

растает при переводе МКЦ в солевую форму. Химизм этого процесса заключается, по-видимому, в образовании прочных аммиачных комплексов.

Таким образом, существенную роль в сорбции аммиака играет наличие в целлюлозе кислотных COOH-групп и катионов металла, входящих в состав МКЦ. В результате образуются устойчивые комплексы, в которых аммиак взаимодействует или с COOH-группами, или с катионами металлов. Целлюлозный остаток не вносит существенного вклада в сорбцию аммиака.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермоленко И. Н., Макатун В. Н., Гусев С. Г.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1962, № 2, с. 52.
2. Пиршибил Р. Комплексоны в химическом анализе.— М., 1960.
3. Ермоленко И. Н., Свиридова Р. Н.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1966, № 2, с. 72.
4. Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений.— М., 1959.

Поступила в редакцию
31.01.79.

Кафедра высокомолекулярных
соединений и коллоидной химии

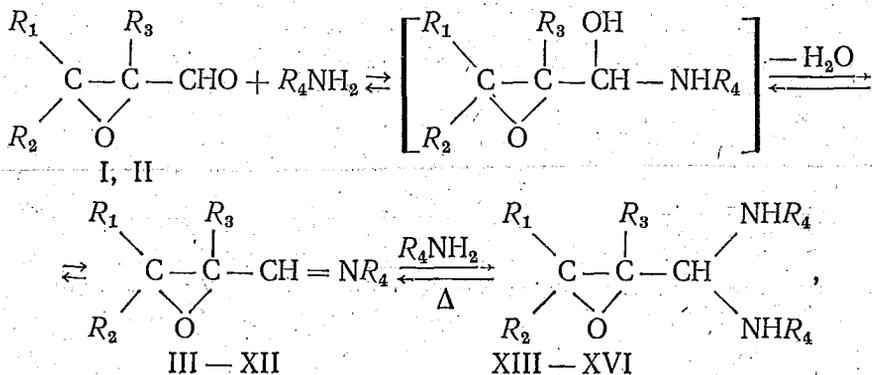
УДК 547.415.3

И. Г. ТИЩЕНКО, В. Г. ГРИНКЕВИЧ

СИНТЕЗ ЭПОКСИАЛЬДИМИНОВ

Ранее [1—3] показано, что эпоксикетоны при взаимодействии с первичными аминами в растворе бензола реагируют по карбонильной группе, образуя α , β -эпоксизометины.

В настоящей работе установлено, что 2-этил-2,3-эпоксипропаналь и 2,3-эпоксибутаналь в неводных растворителях взаимодействуют с аминами по карбонильной группе с сохранением эпоксидного цикла аналогично эпоксикетонам и 2,3-эпоксипропаналью [4] с образованием эпоксиальдиминов (III—XII), а в условиях избытка амина, особенно ароматического, с электроноакцепторным заместителем в орто-положении, образуют наряду с эпоксизометинами эпокси-*N, N*-ацетали (XIII—XVI).



где: III—VI: $R_1 = CH_3$; $R_2 = R_3 = H$; $R_4 = C_6H_4CH_3(p)$, $C_6H_4OCH_3(p)$, $C_6H_4CH_3(m)$, C_6H_5 .

VII—XII: $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = C_2H_5$; $R_4 = C_6H_4CH_3(p)$, C_6H_{11} , $C_6H_4OCH_3(m)$, $C_6H_4Cl(o)$, $C_6H_4Br(o)$, $C_6H_4OCH_3(o)$;

XIII: $R_1 = CH_3$; $R_2 = R_3 = H$; $R_4 = C_6H_5$;

XIV—XVII: $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = C_2H_5$; $R_4 = C_6H_4Cl(o)$, $C_6H_4Br(o)$, $C_6H_4OCH_3(o)$, $C_6H_4NO_2(o)$.

Стабильность эпокси-*N, N*-ацеталей (XIII—XVII) и легкость их образования зависят от природы карбонильной компоненты и строения взятого амина.

Состав и количество продуктов реакции определяются соотношением стабильностей эпокси-*N*, *N*-ацеталей, *N*, *O*-полуацеталей, азометинов, а также концентрацией исходных веществ [5].

Характерно, что при синтезе эпоксиазометинов (VI, X—XII) из эквимолярных количеств исходных соединений выход азометинов ниже, чем в остальных случаях, а при взаимодействии орто-нитроанилина с 2-этил-2,3-эпоксипропаналем эпоксиазометин выделен не был. В реакционной смеси при этом газ-хроматографически обнаружен не полностью вступивший в реакцию 2-этил-2,3-эпоксипропаналь и выделен кристаллический эпокси-*N*, *N*-ацеталь (XVII).

При проведении реакции 2-этил-2,3-эпоксипропанала с двукратным молярным количеством *o*-хлоранилина, *o*-броманилина, *o*-анизидина и 2,3-эпоксибутанала с анилином были также выделены эпокси-*N*, *N*-ацетали.

В свете этих фактов легко объяснить невысокий выход азометинов (VI, XII—X): так как равновесие в реакционной смеси смещено в сторону эпокси-*N*, *N*-ацетала, в условиях реакции эпоксиальдегида с эквимолярным количеством амина часть эпоксиальдегида остается непрореагировавшей. Существование указанного равновесия доказано методом ПМР-спектроскопии, для чего реакцию проводили в ампуле спектрометра. В спектрах ПМР реакционной смеси в CCl_4 при этом наблюдается мультиплет при 5,0 м.д., относящийся к $CH(NHR_4)_2$ протонам. При записи ИК спектра в аналогичных условиях установлено присутствие в реакционной смеси эпоксиазометина (по поглощению около 1660 см^{-1}).

Эпокси-*N*, *N*-ацетали неустойчивы и при нагревании разлагаются на эпоксиальдимины и первичные амины. Таким образом, при перегонке в вакууме эпокси-*N*, *N*-ацеталей (XIII—XVI) из них получены соответствующие эпоксиазометины (VI, X—XII).

При осторожной обработке эпокси-*N*, *N*-ацеталей разбавленным раствором соляной кислоты в диоксане они гидролизуются, образуя исходный эпоксиальдегид и соль соответствующего амина, что также является подтверждением их строения. При определении активного водорода [6] найдено, что (XIII—XVII) содержат в молекуле приблизительно по два активных атома водорода (табл. 1).

При обработке раствора эпоксиазометинов (VI, X—XII) раствором одноименного амина могут быть вновь получены эпокси-*N*, *N*-ацетали (XIV—XVII). Попытки получить эпокси-*N*, *N*-ацетали, содержащие разные аминные остатки, успеха не имели, что соответствует наблюдениям других исследователей [5].

Взаимодействие эпоксиазометинов с аминами, вероятно, носит общий характер. Однако в случае реакции ароматических аминов, не содержащих в орто-положении электроноакцепторной группы, с 2-этил-2,3-эпоксипропаналем выделить стабильные эпокси-*N*, *N*-ацетали не удалось, хотя существование их в растворе при добавлении амина к эпоксиазометину или при взаимодействии эпоксиальдегида с двумя молями амина доказано методом ПМР спектроскопии.

Строение полученных соединений подтверждено ИК и ПМР спектроскопией, а также элементным анализом.

В ИК спектрах эпоксиазометинов (III—XII) имеются полоса поглощения при 1660 см^{-1} , характеризующая наличие $C=N$ связи, и полоса

Таблица 1

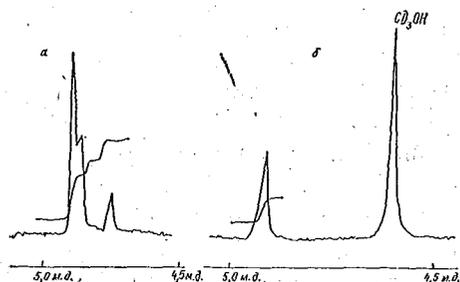
Результаты определения активного водорода в эпокси-*N*, *N*-ацеталах (XIII—XVII)

| Номер соединения | Навеска, г | Объем выделившегося метана, мл | Вычислено атомов активного водорода |
|------------------|------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| XIII | 0,0866 | 15,6 | 2,21 |
| XIV | 0,0784 | 12,3 | 1,86 |
| XV | 0,0458 | 13,5 | 1,95 |
| XVI | 0,0579 | 14,5 | 1,90 |
| XVII | 0,0536 | 11,1 | 1,92 |

Примечание: $p=742\text{ мм рт. ст.}$, $t^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$.

в области 1250, 898 см^{-1} , обусловленные колебаниями эпоксидного цикла [7].

В спектрах ПМР эпоксиазометинов (III—XII) число и мультиплетность линий соответствует их структуре, мультиплет при 5,0 м.д. отсутствует.



ПМР спектр, 1,1-ди(2-хлорфениламино)-2-этил-2,3-эпоксипропана; а — 10%-ный раствор в CCl_4 , внутр. стандарт-ТМС; б — то же после добавления CD_3OD

мультиплет при 7,0 м. д. (протоны ароматического кольца, интегральная кривая свидетельствует о наличии двух ароматических остатков).

В ИК спектрах соединений (XIII—XVII) отсутствует полоса при 1660 см^{-1} , характерная для азометинов [7]. Полосы при 1250, 890 см^{-1} сохраняются и характеризуют наличие эпоксидного цикла; поглощение в области 3400 см^{-1} подтверждает наличие N—H-связи.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в жидкой пленке или в таблетках KBr, спектры ПМР 10%-ных растворов записаны на приборе Varian-NA-100, внутренний стандарт — ТМС.

Контроль за чистотой образцов и за ходом реакции осуществляли при помощи газ-хроматографа ЛХМ-7А; колонка 2 м×5 мм, заполненная Chromosorb W с 5% Е-30 при температуре 75—150° С, температура катализатора 275° С. Масс-спектры получены на приборе МАТ-311. 2,3-Эпоксибутаналь (II) и 2-этил-2,3-эпоксипропаналь (III) получены по методикам [3, 8].

Эпоксиазометины (III—XII) (табл. 2) получены по методике [3].

Эпоксиаминалы (XIII—XVII) (табл. 3) получали, прибавляя к раствору 0,05 моля эпоксиальдегида в 25 мл гексана раствор 0,1 моля амина в 25 мл толуола при 15° С. Эпоксиаминалы кристаллизуются при стоянии раствора в холодильнике в течение 5—10 суток после отделения воды.

Эпоксиазометины (VI, X—XII) получены при перегонке эпоксиаминалей (XIV—XVII) в вакууме. Однако эпоксиазометин (XI) этим путем получить в чистом виде не удалось, в результате загрязнения его о-анизидном, что установлено газ-хроматографически. Для освобождения от примеси о-анизида к продуктам перегонки добавляли расчетное количество бензальдегида и раствор кипятили в бензоле 1 ч. Затем растворитель упарили и из смеси отогнали эпоксиазометин. Физико-химические показатели полученных эпоксиазометинов приведены в табл. 2.

Обратное получение аминалей (XIV—XVII). К раствору 0,05 моля азометина (VI, X—XII) в 25 мл гексана прибавили раствор 0,05 моля соответствующего амина в 25 мл толуола и 25 мл гексана. В смесь внесли затравку и оставили на 48 ч в холодильнике. Кристаллы отфильтровали и сушили на воздухе.

Характеристика эпоксиазометинов (III — XII)

| Номер соединения | Название | Выход, % | $t_{\text{кип}}$, °C/P мм. рт. ст. | d_4^{20} | n_D^{20} | Анализ, % | | | Формула | Вычислено, % | | |
|------------------|---|-----------|-------------------------------------|------------|------------|-----------|------|------|--------------------|--------------|------|------|
| | | | | | | C | H | N | | C | H | N |
| III | 2,3 — эпоксибутилиден — п — толундин | 60 | 112/1,5 | 1,0349 | 1,5558 | 75,35 | 7,46 | 8,15 | $C_{11}H_{13}NO$ | 75,43 | 7,43 | 8,00 |
| IV | 2,3 — эпоксибутилиден — п — анизидин | 60 | 125/1 | 1,1602 | 1,5700 | 69,00 | 6,91 | 7,51 | $C_{11}H_{13}NO_2$ | 69,10 | 6,80 | 7,32 |
| V | 2,3 — эпоксибутилиден — м — толундин | 70 | 105—108/1,5 | 1,0384 | 1,5527 | 75,31 | 7,51 | 8,12 | $C_{11}H_{13}NO$ | 75,43 | 7,43 | 8,00 |
| VI | 2,3 — эпоксибутилиден — анилин | 40 80* | 90/1 | 1,1068 | 1,5630 | 74,38 | 6,92 | 8,75 | $C_{10}H_{11}NO$ | 74,53 | 6,83 | 8,69 |
| VII | 2 — этил — 2,3 — эпоксипропилиден — п — толундин | 60 | 97/1 | 1,0244 | 1,5460 | 76,10 | 8,00 | 7,50 | $C_{12}H_{15}NO$ | 76,19 | 7,93 | 7,40 |
| VIII | 2 — этил — 2,3 — эпоксипропилиденциклогексил — амин | 82 | 134/1,5 | 0,9503 | 1,4738 | 69,64 | 7,24 | 7,75 | $C_{11}H_{13}NO$ | 69,84 | 7,22 | 7,77 |
| IX | 2 — этил — 2,3 — эпоксипропилиден — м — анизидин | 50 | 115—120/1,5 | 1,1003 | 1,5548 | 70,36 | 7,28 | 6,83 | $C_{12}H_{15}NO_2$ | 70,24 | 7,31 | 6,82 |
| X | 2 — этил — 2,3 — эпоксипропилиден — о — хлоранилин | 48 80* | 122/1 | 1,1655 | 1,5563 | 62,81 | 5,83 | 6,73 | $C_{11}H_{12}NOCl$ | 63,00 | 5,72 | 6,68 |
| XI | 2 — этил — 2,3 — эпоксипропилиден — о — броманилин | 55 80* | 135/1,5 | 1,3754 | 1,5780 | 51,83 | 4,67 | 5,62 | $C_{11}H_{12}NOBr$ | 51,96 | 4,72 | 5,51 |
| XII | 2 — этил — 2,3 — эпоксипропилиден — о — анизидин | 40 60* | 112/1,5 | 1,1135 | 1,5554 | 70,12 | 7,40 | 6,99 | $C_{12}H_{15}NO_2$ | 70,29 | 7,31 | 6,82 |

* при получении сухой перегонкой N, N — аминаля.

Таблица 3

Характеристика эпокси — N, N-ацеталей (XIII — XVII)

| Номер соединения | Название | Выход % | $t_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$ | Найдено, % | | | Формула | Вычислено, % | | |
|------------------|--|---------|-----------------------------------|------------|------|-------|------------------------|--------------|------|-------|
| | | | | C | H | N | | C | H | N |
| XIII | 1,1 — дифениламино — 2,3 — эпоксибутан | 80 | 68 | 75,79 | 6,66 | 11,17 | $C_{16}H_{17}N_2O$ | 75,88 | 6,72 | 11,06 |
| XIV | 1,1 — ди (2 — хлорфениламино) — 2 — этил — 2,3 — эпоксипропан | 50 | 64 | 60,44 | 5,32 | 8,35 | $C_{17}H_{18}N_2OCl_2$ | 60,53 | 5,34 | 8,30 |
| XV | 1,1 — ди (2 — бромфениламино) — 2 — этил — 2,3 — эпоксипропан | 50 | 70 | 47,70 | 4,35 | 6,52 | $C_{17}H_{18}N_2OBr_2$ | 47,90 | 4,22 | 6,57 |
| XVI | 1,1 — ди (2 — метоксифениламино) — 2 — этил — 2,3 — эпоксипропан | 48 | 69 | 69,37 | 7,59 | 8,49 | $C_{19}H_{24}N_2O_3$ | 69,51 | 7,31 | 8,53 |
| XVII | 1,1 — ди (2 — нитрофениламино) — 2 — этил — 2,3 — эпоксипропан | 40 | 147 (разл.) | 56,59 | 5,09 | 15,58 | $C_{17}H_{18}N_4O_5$ | 56,98 | 5,02 | 15,64 |

Действие на эпоксиамины соляной кислоты. К раствору 0,0025 моля эпоксиаминала (XIII—XVII) в 5 мл эфира прибавили при 0° С, энергично встряхивая, 1 мл 5 н HCl в диоксане. Через 5 мин выделившийся осадок соли замещенного анилина отфильтровали. В фильтрате газ-хроматографически обнаружен эпоксиальдегид.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко И. Г., Языченко В. М., Пасечник Н. Н., Малашко П. М.— Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1969, № 6, с. 103.
2. Баленкова Е. С., Горохова М. А.— ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1625.
3. Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Гринкевич В. Г., Субоч В. П.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1978, № 1, с. 28.
4. Williams P. H., Payne G. B., Sullivan W. J., Van Ess P. R.— J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 4883.
5. Houben-Weil. Methoden-der-organischen-Chemie. 1971, B. 13(2), S. 77.
6. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений.— М., 1967, с. 139.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.— М., 1963, с. 168; 384.
8. Payne J. B.— J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4901.

Поступила в редакцию
30.08.79.

Кафедра органической химии

УДК 547.279.1.572.6

П. П. МАЛАШКО, И. Г. ТИЩЕНКО

КОНДЕНСАЦИЯ П-МЕТИЛФЕНАЦИЛФЕНИЛТИОЭФИРА С АЛЬДЕГИДАМИ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

В продолжение [1] с целью синтеза потенциальных фунгицидных препаратов в настоящей работе мы провели конденсацию п-метилфенацилфенилтиоэфира (I) с бензальдегидом, п-хлорбензальдегидом, м-нитробензальдегидом, п-нитробензальдегидом, п-бромбензальдегидом в растворе уксусной кислоты, применяя в качестве конденсирующего средства сухой хлористый водород. При этом получены 3-(п-метилфенил)-2-фенилтио-1-хлор-1-арилпропаноны-3 с выходами до 57%.

Образование β-хлоркетонов II—VI возможно путем присоединения хлористого водорода к продуктам альдольно-кетоновой конденсации (I) с ароматическими альдегидами — α-фенилтиохалконам. Последние выделены из продуктов конденсации (I) с п-хлор- и п-нитробензальдегидами.

Такой путь образования хлоркетонов подтвержден нами ранее [1] присоединением хлористого водорода к α-бензилтиохалконам.

Хлоркетоны II—VI легко отщепляют хлористый водород при нагревании с триэтиламином. Выходы образующихся при этом 3-(п-метилфенил)-2-фенилтио-1-арилпропен-2-онов-3 (VI—XI) достигают 90%.

При окислении щелочной перекисью водорода [2] полученных α-фенилтиохалконов тиоэфирная группировка сохраняется неизменной и не препятствует эпоксидированию двойной связи. В результате окисления получены 2-(п-метилбензоил)-2-фенилтио-3-арилоксираны (XII—XVI).

Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК и ПМР спектров. В ИК спектрах хлоркетонов II—VI полоса валентных колебаний карбонильной группы находится при 1680 см⁻¹, в непредельных кетонах VI—XI при 1668 см⁻¹, в эпоксикетонах XII—XVI при 1694 см⁻¹. Сдвиг полосы карбонильного поглощения до 1668 см⁻¹, а затем до 1694 см⁻¹ в указанных спектрах свидетельствует о сопряжении карбонильной группы с двойной связью и снятии сопряжения в результате эпоксидирования последней.