

ществляют с помощью ГЖХ. Реакцию ведут 10–12 часов до исчезновения пика п-ди-трет-бутилбензола. Образовавшуюся смесь осторожно выливают на лед 15–20 г, оставляют на 0,5–1 ч при 20–21 °С. Образовавшуюся смесь экстрагируют хлористым метиленом 2*10 мл органические экстракты объединяют, нейтрализуют водным раствором NaHCO₃ до слабощелочной среды, сушат хлористым кальцием. Хлористый метилен упаривают на ротаторном испарителе. Выход 1,44 г (81 %).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА. Контроль за ходом реакции осуществляли на ГЖ хроматографе Chrom 5. Стекло-вая колонка L = 2,5 м, d = 3 мм. Неподвижная фаза 10 % SE-30 на носителе Chromaton. Температура термостата 130 °С. Газ-носитель аргон, расход газа-носителя 22–25 мл/мин. Детектор ПИД.

1. Химия нитро- и нитрозогрупп. В 2-х т. Т. 2 / Г. Фойер. – М.: Мир, 1973. – 296 с.

Надійшла до редколегії 25.05.08

УДК 547. 783

В. В. Штамбург¹, А. А. Анищенко¹, Е. А. Клоц², А. В. Мазепа³, Э. М. Ракипов³

¹Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

²Кировоградский государственный педагогический университет

³Институт физической химии им. А.В. Богатского НАН Украины

КОНДЕНСАЦИЯ ФЕНИЛГЛИОКСАЛЯ С N-ЭТОКСИ-N'-ФЕНИЛМОЧЕВИНОЙ

Фенілглиоксаль конденсується з N-етокси-N'-фенілсечовиною з утворенням 3-етокси-1,5-ди(феніл)гідантоїну.

Арилглиоксали конденсируются с N-гидроксимочевинной в водной среде с образованием 3-гидрокси-5-арилгидантоинов [2,4] (схема 1). Механизм данной конденсации исследован нами в предыдущих сообщениях [2, 4]. Аналогичным образом, при конденсации фенилглиоксала с N-этоксимочевинной в органических растворителях образуется 3-этокси-5-фенилгидантоин [1, 3] (схема 1).

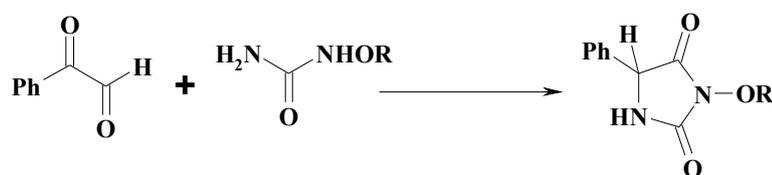


Схема 1. R = H, Et

В вышерассмотренных случаях второй атом азота N-гидрокси(этокси)-мочевинной не имел заместителей. Оставалось неясным, возможно ли образование 3-алкоксигидантоинов из арилглиоксалий и N-алкоксимочевин при наличии в последних заместителей у второго атома азота. Устанавливая границы применимости данного способа получения N-гидрокси- и N-алкоксигидантоинов, мы изучили конденсацию фенилглиоксала с N-алкоксимочевинной, имеющей арильный заместитель у другого атома азота, с N-этокси-N'-фенилмочевинной **1**.

© В. В. Штамбург, А. А. Анищенко, Е. А. Клоц, А. В. Мазепа, Э. М. Ракипов, 2008

Оказалось, что продуктом данной реакции является 3-этокси-1,5-ди(фенил)гидантоин **2** (схема 2). Вероятно, его образование происходит по схеме, предложенной нами ранее для незамещенных *N*-гидрокси- и *N*-алкоксимочевин [2, 4]. На первой стадии фенилглиоксаль взаимодействует альдегидной группой с наиболее нуклеофильным атомом азота *N*-этоксимочевины – атомом азота, соседним с этоксигруппой с образованием мочевины **A**. На второй стадии происходит циклизация мочевины **A** в 3-этокси-4,5-дигидроксиимидазолидион-2 **B**, который на третьей стадии отщепляет воду и образует 3-этокси-1,5-ди(фенил)гидантоин **2** (схема 2).

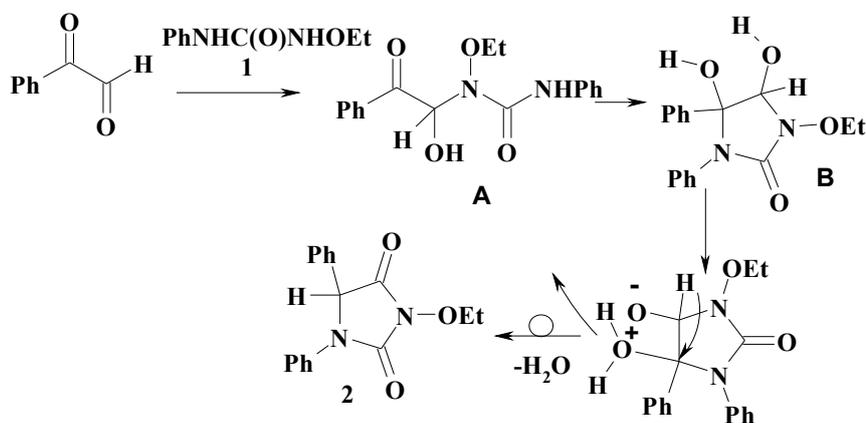


Схема 2. CH_2Cl_2 , r.t.

Строение гидантоина **2** подтверждается данными спектра ЯМР ^1H и масс-спектра. В спектре присутствует сигнал бензильного протона (5,45 м.д.), для метиленового квартета этоксигруппы (4,30 м.д.) наблюдается дополнительное расщепление вследствие геминальной неэквивалентности, аналогичная неэквивалентность наблюдается и для 3-этокси-5-фенилгидантоина [1].

Таким образом, конденсация арилглиокселей с *N*-алкокси-*N'*-арилмочевинами так же является способом синтеза 3-алкоксигидантоинов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Varian VXP-300 с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт – ТМС; приведены значения δ , м.д.; J , Гц. ИК-спектры записывали на спектрометре «UR-20» в КВг. Масс-спектры записывали на масс-спектрометре «VG 770-7EQ» в FAB режиме. Бензол абсолютировали кипячением и перегонкой над натрием, дихлорметан абсолютировали кипячением и перегонкой над P_2O_5 .

***N*-Этокси-*N'*-фенилмочевина (1).** К раствору 0,588 г (9,036 ммоль) этоксиамин в 7 мл бензола прибавили раствор 0,801 г (7,720 ммоль) фенилизоцианата в 5 мл бензола. Выдерживали реакционную смесь при 20 °С 20 ч, отфильтровали выпавший осадок, промыли 4 мл бензола. Получено 0,725 г (59,9 %) *N*-этокси-*N'*-фенилмочевины **1**, бесцветные кристаллы, т.пл. 101–104 °С. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 1,34 (т, 3H, NOCH_2Me , $^3J = 7,0$ Гц); 3,99 (кв, 2H, NOCH_2Me , $^3J = 7,0$ Гц); 7,11 (т, 1H, H_{Ph}^4 , $^3J = 7,8$ Гц); 7,34 (т, 2H, $\text{H}_{\text{Ph}}^{3,5}$, $^3J = 7,8$ Гц); 7,49 (д, 2H, $\text{H}_{\text{Ph}}^{2,6}$, $^3J = 7,8$ Гц); 7,61 (уш. с, 1H, NH); 7,71 (уш. с, 1H, NHO). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3330 (NH), 3195 (NH), 1668 (C=O). Масс-спектр (FAB, H^+ , m/z , $I_{\text{отн.}}(\%)$): 181 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено (%): C 60,11; H 6,65; N 15,61. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено (%): C 59,99; H 6,71; N 15,55.

3-Гидрокси-1,5-ди(фенил)гидантоин (2). При нагревании в вакууме (105 °С, 7 Торр) обезводили 0,182 г (1,197 ммоль) фенилглиоксальгидрата. Полученный безводный фенилглиоксаль растворили в 8 мл дихлорметана и добавили раствор 0,116 г (0,646 ммоль) *N*-этокси-*N'*-фенилмочевины **1** в 4 мл дихлорметана. Реакционную смесь выдерживали при 20 °С 3 суток, затем упарили в вакууме (5 торр). Остаток растворили в 10 мл диэтилового эфира, отфильтровали выпавший незначительный осадок, к фильтрату добавили 10 мл гексана. Через 5 ч отфильтровали выпавший осадок, сушили в вакууме. Получено 0,084 г (45,7 %) 3-гидрокси-1,5-ди(фенил)гидантоина **2**, бесцветные кристаллы, т.пл. 125–126 °С. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1,41 (т, 3H, NOCH₂Me, ³J = 6,9 Гц); 4,30 (д.кв, 2H, NOCH₂Me, ³J = 6,9 Гц, ²J = 2,4 Гц); 5,45 (с, 1H, PhCH); 7,12 (т, 1H, H⁴_{NPh}, ³J = 7,5 Гц); 7,31 – 7,38 (м, 7H, H_{CPH} и H^{3,5}_{NPh}); 7,47 (д, 2H, H^{2,6}_{NPh}, ³J = 7,5 Гц). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1772 (C=O), 1730 (C=O). Масс-спектр (FAB, H⁺, m/z, I_{отн.}(%)): 297 [M+H]⁺ (100); 296 M⁺ (44,6). Найдено (%): C 69,17; H 5,62; N 9,24. C₁₇H₁₆N₂O₃· Вычислено (%): C 68,91; H 5,44; N 9,45.

Библиографические ссылки

1. Штамбург, В.Г. Взаимодействие *N*-алкоксимочевин с фенилглиоксалем / В.Г. Штамбург, В.Б. Дистанов, В.В. Штамбург и др. // Вісн. Нац. Техн. Ун-та «ХП». – 2006. – № 13. – С. 152–159.
2. Штамбург, В.В. Конденсация арилглиоксалей с *N*-гидроксимочевинной / В.В. Штамбург, А.А. Анищенко, А.В. Мазепа и др. // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Хімія. – 2007. – Вип. 13, № 10/2. – С. 102–107.
3. V.G. Shtamburg., O.V. Shishkin, R.I. Zubatuk e.a. 3-Hydroxy- and 3-Alkoxyhydantoines // International Conf. «Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles. CNH-2006» – 2006, Kharkiv, Ukraine, Abstr. – P. 279.
4. V.G. Shtamburg, A.A. Anishchenko, V.V. Shtamburg e.a. Synthesis and crystal structure of new imidazolidine-2,4-dione and imidazolidin-2-one derivatives // Mendeleev Commun. – 2008 – Vol. 18, № 2 – P. 102–104.

Надійшла до редколегії 25.05.08

УДК 547.138.7

Л. В. Дмитрикова, С. Д. Коптева, А. А. Анищенко, М. С. Лукашевич

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МЕТИЛТРЕТБУТИЛОВОГО ЭФИРА НА ДИОКСИДНОСВИНЦОВЫХ АНОДАХ

Вивчено процес електрохімічного окислення МТБЕ на діоксидносвинцевих анодах. Методом ГРХ визначені кінетичні параметри процесу електроокислення МТБЕ на мікромодифікованих та композиційних діоксидносвинцевих електродах. Установлено, що основними електрохімічними стадіями процесу анодної конверсії МТБЕ є процеси окислення води з утворенням гідроксил-радикалів та молекулярного кисню, які надалі приймають участь у стадіях електрохімічного окислення МТБЕ та проміжних сполук до оцтової кислоти. Запропоновано механізм електрохімічного окислення МТБЕ.

Введение

Метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) является одной из наиболее распространенных добавок к моторным топливам. Из-за высокой растворимости в воде, низ-

© Л. В. Дмитрикова, С. Д. Коптева, А. А. Анищенко, М. С. Лукашевич, 2008