

1. Петросян Л. М., Геворгян Г. А., Давосян А. В.—Хим. фарм. ж., 1983, т. 17, № 10, с. 1208.
2. Геворгян Г. А., Петросян Л. М., Алоян Н. А.—Там же, 1991, т. 25, № 8, с. 28.
3. Власенко Э. В.—Биол. ж. Армении, 1976, т. 29, № 4, с. 95.
4. Закусов В. В.—Фармакология нервной системы, М.: Медгиз, 1953, с. 255.
5. Сангайло А. К.—Сб. трудов Свердлов. мед. ин-та, 1962, вып. 35, с. 5.
6. Chen L., P. Beckman H.—Science, 1961, v. 113, № 2944, p. 631.
7. Алоян Н. А.—Биол. ж. Армении, 1983, т. 35, № 6, с. 516.
8. Meier H., Schueler, Desautelles R., Notman E.—Experientia, 1950 v. 6, p. 459.
9. Методы экспериментальной химиотерапии под ред. Г. Н. Першина—М.: Медгиз, 1959, с. 467.
10. Беденский М. Л.—Элементы количественной оценки фармакологического эффекта, Рига, Изд. АН Латв.ССР, 1959, с. 113.

Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 215—219 (1993 г.)

УДК 547.314:547.323

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ. ИЗУЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЙОДИДА 2-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-3-ПИРИДИНИИМЕТИЛ-4,4- ДИМЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДА

А. А. АВЕТИСЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и А. Б. ДАВТЯН

Ереванский государственный университет

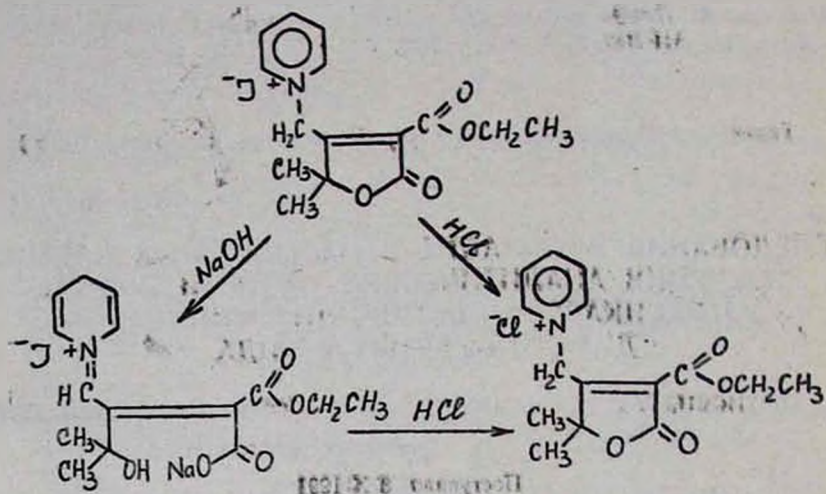
Поступило 8 X 1991

Исследовано поведение йодида 2-этоксикарбонил-3-пиридилийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида в кислой и щелочной средах. Показано, что указанное соединение может применяться в качестве реагента для определения ионов серебра и палладия методами потенциометрического и амперометрического титрования.

Рис. 2, библиограф. ссылок 3.

Ранее нами был осуществлен синтез йодида 2-этоксикарбонил-3-пиридилийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (I) взаимодействием 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида [1] с пиридином и кристаллическим йодом в этаноле при 65—70° по реакции Кинга [2, 3]. Было замечено, что водный раствор I, имеющий в нейтральной среде слабо-желтую окраску, в кислой среде обесцвечивается полностью, а в основной приобретает ярко-оранжевую окраску. Переход окраски обратим, следовательно, I обладает свойствами кислотно-основного индикатора. Представлялось интересным изучение химизма происходящих при этом процессов для выяснения возможности применения в аналитической химии. Водный раствор I был подщелочен раствором едкого натра до pH 8 и 14. Как показали ИК и ПМР-спектральные исследования структур выделенных после указанных обработок соединений, в слабощелочной среде как при комнатной температуре, так и при нагревании исходное соединение I не претерпевает каких-либо изменений структуры. Однако в сильнощелочной среде (pH 14) про-

исходят существенные структурные изменения, в частности, разрыв лактонного кольца (в ИК спектре отсутствует поглощение лактонного карбонила $\text{C}=\text{O}$ при 1760 см^{-1}) и образование системы сопряженных двойных связей, чем и обусловлено появление ярко-оранжевой окраски соединения II. Подкисление раствора II соляной кислотой вновь приводит к замыканию лактонного кольца и восстановлению исходной структуры I. Воздействие на I раствора соляной кислоты приводит не к изменениям структуры, а лишь к обмену йода на ион хлора, чем и объясняется обесцвечивание раствора.



Было проведено потенциметрическое титрование I при комнатной температуре и нагревании (рис. 1). К определенному количеству I добавлялось заведомо известное, но избыточное количество щелочи, затем проводилось титрование щелочи рабочим раствором серной кислоты.

Как видно из приведенного рисунка, скачок потенциала соответствует частичному оттитровыванию щелочи. Это означает, что часть щелочи затрачивается на взаимодействие с I, т. е. реакция протекает действительно с раскрытием лактонного кольца, согласно вышеприведенной схеме.

Были сняты электронные спектры поглощения I при различных значениях pH, которые также однозначно доказывают вышеприведенную схему химизма происходящих процессов (рис. 2).

Как видно из полученных данных, в кислой среде ($\text{pH}=3,98$) электронный спектр характеризуется поглощением в ультрафиолетовой области при $\lambda_{\text{max}}=30\text{ нм}$. При повышении pH λ_{max} сдвигается в длинноволновую область ($\lambda_{\text{max}}=420\text{ нм}$). Изменение окраски визуально регистрируется при pH 4,0. Появление окраски можно объяснить образованием системы сопряженных двойных связей в II.

Дальнейшие исследования показали, что в течение времени водный раствор I, находящийся на свету, приобретает красно-желтую

окраску. Методами химического анализа, а также изучением электронных спектров поглощения доказано, что происходит окисление йодида до свободного йода. Неустойчивость во времени делает применение I в качестве индикатора нецелесообразным.

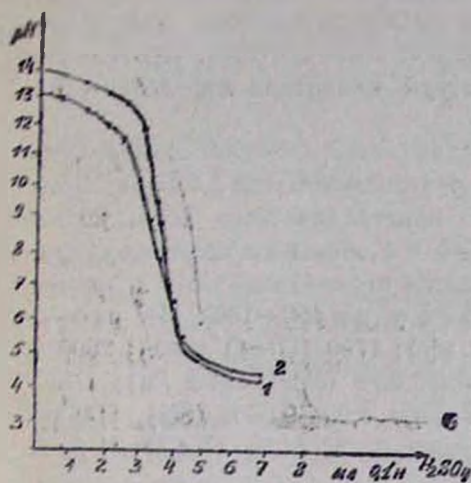


Рис 1. Кривая потенциметрического титрования 5,0 мл 0,09 N KOH в присутствии 20,0 мл $1 \cdot 10^{-3}$ M с нагреванием (1) и без нагревания (2).

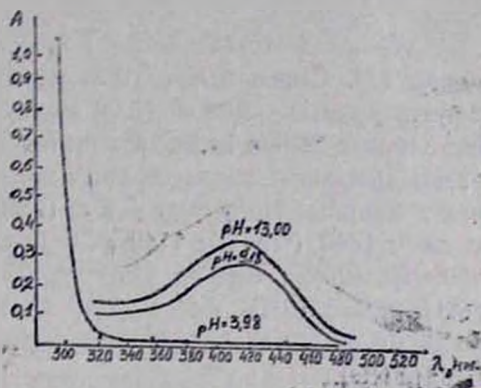


Рис 2. Электронные спектры поглощения $1 \cdot 10^{-3}$ M водного раствора I при различных значениях pH, $l = 1$ см.

Исходя из того, что ненасыщенные лактоны обладают достаточной реакционной способностью, были изучены некоторые электрохимические свойства I. С этой целью были сняты вольт-амперные характеристики I на фонах 0,1 N H_2SO_4 и KNO_3 . В анодной области, начиная с $E = +1,01$, четко проявляется волна окисления. Прямая пропорциональности между величиной диффузионного тока и концентрацией I свидетельствует, что наблюдаемый ток относится к I и соответствует окислению йода.

Исследовано взаимодействие I с ионами Ag^+ и Pd^{2+} . Методом потенциометрического титрования с применением серебряного индикаторного электрода доказана возможность определения высоких концентраций серебра ($1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$ M). Для определения малых концентраций серебра ($1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$) и палладия ($1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ M) предложен метод амперометрического титрования. Последнее осуществлено благодаря тому, что Ag^+ и Pd^{2+} при $E = +0,2 - 0$ восстанавливаются на платиновом микроэлектроде и титрование проводят по току восстановления этих ионов. Скачок потенциала на кривой потенциометрического титрования отмечает конец химической реакции при следующих молярных соотношениях $Ag^+ : I = 1 : 1$ и $Pd^{2+} : I = 1 : 2$. Вышеуказанные соотношения, а также химический анализ полученных осадков свидетельствуют об образовании соответствующих йодидов.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на приборе «UR-20» в суспензии вазелинового масла или в тонком слое; спектры ПМР—на спектрометре «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц в D₂O с внутренним стандартом ТМС. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254». Проявление УФ светом и парами йода. Температуры плавления определены на столике „Boettius“.

Йодид 2-этоксикарбонил-3-пиридиний-метил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (I). Смесь 3,96 г (0,02 моля) 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида, 5,08 г (0,02 моля) кристаллического йода, 20 мл пиридина и 80 мл этанола кипятят 3—4 ч с обратным холодильником, затем выпавшие после стояния кристаллы отфильтровывают и промывают эфиром. Получают 5,9 г (73%) I с т. пл. 158—160°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640 (C=C); 1740 (C=O сл. эф.); 1790 (C=O лакт.); 2800—2500 гр. полос. Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,20 т (3H, J=7,5 Гц); 1,70 с (6H); 4,05 с (2H); 4,25 к (2H, J=7,5 Гц); 8,50—9,50 м (5H). Найдено, %: C 44,50; H 4,32; N 3,65. Вычислено, %: C 44,66; H 4,47; N 3,46. C₁₅H₁₈N₂O₄.

Взаимодействие I с концентрированным раствором едкого натра. К раствору 0,5 г (0,0012 моля) I в 10 мл воды при перемешивании и комнатной температуре прикапывают 7 мл 2 н. раствора едкого натра. Образовавшийся оранжевый осадок отфильтровывают, сушат на воздухе. Получают 0,33 г (61%) II с т. пл. 225°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1650 (C=C), 1720 (C=O сл. эф.); 2800—2550 гр. полос. Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,25 т (3H, J=7,5 Гц); 1,7 с (6H); 4,25 к (2H, J=7,5 Гц); 6,25 с (H); 7,5—8,5 м (5H). Найдено, %: C 40,75; H 4,34; N 3,37. Вычислено, %: C 40,63; H 4,29; N 3,16. C₁₅H₁₈O₅NNa.

Хлорид 2-этоксикарбонил-3-пиридиний-метил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (III). а). К раствору 0,2 г (0,0005 моля) I в 3 мл воды (pH=6) прикапывают 3,6 мл раствора 2 н. соляной кислоты до полного обесцвечивания раствора (pH=1). Из реакционной смеси удаляют под вакуумом воду, закристаллизовавшийся остаток сушат на воздухе. Получают 0,1 г (64%) III с т. пл. 135°. R_f 0,67 (ацетон-бензол, 1:3). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640 (C=C); 1720 (C=O сл. эф.); 1780 (C=O лакт.); 2750—2500 гр. полос. Спектр ПМР, δ , м. д.: D₂O: 1,25 т (3H, J=7,5 Гц); 1,6 с (6H); 4,15 к (2H, J=7,5 Гц); 8,4—9,5 м (5H). Найдено, %: C 57,86; H 5,91; N 4,95. Вычислено, %: C 57,78; H 5,78; N 4,49. C₁₅H₁₈O₄NCl.

б) К раствору 0,05 г (0,00013 моля) оранжевых кристаллов II, растворенных в 1 мл воды (pH=7), прикапывают 0,2 мл 2 н. соляной кислоты до pH=1. После удаления из реакционной среды воды получают 0,02 г (71%) III в виде белого кристаллического остатка с т. пл. 135°. R_f 0,67 (ацетон-бензол, 1:3).

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Գ. ԲՈՔՄԱԶՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Ա. Բ. ԴԱՎԻՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 2-էթօքսիկարբոնիլ-3-պիրիդինիտիամեթիլ-4,4-դիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիդի յոդիդի վարքը հիմնադրի և թթվային միջավայրում: Շուրջ է տրվել, որ նշված նյութը որպես ռեագենտ կարող է կիրառվել արծաթի և պալադիումի իոնների ամպերոմետրիկ և պոտենցիոմետրիկ տիտրման մեթոդով որոշման համար:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

A STUDY OF THE ANALYTICAL PROPERTIES OF 2-ETHOXYCARBONYL-3-PYRIDYNIUMMETHYL-4,4-DIMETHYL-2-BUTENE-4-OLYDE IODIDE

A. A. AVETISSIAN, G. G. TOKMAJIAN, G. N. SHAPOSHNYKOVA
and A. B. DAVTIAN

A behaviour of 2-ethoxycarbonyl-3-pyridiniummethyl-4,4-dimethyl-2-buten-4-olyde iodide in the acidic and alkaline surroundings has been studied. It has been shown that this substance can be used as a reagent for the determination of silver and palladium ions by amperometric and potentiometric titration methods.

ЛИТЕРАТУРА

1. Աւետիսյան Ա. Ա., Կաթեօսյան Գ. Ե., Մանգսարյան Շ. Ա., Մալոյան Ս. Գ., Դանյան Մ. Դ.—ՋՕՐԽ, 1970, տ. 6, թ. 962.
2. Վալլարո Կ. Յ., Միշենկո Գ. Ա.—Именные реакции в органической химии, М., 1976, թ. 304.
3. Աւետիսյան Ա. Ա., Կոկմաճյան Գ. Գ., Դաւթյան Ա. Բ., Աւետիսյան Ս. Գ.—Արմ. քիմ. թ., 1991, տ. 44, № 9—10, թ. 539.

Химический журнал Армении, т. 16, № 3—4, стр. 219—236 (1993 г.)

В

УДК 547.724.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2-БУТЕН- И 3-БУТЕН-4-ОЛИДОВ

А. А. АВЕТИСЯН и Г. Г. ТОКМАДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 II 1992

Синтез биологически активных соединений является важной проблемой современной органической химии. Задача создания новых эффективных препаратов для лечения различных заболеваний едина для фармакологии, биологии и химии.