

АМІНОМЕТИЛЮВАННЯ УМБЕЛІФЕРОНУ ЗА УЧАСТЮ АМІНОСПИРТІВ

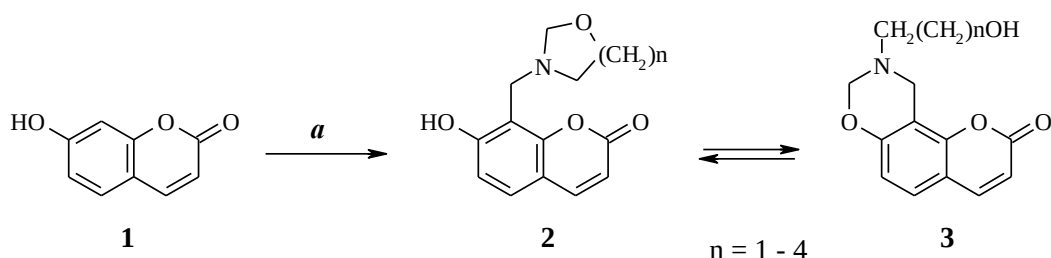
Данильченко В. Є.¹, Фрасинюк М. С.², Бондаренко С. П.¹¹Національний університет харчових технологій, Київ, Україна²Інститут біоорганічної хімії і нафтохімії НАН України

vladdanilchenkodune@gmail.com

Як відомо, амінометилування фенолів за участю аміноспиртів протікає неоднозначно і супроводжується утворенням різноманітних продуктів реакції, що залежить від умов проведення реакції та структури вихідних речовин. Метою даної роботи було вивчення взаємодії умбеліферону (7-гідроксикумарину) з 1,ω-аміноспиртами в умовах реакції Манніха.

Як виявилось, реакція Манніха за участю аміноетанолу та надлишку формаліну в пропанолі-2 в присутності каталітичної кількості 4-*N,N*-диметиламінопіридину (DMAP) супроводжується утворенням 7-гідрокси-8-(1,3-оксазолідин-3-ілметил)-2*H*-хромен-2-ону **2** та 9,10-дигідро-2*H*,8*H*-хромено[8,7-*e*][1,3]оксазин-2-ону **3**.

За допомогою ЯМР спектроскопічних методів підтверджено, що продукти **2** і **3** є рівноважними таутомерними формами.



a $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, CH_2O , *i*-PrOH, DMAP

Показано, що амінометилування умбеліферону **1** за участю 3-амінопропан-1-олу та формальдегіду протікає з утворенням переважно 2-(1,3-оксазинаніл)метильних похідних **2**. Разом з тим, у випадку 4-амінобутан-1-олу або 5-амінопентан-1-олу продуктом амінометилування був переважно таутомер **3**, а **2** – або утворювався в незначній кількості, або ж був відсутній.

Динамічна рівновага між таутомерами значною мірою залежить від розчинника. Так, в малополярному дейтерохлороформі спостерігається зсув рівноваги в сторону утворення таутомера **3**, а в розчині полярного дейтеродиметилсульфоксиду рівновага зміщується в сторону 1,3-оксазинової форми **2**.

Дослідження будови синтезованих сполук проводили спектроскопічними методами: ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , 2D-NOESY.

Поєднанням хімічних і спектроскопічних досліджень встановлено, що умбеліферон **1** в умовах реакції Манніха взаємодіє з аміноспиртами й надлишком формальдегіду з утворенням двох таутомерів **2** і **3**, рівновага між якими має динамічний характер. Показано, що співвідношення таутомерних форм визначається полярністю розчинника та структурою аміноспирту.