метильной группой в *o*-оксибензанилиде (N-метил-*o*-оксибензанилид) также наблюдается только bathochromный сдвиг полосы 267 до 278 мкм.

Появление нового более длинноволнового поглощения в *o*-оксибензанилиде и *o*-метоксибензанилиде и отсутствие его в *n*-оксибензанилиде, *n*-ме-

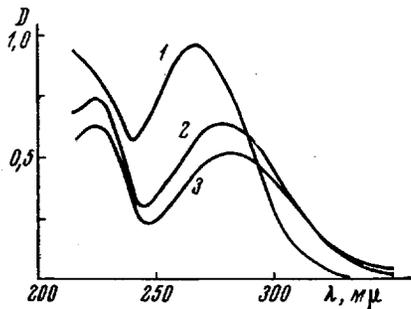


Рис. 1. УФ-спектры бензанилида (1) *n*-метоксибензанилида (2) и *n*-оксибензанилида (3)

Концентрация (моль/л · 10⁻⁵): 1 — 7,95; 2 — 5,0; 3 — 4,8

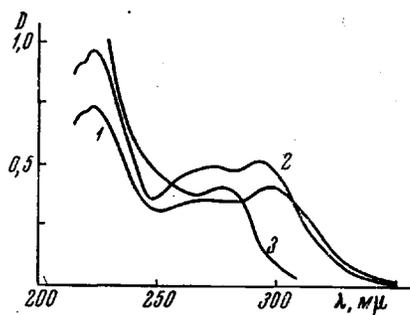


Рис. 2. УФ-спектры *o*-оксибензанилида (1), *o*-метоксибензанилида (2) и N-метил-*o*-оксибензанилида (3)

Концентрация (моль/л · 10⁻⁵): 1 — 4,65; 2 — 5,6; 3 — 1,05

токсибензанилиде и N-метил-*o*-оксибензанилиде может быть интерпретировано [1] как возникновение имидольных таутомеров, поглощение которых вследствие сопряжения связи C=N с фенильными кольцами должно быть более длинноволновым по сравнению с амидной структурой, или [2] как результат существования внутримолекулярной водородной связи в амидной форме, также способной вызывать bathochromный сдвиг максимума

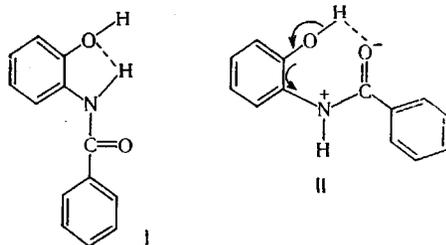
Таблица 1

Максимумы поглощения и коэффициенты экстинкции исследованных бензанилидов

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, мкм	$\lg \epsilon$	Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, мкм	$\lg \epsilon$
Бензанилид	267	4,081	<i>n</i> -Оксибензанилид	225	4,128
<i>o</i> -Оксибензанилид	222	4,224	<i>n</i> -Метоксибензанилид	279	4,040
	275	3,927		224	4,156
	296	3,985		280	4,108
<i>o</i> -Метоксибензанилид	223	4,234	N-Метил- <i>o</i> -оксибензанилид	278	3,567
	275	3,909			
	292	3,946			

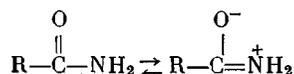
поглощения или давать новый, более длинноволновый максимум поглощения [9].

Структуры, соответствующие образованию внутримолекулярной водородной связи в амидной форме *o*-оксиамида, могут быть представлены следующим образом:

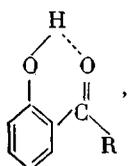


Структуре I должно, по-видимому, благоприятствовать не только образование водородной связи, но и отсутствие электростатического отталкивания между гидроксильным и карбонильным кислородом. Возможность образования внутримолекулярной водородной связи такого типа подтверждается наличием ее в *o*-анизидине [10].

Структуре II должно благоприятствовать то, что в амидной связи вследствие резонансного взаимодействия двух структур



происходит некоторая локализация положительного заряда на азоте, что должно, по-видимому, приводить к усилению протонизации гидроксильного водорода в *o*-оксиамидах, а также отрицательного заряда на карбонильном кислороде и, таким образом, к возникновению между ними сильной водородной связи. Возможность образования внутримолекулярной водородной связи такого типа подтверждается наличием ее в соединениях [11]:



где R : H, CH₃, C₆H₅.

В ИК-спектрах бензанилида и *o*-оксибензанилида (табл. 2), помимо поглощения карбонильной группы и бензольного кольца в области 1580—1700 см⁻¹, имеется полоса поглощения около 1620 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям связи C=N [12]. При этом ее интенсивность в бензанилиде очень незначительна, что находится в согласии с отсутствием второго длинноволнового максимума поглощения в УФ-спектре.

Таблица 2

Характерные полосы поглощения в ИК-спектрах исследованных бензанилидов

Связи	Колебание связи, см ⁻¹ *				
	бензанилид	<i>o</i> -оксибензанилид	<i>o</i> -метоксибензанилид	<i>N</i> -метил- <i>o</i> -оксибензанилид	<i>n</i> -оксибензанилид
C=O	1664 с	1650 с	1648 с	1628 с	1656 с
C=N?	1626 сл	1620 ср	—	—	—
C=C	1606 с	1598 ср	1605 ср	1593 с	1618 с
C=C	1585 ср	1584 ср	1585 ср	1579 с	1584 ср

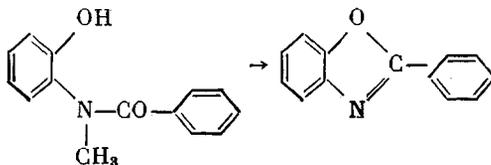
* Интенсивность полос: с — сильная, ср — средняя и сл — слабая.

В ИК-спектре *o*-метоксибензанилида поглощение в области 1620 см⁻¹ отсутствует. Таким образом, если в случае *o*-оксиамидов имеется корреляция между появлением нового длинноволнового максимума поглощения в УФ-спектре и полосой при 1620 см⁻¹, необходимая для возможности предположения амид-имидольной таутомерии, то в случае *o*-метоксиамидов наблюдается противоречие между данными ИК- и УФ-спектров.

Таким образом, данные по УФ- и ИК-спектрам исследованных соединений не однозначны для решения вопроса о возможности амид-имидольной таутомерии в ароматических *o*-оксиамидах.

Для выяснения роли амид-имидольной таутомерии при термической циклодегидратации *o*-оксиамидов была предпринята попытка циклизовать

N-метил-*o*-оксибензанилид, в котором таутомерия невозможна. Было найдено, что при 300—400° происходит превращение его в 2-фенилбензоксазол



Это свидетельствует о том, что даже если в ароматических *o*-оксиамидах и имеет место амид-имидольная таутомерия, вряд ли процесс циклодегидратации протекает через образование имидольного таутомера. Предпочтительнее образование переходного состояния, в котором и протекает выделение воды непосредственно из амидной формы, а структура II является более предпочтительной при образовании требуемого для протекания реакции переходного состояния.

Авторы выражают благодарность Н. Н. Вознесенской за синтез N-метил-*o*-оксибензанилида и А. Я. Якубовичу за обсуждение результатов работы.

Выводы

1. Реакция циклодегидратации ароматических поли-*o*-оксиамидов в полибензоксазолы протекает через образование переходного состояния непосредственно из амидной формы без предварительной амид-имидольной таутомерии.

2. Изучение ИК- и УФ-спектров *o*- и *p*-оксибензанилида, *o*- и *p*-метоксибензанилида и N-метил-*o*-оксибензанилида показало, что в ароматических *o*-оксиамидах возможно существование или амид-имидольной таутомерии, или сильной внутримолекулярной водородной связи.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 903272, 1962; Chem. Abstrs, 58, 9256c, 1963; G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
2. Т. Kubota, R. Nakanishi, J. Polymer Sci., B2, 655, 1964; В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Докл. АН СССР, 159, 630, 1964; Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, А. Я. Ардашников, А. Ф. Олейник, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Высокмолек. соед., 8, 272, 1966.
3. А. Н. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1157, 1171, 1964.
4. С. А. Grob, B. Fisher, Helv. chim. acta, 38, 1794, 1955.
5. L. Skulski, G. C. Palmer, M. Calvin, Roczniki chem. Ann. soc. chim. Polonorum, 38, 789, 1964.
6. С. А. Grob, P. Ankli, Helv. chim. acta, 33, 273, 1950.
7. F. Arndt, Angew. Chem., 61, 397, 1949.
8. N. G. Gaylord, D. J. Kay, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2167, 1956.
9. А. Е. Лудкий, Ж. физ. химии, 19, 282, 1945.
10. А. Е. Лудкий, Ж. общ. химии, 24, 440, 1954.
11. A. Alojz, H. Jan, K. Milan, Chem. průmysl, 16, 286, 1966.
12. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 384.