

1. Malecot Y.-M., Ripoll J.-L., Thuillier A. — J. Chem. Res. Synop, 1982, № 4, p. 86.
2. Ripoll J.-L., Lebrun H., Thuillier A. — Tetrah., 1980, v. 36, № 17, p. 2497.
3. Corrin R. J. P., Huynh V., Morean J. J. E., Patand-Sat. M. — Tetrah. Letters, 1982, v. 23, № 32, p. 3257.
4. Schoenl J. P., Fleury J. P. — Tetrah., 1975, v. 31, № 7, p. 671.
5. Никогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Сатина Т. Я., Паносян Г. А., Инджикян М. Г. — ЖОрХ, 1989, т. 25, вып. 4, с. 749.
6. Hasek R. H., Elam E. U., Martin J. C. — J. Org. Chem., 1961, v. 26, № 6, p. 1822.

Армянский химический журнал, т. 43, № 11, стр. 707—710 (1990 г.)

УДК 547.446+547.551+547.571

РЕАКЦИЯ ФУРФУРАЛЬАНИЛИНОВ С ХЛОРАЛЕМ

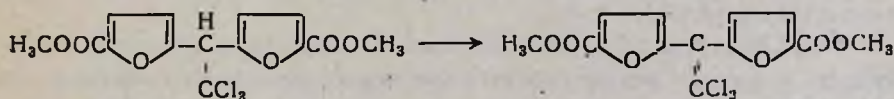
Г. С. МИКАЕЛЯН, С. Г. АГБАЛЯН, Ф. С. КИНОЯН и С. М. АТАШЯН

Институт органической химии АН Армении, Ереван

Поступило 27 II 1990

Установлено, что при взаимодействии шиффовых оснований фурфурола с хлоралем в уксусной кислоте происходит электрофильное замещение в фурановом ядре. Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

В продолжение исследований реакции шиффовых оснований с хлоралем [1] изучено взаимодействие с шиффовыми основаниями фурфурола, которые представляют несомненный интерес ввиду наличия двух реакционноспособных центров. Можно было предполагать, что реакция пойдет по схеме, включающей участие азометиновой связи, как в случае бензальанилина [1]. С другой стороны, нельзя исключить реакцию электрофильного замещения в фурановом ядре, поскольку известно, что фуран реагирует с хлоралем, образуя 1-(2-фурил)-2,2,2-трихлорэтанол в присутствии кислых катализаторов [2]. При наличии в ядре фурана α -электроноакцепторных групп происходит конденсация двух молекул с одной молекулой хлорала. Так, эфиры α -фуранкарбоновой кислоты образуют аналоги ДДТ, дегидрохлорирующиеся в соответствующие дихлорэтилены [3].

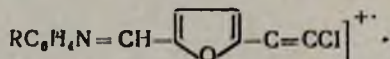


α -Алкильные заместители затрудняют реакцию, вследствие чего α -метилфуран не удалось ввести во взаимодействие с хлоралем [4].

Согласно данным элементного анализа, при реакции шиффовых оснований фурфурола с хлоралем в уксусной кислоте образуются

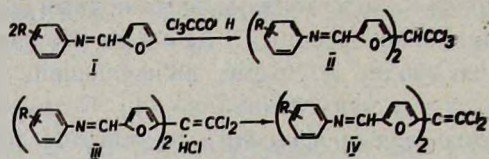
* В единственном, пригодном для съемки ПМР спектров, растворителе (DMSO- d_6) происходит перегруппировка, предположительно с раскрытием фуранового ядра. Тем не менее, сигнал протона азометиновой группы сохраняется и не отличается от соответствующего сигнала в исходном шиффовом основании.

продукты взаимодействия двух молекул шиффового основания с молекулой хлораля. При рассмотрении ИК спектров становится очевидным, что присоединение хлораля идет не по азометиновой связи шиффового основания, полоса поглощения $C=N$ связи остается неизменной. В спектре ПМР также зафиксировано сохранение фрагмента $CH=N$ при 8,2 м. д.*). Молекулярные ионы в масс-спектрах не были обнаружены, однако для всех соединений наблюдалась характерная фрагментация, наибольшим фрагментом является



Фурфуральанилин в условиях реакции образует соединение, содержащее три атома хлора, один из них является ионным, что согласуется с вероятной структурой IIIa. При обработке гидрохлорида β,β -ди-(2-фурфуральанилино)- α,α -дихлорэтилена (IIIa) водным раствором бикарбоната натрия образуется основание IVa, содержащее два атома хлора. Гидрохлориды IIIб-г не удалось выделить в аналитически чистом виде, выделены соответствующие им основания IV б-г.

Исходя из этих данных взаимодействие шиффовых оснований фурфуrolа представляется как электрофильное замещение в фурановом ядре с промежуточным образованием трихлорэтано-в II, ионизирующихся подобно бензотрихлоридам [5, 6] в гидрохлориды дизамещенных дихлорэтиленов III.



а. $R=H$; б. $R=p-OCH_3$; в. $R=m-CH_3$; г. $R=o-CH_3$

Необходимо отметить характерную особенность исследованной реакции: возможность ее осуществления в уксусной кислоте, в отсутствие катализаторов типа кислот Льюиса, серной или толуолсульфокислот, необходимых для алкилирования фурана и его производных альдегидами [2—4].

Ряд экспериментов, проведенных в отсутствие уксусной кислоты, привел к иным результатам. Например, при выдерживании смеси фурфуральанилина и хлораля при комнатной температуре образовался гидрохлорид фурфуральанилина. Образование гидрохлоридов шиффовых оснований при взаимодействии с хлоралем мы описали ранее [7]. Очевидно, HCl является одним из продуктов разложения хлораля влагой на свету.

Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений сняты на приборе «UR-20», спектры ПМР—на спектрометре «Perkin-Elmer-R12B» с рабочей частотой 60 МГц (ДМСО), УФ спектры—на приборе «Specord UV-vis».

масс-спектры—на приборе «МХ-1320». Значения R_f определены на аналитических пластинках «Silufol UV-254», элюент—метанол (А) и 90% этанол (В), проявитель—пары йода.

Гидрохлорид β, β -ди(2-фурфуральанилино)- α, α -дихлорэтилена (IIIa). К 1,71 г (10 ммоль) фурфуральанилина (Ia), растворенного в 50 мл ледяной уксусной кислоты, прибавили 1,47 г (10 ммоль) хлораля и кипятили 0,5 ч. Холодную реакционную массу при перемешивании слили на 200 мл сухого эфира, осадок отфильтровали, многократно промыли сухим эфиром, высушили. Для очистки прокипятили в 25 мл ацетона и отфильтровали горячим. Получили 1,9 г (80%) темно-коричневого порошка, не плавящегося до 360°. R_f (А) 0,51. Найдено, %: С 60,7; Н 4,0; N 6,0; Cl 22,1; Cl- 7,9. $C_{24}H_{17}N_2O_2Cl_3$. Вычислено, %: С 61,0; Н 3,6; N 5,9; Cl 22,6; Cl- 7,5. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615—1620 (C=N), 1600, 1565, 1540, 1490, 880, 765 (аром.) 1020 (C—O—C). Масс-спектр, m/e 229, 195, 171, 77. УФ спектр, λ_{max} (этанол), $m\mu$: 206, 222, 248, 342.

β, β -Ди-(2-фурфуральанилино)- α, α -дихлорэтилен (IVa). 0,47 г (1 ммоль) IIIa обработали при комнатной температуре раствором карбоната натрия, через 3 ч отфильтровали осадок, тщательно промыли водой, затем водным спиртом, получили IVa в виде темно-коричневого порошка (табл.).

Таблица

Дихлорэтилены IV

R	Т. пл., °C (ацетон)	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %		R_f (Б)	НК спектр, ν , cm^{-1}	Масс-спектр, m/e
			N	Cl	N	Cl			
H	>360	78	6,8	16,6	6,4	16,3	0,52	3120, 1620, 1600, 1565, 1540, 1490, 1020, 880, 765	229, 195, 171, 77, 82
<i>p</i> -OCH ₃	>360	71	5,6	14,2	5,6	14,3	0,55	3120, 1615, 1555, 1520, 1025, 835	259, 230, 244, 121, 107
<i>m</i> -CH ₃	125	80	5,7	15,5	6,0	15,3	0,53	3120, 1615, 1590, 1470, 1030, 880, 810—730	243, 209, 118, 106, 91
<i>o</i> -CH ₃	>360	75	5,6	14,9	6,0	15,3	0,50	3120, 1615, 1590, 1535, 1025, 830, 735	243, 209, 185, 118, 106, 91

β, β -Дизамещенные- α, α -дихлорэтилены (IV б, в, г). Из 10 ммоль шиффовых оснований I б, в, г и 1,47 г (10 ммоль) хлораля в условиях получения и выделения IIIa получили III б, в, г в виде темно-окрашенных порошков. Их обработали теплым водным раствором карбоната натрия, осадок IV отфильтровали, промыли водой, затем дистиллированной водой, высушили при комнатной температуре (табл.).

Гидрохлорид фурфуральанилина. К 1,71 г (10 ммоль) фурфуральанилина при комнатной температуре по каплям добавили 1,47 г (10 ммоль) хлораля и оставили на 3 дня. Реакционную массу растерли сухим эфиром, затем отфильтровали. Полученные кристаллы

перекристаллизировали из бензола. Выход 95 г (46%), т. пл. 172° (не дает депрессии с известным образцом). Найдено, %: С 63,9; Н 4,5; N 7,0; Cl 17,6. $C_{11}H_{10}NOCl$. Вычисляю, %: С 63,7; Н 4,8; N 6,8; Cl 17,8. ИК спектр, cm^{-1} : 1630 ($C=N$), 1585, 1480, 1030, 880, 765 (аром.) 2300—2800 ($\overset{+}{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$).

ՅՈՒՐՅՈՒՐԱԼԱՆԻԼԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻԱՆ ՔԼՈՐԱԼԻ ՀԵՏ

Գ. Ս. ՄԻԿԱԵԼՅԱՆ, Ս. Գ. ԱԳԻԱԼՅԱՆ, Գ. Ս. ԿԻՆՈՅԱՆ և Ս. Մ. ԱՏԱՇՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ֆուրֆուրոլի և քլորալի փոխազդեցության դեպքում քաղցրաթթվի մեջ տեղի է ունենում էլեկտրոֆիլ տեղակալման ռեակցիա ֆուրանի օղակում:

THE REACTION OF FURFURALANILINES WITH CHLORALE

G. S. MIKAELIAN, S. G. AGHBALIAN, F. S. KINOYAN and S. M. ATASHIAN

It has been shown that the products of electrophilic substitution in furan ring are formed during the interaction of furfuralanilines with chlorale in acetic acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ագբալյան Ս. Գ., Միկաելյան Գ. Ս., Կինոյան Փ. Ս., Ատաշյան Ս. Մ. — *Արմ. քիմ. ժ.*, 1989, տ. 42, № 1, շ. 59.
2. Willard J. R., Hamilton C. S. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, v. 73, p. 490.
3. Nowakowski J. — *J. Pract. Chem.*, 1987, Bd 329, № 3, S. 539.
4. Achmatowicz O., Jr., Szechner B. — *Rocz. Chem.*, 1972, v. 46, № 3, p. 513.
5. Дворко Г. Ф., Евтушенко Н. Ю., Жовтяк В. Н. — *ЖОХ*, 1987, т. 57, № 5, с. 1137.
6. Дворко Г. Ф., Жовтяк В. Н. — *ЖОХ*, 1988, т. 58, № 1, с. 165.
7. Ագբալյան Ս. Գ., Միկաելյան Գ. Ս., Կինոյան Փ. Ս., Ատաշյան Ս. Մ. — *Արմ. քիմ. ժ.*, 1990, տ. 43, № 1, շ. 28.

Արմյանский химический журнал, т. 43, № 11, стр. 710—715 (1990 г.)

УДК 547.491.8.07/088.8

РЕАКЦИИ ЦИАНАМИНО-симм-ТРИАЗИНОВ С НЕКОТОРЫМИ ХЛОРЕФИРАМИ

Գ. Ս. ԱՄԱԶԱՏՅԱՆ, Յ. Ն. ԱՄԲԱՐՇՅԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ

Արմյանский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 3 VII 1990

Синтезированы 2-N-ацетилоксиалкил-, 2-N-β-этилоксиэтилоксиметил- и N-β-хлор-этилоксиметил-N-цианамино-симм-триазины. Изучен гидролиз полученных продуктов. Табл. 2, библи. ссылок 8.

В продолжение исследований по конденсации калиевых солей цианамино-симм-триазинов (Ia-ж) с галогенорганическими соедине-