

Наиболее полное извлечение хлораурата пиронином «Б» в органическую фазу имеет место при концентрации красителя $0,7 \cdot 10^{-3}$ — $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В найденных оптимальных для экстракции условиях прямолнейная зависимость между оптической плотностью органических экстрактов и концентрацией золота (III) в водной фазе наблюдается до содержания золота 21,6 мкг/мл. Молярный коэффициент светопоглощения, рассчитанный из данных калибровочного графика, равен $1,0 \cdot 10^5$. Предел обнаружения рассчитан по $3s$ -критерию и составляет 8,0 нг/мл. Молярное соотношение компонентов в образующемся ионном ассоциате установлено методом прямой линии Асмуса и равно 1:1.

Изучено также влияние различных сопутствующих золоту элементов на избирательность экстракции в найденных оптимальных условиях. Установлено, что определению 12,3 мкг золота (III) в 6,0 мл водной фазы не мешают миллиграммовые количества большого количества различных ионов, определению мешают сурьма (V), палладий (II), ртуть (II) и таллий (III).

На основании полученных данных разработан экстракционно-абсорбционный метод определения золота в катализаторах. В стандартном образце катализатора паспортным содержанием золота 0,26% найдено 0,25% с относительной погрешностью 4,8%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Микаелян Дж. А., Мехакян Л. А.—Молодой научный работник ЕГУ, 1972, № 16, с. 79.
2. Микаелян Дж. А., Хачатрян А. Г.—Уч. зап. ЕГУ, 1989, № 2(171), с. 72.
3. Тараян В. М., Микаелян Дж. А.—Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 7, с. 545.
4. Микаелян Дж. А., Хачатрян А. Г.—Уч. зап. ЕГУ, 1987, № 2, с. 105.
5. Тараян В. М., Микаелян Дж. А.—Уч. зап. ЕГУ, 1980, № 3(145), с. 90.
6. Микаелян Дж. А., Хачатрян А. Г.—Уч. зап. ЕГУ, 1990, № 2(174), с. 92.

Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 112—116 (1996 г.)

УДК 547.711.286

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПЕНТАГАЛОГЕНПРОПИЛЕНОКСИДОВ С БИНУКЛЕОФИЛАМИ

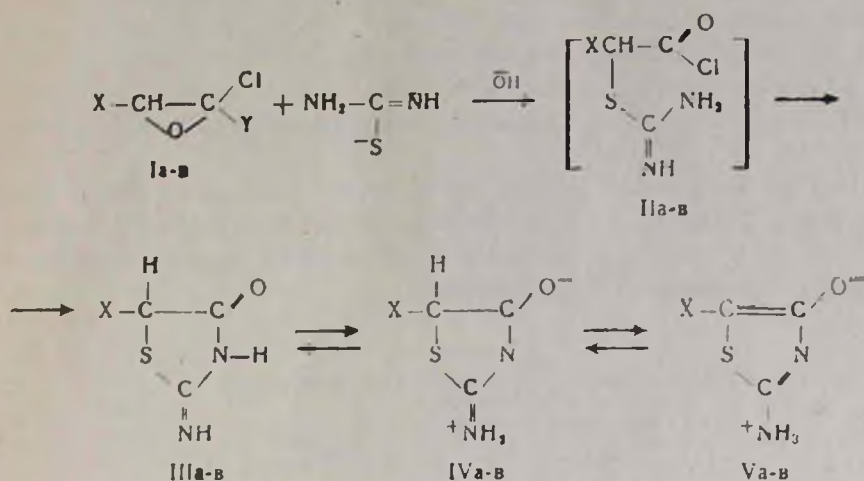
Л. Х. ГАЗИСТЯН, Н. Т. ГУКАСЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 IX 1991

В продолжение исследований в области химических свойств смешанных (хлор, бром)пентагалогенпропиленоксидов [1] нами изучено поведение ранее синтезированных пентагалогенпропиленоксидов Ia в [2] с 1,3- и 1,4-бинуклеофилами. В качестве 1,3-бинуклеофилов исполь-

зованы тиомочевина и тиацетамид. Реакция проведена в среде метанола при 10° в присутствии КОН и при соотношении реагентов Ia-в-1,3-бинуклеофил 1:2. Изучение этой реакции показало, что в случае тиомочевинны аналогично гем-дихлорэпоксидам, генерированным *in situ* из арил (трихлорметил)карбинолов [3], первичной атакой тиоенолят аниона на α-углеродный атом эпоксида и дальнейшей внутримолекулярной атакой на β-углеродный атом образуются 2-имино-5-тригалогенметилтиазолидиноны-4 IIIa-в цвиттерионного строения.

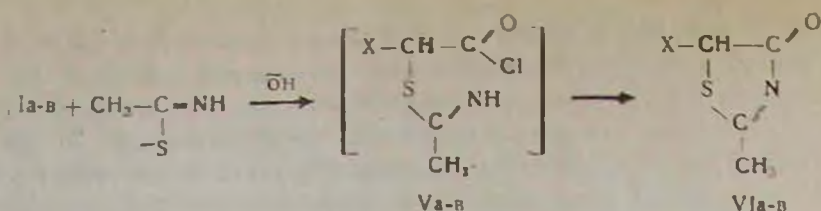


Ia. X = CCl₃, Y = Cl; б. X = CCl₂Br, Y = Cl; в. X = CClBr₂, Y = Br;
 IIIa. X = CCl₃; б. X = CCl₂Br; в. X = CClBr₂.

Соединения IIIa-в плохо растворяются в органических растворителях, не растворяются в воде, но хорошо растворяются в разбавленных растворах HCl и NaOH. В ПМР спектрах, снятых в ДМСО-d₆ при 8,6 и 9,2 м. д., наблюдается широкий дублет, что характерно для протонов, соединенных с положительно заряженным атомом азота. Если сигнал протона СН-группы в ДМСО-d₆ проявляется в слабом поле в виде широкого синглета при 7,5 м. д., то при снятии спектра в CF₃COOD сигнал сдвигается в сторону сильного поля и проявляется при 3,3 м. д. В ИК спектрах соединений IIIa-в, снятых в вазелиновом масле, имеются широкие полосы при 3100—3000 и полоса при 1710 см⁻¹.

Таким образом, совокупность спектральных данных, а также их соответствие данным [3] указывают на то, что соединения IIIa-в имеют цвиттерионную структуру.

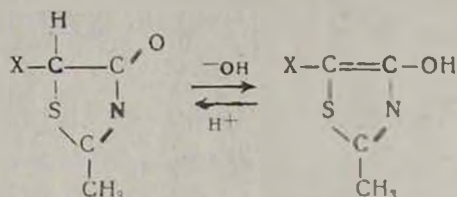
Установлено также, что реакция соединений Ia-в с тиацетамидом протекает по механизму аналогичной реакции с тиомочевинной и приводит к 2-метил-5-тригалогенметилтиазолидинонам-4 VIa-в.



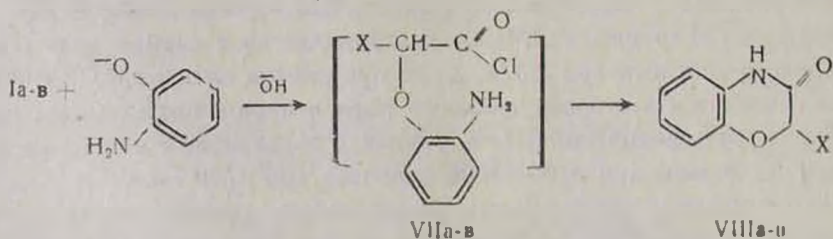
Vla. X = CCl₃; 6. X = CCl₂Br; в. X = CClBr₂

В ИК спектрах соединений VIa-в, снятых в вазелиновом масле, имеется полоса поглощения при 1690 см⁻¹ (CO_{амин.}). В ПМР спектрах, снятых в ДМСО-d₆, имеется широкий синглет при 5,9 м. д. (1H, OH) и синглет при 3,1 м. д. (3H, CH₃). При снятии спектра в CF₃COOH исчезает сигнал протона OH-группы и появляется синглет при 2,9 м. д. (1H, CH).

Полученные данные хорошо согласуются с данными [4] и показывают, что соединения VIa-в существуют в keto-енольной таутомерной форме, и смещение равновесия в ту или иную сторону зависит от характера применяемого растворителя.



При изучении реакции соединений Ia-в с 1,4-бинуклеофилами в качестве последнего был использован *o*-аминофенол. Показано, что взаимодействие в среде метанола при 0° в присутствии KOH и при соотношении реагентов Ia-в-*o*-аминофенол 1:1 в течение 5 ч с высокими выходами (53–83%) приводит к 2-тригалогенметил-3-оксо-3,4-дигидро-2H-1,4-бензоксазинам (VIIIa-в).



VIIIa. X = CCl₃; 6. X = CCl₂Br; в. X = CClBr₂

Таким образом, структура синтезированных соединений показывает, что реакция смешанных (хлор, бром) пентагалогенпропиленоксидов с 1,3- и 1,4-бинуклеофилами протекает первоначальной атакой анионного центра бинуклеофила на α-углеродный атом пентагалогенпропиленоксида, затем внутримолекулярной циклизацией по второму электронодефицитному центру эпоксида образуются гетероциклические кетоны.

Таблица

Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа соединений IIIa-в, VIa-в, VIIIa-в

Соедине- ние	X	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %		
					C	H	N		C	H	N
IIIa	CCl ₃	55,6	190 разл.	0,8	20,75	1,18	12,10	C ₆ H ₃ N ₂ OSCl ₃	20,56	1,28	11,99
IIIб	CCl ₂ Br	59,7	123 разл.	0,77	17,33	1,14	9,98	C ₆ H ₃ N ₂ OSBrCl ₂	17,27	1,08	10,07
IIIв	CClBr ₂	62	119—120 разл.	0,76	17,75	1,01	8,71	C ₆ H ₃ N ₂ OSBr ₂ Cl	14,88	0,93	8,68
VIa	CCl ₃	51,8	170	0,79	23,32	1,64	6,11	C ₆ H ₁ NOSCl ₃	25,81	1,72	6,02
VIб	CCl ₂ Br	63,1	116	0,78	21,55	1,47	5,01	C ₆ H ₁ NOSBrCl ₂	21,63	1,44	5,03
VIв	CClBr ₂	65	113	0,76	18,72	1,12	4,52	C ₆ H ₁ NOSBr ₂ Cl	18,66	1,24	4,35
VIIIa	CCl ₃	53,8	210	0,78	41,61	2,18	5,33	C ₆ H ₆ NO ₂ Cl ₃	40,53	2,25	5,25
VIIIб	CCl ₂ Br	82,7	188—190	0,75	34,69	1,48	4,65	C ₆ H ₆ NOBr ₂ Cl ₂	34,73	1,93	4,50
VIIIв	CClBr ₂	83,4	176—178	0,74	30,41	1,38	4,01	C ₆ H ₆ NO ₂ Br ₂ Cl	30,38	1,60	3,99

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR—20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометре «Tesla BS—497» с рабочей частотой 100 МГц, внутренний стандарт—ГМДС, растворители—ДМСО, CF_3COOD .

Для ТСХ использованы пластинки «Silufol UV—254», элюент—метанол-вода (7:3), уксусная кислота-вода (4:6), проявитель—пары йода.

2-Имино-5-тригалогенметилтиазолидиноны-4 IIIa-в. К смеси 0,02 моля тиомочевины и 0,02 моля КОН в 20 мл метанола при 10° и перемешивании прикапывают раствор 0,01 моля пентагалогенпропиленоксида Ia-в в 10 мл метанола. Перемешивание продолжают еще 5 ч и реакционную смесь оставляют на 12 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют равный объем воды, экстрагируют эфиром (20×3), водный слой нейтрализуют 0,1 н раствором HCl до pH 7, образовавшийся осадок отфильтровывают, сушат, перекристаллизовывают из метанола и получают соединения IIIa-в (табл.).

2-Метил-5-тригалогенметилтиазолидиноны-4 VIa-в. К смеси 0,02 моля тиоацетамида и 0,02 моля КОН в 20 мл метанола при 10° и перемешивании прикапывают раствор 0,01 моля пентагалогенпропиленоксида Ia-в. Перемешивание продолжают еще 5 ч, реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 12 ч, образовавшийся осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют равный объем воды и при 0° нейтрализуют 0,1 н раствором HCl до pH 7. Образовавшиеся хлопья отфильтровывают, сушат, перекристаллизовывают из ацетона и получают соединения VIa-в (табл.).

2-Тригалогенметил-3-оксо-3,4-дигидро-2Н-1,4-бензоксазины VIIa-в. К смеси 0,01 моля о-аминофенола и 0,02 моля КОН в 20 мл метанола при 0° и перемешивании прикапывают раствор 0,01 моля пентагалогенпропиленоксида Ia-в. Перемешивание продолжают еще 5 ч, образовавшийся осадок отфильтровывают, к фильтру добавляют равный объем воды и нейтрализуют 0,1 н раствором HCl до pH 7. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, пересаждают из смеси хлороформ-гексан (1:3) и получают соединения VIIa-в (табл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3200—3100 (NH), 1690 (CO).

ЛИТЕРАТУРА

1. Галстян Л. Х., Гукасян Н. Т., Аветисян А. А.—Арм. хим. ж., 1994, т. 47, № 1—3, с. 146.
2. Гукасян А. О., Гукасян Н. Т., Галстян Л. Х., Аветисян А. А.—Арм. хим. ж., 1992, т. 45, № 1—2, с. 79.
3. Reeve W., Nees M.—J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 3, p. 647.
4. Гукасян А. О., Галстян Л. Х., Аветисян А. А.—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 11, с. 685.