

РЕАКЦИЯ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ С НЕКОТОРЫМИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ ОЛЕФИНАМИ

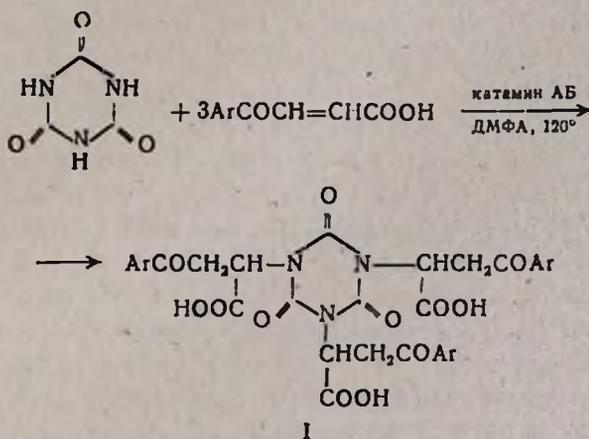
А. А. БАБАЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VII 1985

В продолжение работ по исследованию реакций присоединения азот- и серусодержащих нуклеофилов по данной связи β -ароилакриловых кислот [1, 2] исследовано их взаимодействие с циануровой кислотой. Реакцию удалось осуществить нагреванием реагентов в диметилформамиде в присутствии водного раствора катамина АБ.

Согласно литературным данным, продуктами реакции циануровой кислоты с электрофильными олефинами являются трис-изоцианураты [3—5], образование которых согласуется с принципом ЖМКО (электрофильный олефин—мягкая кислота, атом азота циануровой кислоты—мягкое основание Льюиса). Известно также, что нуклеофильная атака по двойной связи β -ароилакриловых кислот однозначно направлена по α -углеродному атому [6]. Исходя из этих данных и результатов эксперимента взаимодействие циануровой кислоты с β -ароилакриловыми кислотами можно представить следующей схемой:



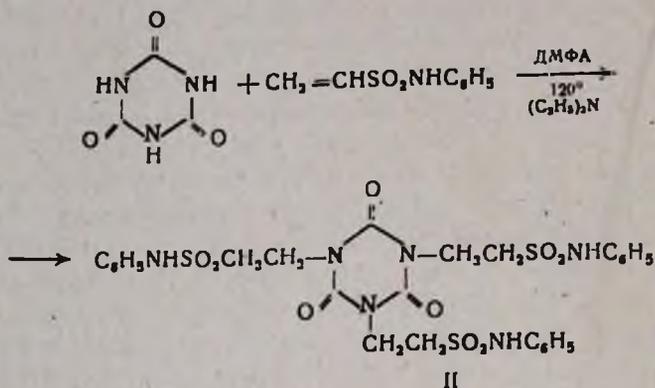
Образование кислот I подтверждено данными элементного, УФ и ИК спектрального анализов, а также титрованием щелочью.

Сопряженная система $\text{ArCOCH}=\text{CH}$ -, характерная для β -ароилакриловых кислот, отсутствует в УФ спектрах кислот I, характеризующихся лишь полосами поглощения, связанными с наличием ароматических заместителей. В ИК спектрах отсутствует полоса поглощения *транс*- $\text{CH}=\text{CH}$ при 985 см^{-1} . К сожалению, ограниченная растворимость сделала невозможным получение корректных спектров ПМР.

Установлено, что диаллилизотиоцианурат не вступает в реакцию с β -ароилакриловыми кислотами в оптимальных для циануровой кислоты

условиях. Попытка осуществления реакции при кипячении в ДМФА в присутствии катамина АБ также не привела к положительным результатам.

Согласно данным работы [4], циануровая кислота взаимодействует с винилсульфокислотами. Было интересно осуществить реакцию и с винилсульфамидами, в которых двойная связь менее активирована сравнительно с винилсульфокислотами. Оказалось, что при взаимодействии циануровой кислоты с фениламидом винилсульфокислоты образуется всего 9% сульфида. Реакция же с *п*-толиламидом винилсульфокислоты идет с незначительными выходами.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, УФ спектры—на спектрофотометре «Specord». Чистота и индивидуальность проверены методом ТСХ (на силуфоле, подвижная фаза бензол—гексан—ацетон, 2 : 2 : 1, проявитель—пары йода).

Взаимодействие циануровой кислоты с β-ароилакриловыми кислотами. К смеси 1,29 г (0,01 моля) циануровой кислоты и (0,03 моля) соответствующей β-ароилакриловой кислоты в 25 мл ДМФА добавляют 0,5 г катамина АБ и нагревают при 120—150° 4 ч при перемешивании. ДМФА частично удаляют в вакууме водоструйного насоса, добавляют спирт, образовавшийся осадок (непрореагировавшая циануровая кислота) отфильтровывают, фильтрат упаривают на водяной бане, вязкий осадок несколько раз обрабатывают водой для удаления катамина АБ и высушивают на воздухе. Затем кислоты I обрабатывают петролейным эфиром и сушат в вакууме. ИК спектры, см⁻¹: 1670 (СО сопряж.), 1710 (С=О, NC=O), 3000—3330 (СООН), 1560—1570, 730, 765 (аром.). УФ спектры, λ_{max}, (спирт) нм: 248—359, а в исходных β-ароилакриловых кислотах 232—236, 278—290.

Взаимодействие циануровой кислоты с фениламидом винилсульфокислоты. К смеси 0,43 г (0,0033 моля) циануровой кислоты и 1,81 г (0,01 моля) фениламида винилсульфокислоты [7] в 25 мл ДМФА добавляют 0,1 г триэтиламина, перемешивают и нагревают при 120° 4 ч. На следующий день отфильтровывают осадок, промывают его ДМФА,

из фильтрата отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса. Сульфамид экстрагируют сухим эфиром. Кристаллы, выделившиеся после отгонки эфира, высушивают над серной кислотой. Выход 0,2 г (9%) II, т. пл. 130—132° (вода). Найдено %: С 47,5; Н 4,6; N 12,2; S 14,5. $C_{27}H_{30}N_6O_9S_3$. Вычислено %: С 47,4; Н 4,4; N 12,2; S 14,1. ИК спектры, cm^{-1} : 1670 (СО сопряж.), 1570, 690, 730 (аром), 1340, 1140 (SO_2), 3240 (NH).

Таблица

Ag	Выход, %	Т, пл., °С (пепр. эфир)	Кислоты I			Вычислено, %		
			Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	N	С	Н	N
C_6H_5	90	120	61,0	4,1	6,2	60,3	4,1	6,4
<i>п</i> -Br C_6H_4	66	95	44,5	2,6	4,7	44,3	2,7	4,7
β -тетралня	68	163	67,2	4,1	5,1	66,9	4,1	5,2
<i>п</i> -CH $_3C_6H_4$	70	121—122	62,2	4,8	5,7	61,7	4,7	6,0

ЛИТЕРАТУРА

1. Агбальян С. Г., Хачикян Р. Дж. — ХГС, 1979, № 7, с. 943.
2. Агбальян С. Г., Хачикян Р. Дж., Аташян С. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 7, с. 569.
3. Островерхов В. Т., Корниченко А. А. — Укр. хим. ж., 1966, т. 32, № 10, с. 1085.
4. Etienne A., Lonchambon G., Girardeau P. — С. г., 1979, т. 289, № 9, р. 263.
5. Есаян Г. Т., Бабаян А. А., Нерсисян Л. А., Агбальян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 300.
6. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Рыбин Л. В. — Усл. хим., 1967, т. 36, № 7, с. 1089.
7. Есаян Г. Т., Оганисян Э. Е., Мушегян А. В., Асоян Э. А. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 8, с. 605.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 263—265 (1987 г.)

УДК 542.952.6.547.314.2.541.128.12.546.96 : 547.314.2'361.2

ДИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ Ru^{III} и Ru^{IV}

В. П. КУКОЛЕВ, Л. А. ГАСПАРЯН, Н. А. БАЛЮШИНА,
Г. А. ЧУХАДЖЯН и В. А. МАТОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 11 XII 1985

Реакция димеризации ацетиленов в винилацетилен более полувека находится в поле внимания исследователей. После работ Ньюлэнда [1] были сделаны попытки осуществления этой реакции в различных условиях [2]. При этом применялись как соединения одновалентной меди (вариации катализатора Ньюлэнда), так и железа и кальция [3, 4].