

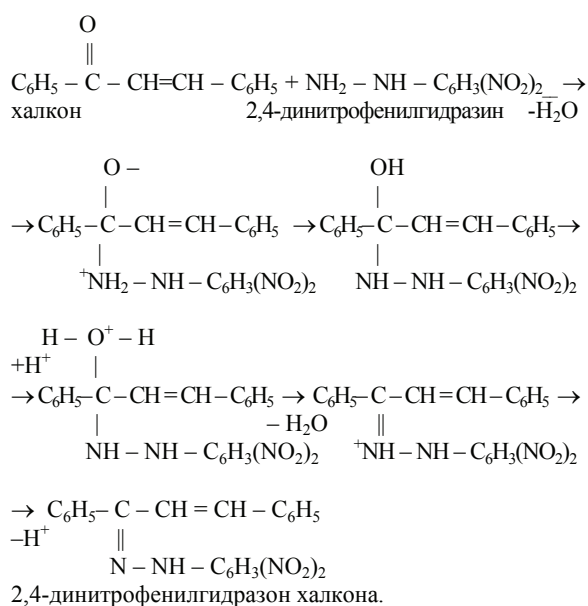
Таблица 1

Исходный халкон	2,4-динитрофенилгидразоны халконов							
	Молекулярная формула	Молярная масса	$T_{пл.}, ^\circ C$	Окраска	Выход, %	R_f	R_f халконов	* Элюэнт
I	$C_{23}H_{20}O_4N_4$	416	220–221	оранж.-красная	84,0	0,83	0,78	T:Э = 6:1
II	$C_{22}H_{18}O_6N_4$	434	195–196	темно-красная	79,0	0,72	0,56	T:Э = 2:1
III	$C_{22}H_{18}O_6N_4$	434	170–171	красная	81,0	0,89	0,80	T:Э = 1:1
IV	$C_{22}H_{18}O_5N_4$	418	241–242	оранж.-красная	76,0	0,80	0,91	T:У = 6:1
V	$C_{23}H_{20}O_5N_4$	432	240–241	оранжевая	85,0	0,74	0,63	T:Э = 6:1
VI	$C_{21}H_{16}O_5N_4$	404	218–219	оранж.-красная	72,0	0,69	0,74	T:Э = 6:1
VII	$C_{21}H_{16}O_6N_4$	420	228–229	темно-красная	83,0	0,84	0,73	T:Э = 4:1

*Т – толуол; Э – этилацетат; У – уксусная кислота.

холодным этанолом, сушили на воздухе и кристаллизовали из диоксана. Получали кристаллические вещества оранжевого или красного цвета.

В соответствии с литературными данными [4], схему образования 2,4-динитрофенилгидразонов халкона (бензальацетофенона) и его гидрокси- и метилзамещенных можно представить в следующем виде:



Наличие в молекулах 2,4-динитрофенилгидразонов сопряженной системы двойных связей и сильно электроноакцепторных групп NO_2 вызывает появление окраски. Синтезированные в настоящем исследовании 2,4-динитрофенилгидразоны были проанализированы хроматографически на пластинках Sorbfil (см. таблицу 1). Проявление хроматограмм осуществляли парами йода. Анализируемое вещество растворяли в ацетоне (0,5–1 %-ные растворы).

УФ-спектры этанольных растворов синтезированных гидразонов, полученные на приборе SPECORD, имеют один характерный максимум в области 390–410 нм и сильно отличаются от УФ-спектров исходных халконов. Появление этого максимума в длинноволновой части спектра можно объяснить увеличением цепи сопряжения в молекулах гидразонов по сравнению с молекулами исходных халконов.

Реакция взаимодействия гидрокси- и метилхалконов с 2,4-динитрофенилгидразином может быть использована для очистки и идентификации халконов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яковенко В.И., Оганесян Э.Т., Зволинский В.П., Захаров В.Ф. // Хим. фарм. ж. 1976. № 11. С. 97-99.
2. Васильева Н.В. Органический синтез. М.: Просвещение, 1986. С. 271.
3. Старков С.П., Панасенко А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1972. Т. 15. Вып. 6. С. 866-869.
4. Шабаров Ю.С. Органическая химия. Ч. 1. М.: Химия, 1996. С. 225.

КОНДЕНСАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

© А.И. Панасенко, Т.Н. Пичкова

Реакцией конденсации альдегидов и кетонов с различными аминсоединениями получают основания Шиффа (азометины, анилы) общей формулы $\text{RR}^1\text{C}=\text{NR}^2$, где R и R^1 – водород, алкил или арил, R^2 – алкил и арил. Первые из этих веществ были получены Шиффом в 1864 г. Основания Шиффа широко применя-

ются в органическом синтезе для получения вторичных аминов и гетероциклических соединений. Их используют в медицине, в сельском хозяйстве (фунгициды, гербициды, регуляторы роста растений, инсектициды), в полимерной химии, в производстве красителей, в технике (жидкие кристаллы, ингибиторы коррозии) [1].

В литературе приводятся данные о реакциях алифатических и ароматических альдегидов и кетонов с аминоксодержащими реагентами, дикетонов с аминами, альдегидов и кетонов с гетероциклическими соединениями. Сведения о получении оснований Шиффа реакцией конденсации непредельных кетонов с ароматическими аминами очень ограничены. С целью получения не описанных в литературе азометинов в настоящей работе проведено изучение реакции конденсации непредельных кетонов (халкона и 4-гидроксихалкона) с анилином, *n*-нитроанилином и *n*-броманилином в присутствии основных и кислотных катализаторов.

Исходные вещества: халкон (I) и 4-гидрокси-халкон (II) получены по методике [2].

Соединение (I): $t_{пл}$ 56 °С; УФ-спектр в этаноле (λ_{max} , ϵ): 225 (10000), 300 (21000), 360 (900); R_f 0,825; (элюэнт: толуол-этилацетат в соотношении 3:1); выход 74,6 %.

Соединение (II): $t_{пл}$ 182 °С; УФ-спектр в этаноле (λ_{max} , ϵ): 250 (12500), 320 (23000), 368 (2200); R_f 0,675 (элюэнт: толуол-этилацетат в соотношении 3:1); выход 78,5 %.

Анилин, *n*-броманилин и *n*-нитроанилин использовали квалификации «х.ч.»

Конденсация халконов (I, II) с анилином, *n*-броманилином и *n*-нитроанилином была изучена при различных температурных режимах в присутствии целого ряда катализаторов. Продукты реакции исследовали методом тонкослойной хроматографии на пластинках Sorbfil по стандартной методике. Для элюирования применяли смешанный растворитель: толуол-этилацетат в соотношениях 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 и 6 : 1. Хроматограммы проявляли парами йода.

В случае проведения реакции между халконами и ароматическими аминами в присутствии кислотных катализаторов: H_2SO_4 , CH_3COOH , $HCOOH$, H_3PO_4 , $ZnCl_2$ в продуктах были обнаружены только исходные вещества, и не отмечено образование азометинов (анилов). После длительного кипячения на водяной бане

смеси анилина, или *n*-броманилина, с халконом (I) в

присутствии спиртового раствора NaOH получалось белое твердое вещество с $t_{пл}$ 240 °С, не обесцвечивающее, в отличие от исходного халкона, бромную воду, практически не растворимое в воде, спирте, растворах щелочей и минеральных кислот, и представляющее собой, по-видимому, полимер халкона (I).

В ходе опытов, проведенных в присутствии щелочи без растворителя, или в кипящем толуоле с отгонкой образующейся воды, наряду с исходными веществами из продуктов реакции удалось выделить тугоплавкие (разлагаются при нагревании выше 200 °С) кристаллические вещества темно-красного цвета. Они легко гидролизуются водой до свободных халконов (I–II), идентифицированных по температурам плавления, УФ-спектрам и хроматографически. По-видимому, это и есть основания Шиффа, образованные халконами и ароматическими аминами. Одной из причин безуспешного использования кислотных катализаторов является, на наш взгляд, обратимость реакции при участии воды. Механизм образования азометинов в щелочной среде был подтвержден квантово-химическими расчетами эффективных зарядов в молекулах халконов (I–II) и производных анилина, выполненных на компьютере с помощью программы Hyper Chem, метод MNDO (используется приближение самосогласованного поля, алгоритм для оптимизации геометрии Steepest Descent).

Продукты, полученные в результате конденсации халконов (I,II) с ароматическими аминами, были исследованы по стандартной методике в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали Ст3 в изопропиловом спирте и показали заметный ингибиторный эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минбаев Б.У. Шиффовы основания. Алма-Ата: Наука, 1989. 140 с.
2. Васильева Н.В. Органический синтез. М.: Просвещение, 1986. С. 271.

ОКИСЛЕНИЕ ГИДРОКСИМЕТИЛХАЛКОНОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

© А.И. Панасенко, Н.А. Зиновьева

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований по окислению производных 2'-гидрокси-халкона пероксидом водорода. Продукты окисления халконов и родственных им соединений находят разнообразное практическое применение [1].

По методике работы [2] конденсацией коричной кислоты с соответствующими фенолами в присутствии трехфтористого бора как катализатора были получены: 2',4'-дигидрокси-5'-трет.бутилхалкон (I), 2'-гидрокси-4',5'-диметилхалкон (II), 2',4'-дигидрокси-6'-метилхалкон (III), которые идентифицированы по температурам плавления, УФ-спектрам и данным исследования с помощью тонкослойной хроматографии, проведенного по стандартной методике на пластинках Sorbfil.

Халкон (I) – кристаллы желтого цвета; $t_{пл}$ = 153–155 °С; характеристические полосы поглощения в этанольном растворе – 260 и 320 нм; R_f = 0,42, элюэнт – толуол : уксусная кислота (6 : 1).

Халкон (II) – кристаллы ярко-оранжевого цвета; $t_{пл}$ = 120–122 °С; характеристические полосы поглощения в этанольном растворе – 240 и 320 нм; R_f = 0,76, элюэнт – толуол : уксусная кислота (1 : 1).

Халкон (III) – кристаллы светло-коричневого цвета; $t_{пл}$ = 144–145 °С; характеристические полосы поглощения в этанольном растворе – 240 и 320 нм; R_f = 0,63, элюэнт – толуол : уксусная кислота (6 : 1).