

96. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Хим. фарм. ж., 1978 (11), 59.
97. Н. Hörmann, Angew. Chem., 68, 601 (1956).
98. I. Kompis, P. Schönlholzer, Helv. Chem. Acta, 60, 618 (1977).
99. A. Dornow, G. Messwarb, H. H. Frey, Chem. Ber., 83, 445 (1950).
100. A. Dornow, K. J. Fust, Chem. Ber., 87, 985 (1954).
101. R. C. Elderfield, B. M. Pitt, I. W. Wempen, J. Am. Chem. Soc., 72, 1334 (1950).
102. L. M. Soffer, E. W. Parotta, J. Am. Chem. Soc., 76, 3580 (1954).
103. Ch. Hubschwerlen, J. P. Fleury, Helv. Chim. Acta, 60, 1312 (1977).
104. J. Knabe, H. D. Hölitz, Arch. Pharm., 303, 404 (1970).
105. M. Shamma, M. J. Hillman, Tetrah., 27, 1363, (1971).
106. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, К. Ж. Маркарян, Арм. хим. ж., 28, 829 (1975).
107. О. Кано, И. Кацуми, М. Акио, Т. Норио, Япон. заявка, № 52—139072 (1977).
108. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 31, 757 (1978).
109. Л. П. Соломина, А. Б. Саркисян, Э. М. Арзанунц, И. С. Саркисян, С. А. Ариста-кисян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 32, 956 (1979).

Армянский химический журнал, 1982, том 35, № 1, стр. 45—50

УДК 542.952.6+546.18+547.315.2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СО СТИРОЛОМ 3-МЕТИЛ- И 3-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕНИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Р. К. ЛУЛУКЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН
и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VII 1981

Изучены полимеризация и сополимеризация со стиролом бромистых солей трибутил(3-метил-1,3-бутадиенил)-(I), трибутил(3-хлор-1,3-бутадиенил)-(II), трифенил(3-метил-1,3-бутадиенил)-(III) и трифенил(3-хлор-1,3-бутадиенил)фосфония (IV). Показано, что во всех случаях участвуют 3,4-звенья солей фосфония, только в случае бромистого трифенил(3-метил-1,3-бутадиенил)фосфония одновременно имеет место и 1,4-присоединение. Рассчитаны константы сополимеризации.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки 4.

В литературе имеются ограниченные сведения о полимеризации и сополимеризации солей фосфония и полностью отсутствуют данные по полимеризации и сополимеризации четвертичных фосфониевых солей с сопряженной диеновой группировкой. Известны полимеризация и сополимеризация галондных солей трибутилвинилфосфония под действием γ -излучения. Пеллон [1] при 20° в этих условиях получил белый гигроскопический полимер.

Нами изучена полимеризация солей I—IV под действием перекиси бензоила и динитрила азобисизомаэляной кислоты (ДАК) при 75°. По-

казано, что соли полимеризуются с большим трудом, образуя в течение длительного времени лишь незначительные количества полимеров. В ИК спектрах исходных солей I—IV имеются поглощения при 1580—590 и 1690—1625 см^{-1} , присущие сопряженной диеновой группировке, и 3070—3080 см^{-1} , характерные для концевой двойной связи. В спектрах полимеров, полученных из трибутилфосфониевых солей I—II, отсутствуют частоты, характерные для сопряженной диеновой системы и концевой винильной группы. В них появляются поглощения при 1607—1610 см^{-1} , свидетельствующие о наличии лишь α,β -непредельной связи по отношению к положительно заряженному фосфору, т. е. о протекании полимеризации по положениям 3,4.

Аналогичная спектральная картина получена и для трифенилфосфониевой соли IV. В случае же трифенилфосфониевой соли III с 3-метил-1,3-бутадиенильной группой в спектре полимера, помимо поглощения при 1610 см^{-1} , имеется также поглощение при 1650 см^{-1} , что говорит, по-видимому, об одновременном протекании полимеризации и по положениям 1,4.

Нами изучена также сополимеризация солей I—IV со стиролом, которая идет с трудом, и поэтому для ее осуществления использовано 4 мол. % инициатора. Получены растворимые сополимеры с характеристической вязкостью 0,06—0,22 дл./г . Из величин вязкости следует, что в зависимости от использованных мономеров молекулярная масса меняется в широких пределах. Получение сополимеров доказано данными элементного анализа, сильным различием растворимостей сополимера и полистирола, а также тем, что константы сополимеризации меньше единицы.

Структуры сополимеров определены по данным ИК спектров, в которых во всех случаях имеются поглощения монозамещенного бензольного кольца (3070, 3030, 1590—1595, 725, 760, 1485, 1445 см^{-1}) и α,β -непредельной связи фосфониевого комплекса (1605—1620 см^{-1}). Из полученных спектральных данных можно заключить, что в сополимеризации, как и в полимеризации, участвуют 3,4-положения фосфониевых солей. В случае сополимеризации соли III в ИК спектре наблюдается также слабая полоса при 1650 см^{-1} , т. е. сополимеризация этой соли со стиролом также частично происходит по положениям 1,4.

С целью определения относительных активностей взятых мономеров изучена зависимость состава сополимера от состава исходной смеси (табл. 1,2 и рис. 1,2).

Используя эти данные и уравнения состава сополимера Майо и Льюиса [2], методом пересечения прямых Финемана и Росса [3] определены константы сополимеризации (табл. 3).

Из полученных данных следует, что в случае сополимеризации 3-метил-1,3-бутадиенилфосфониевых солей I и III стирол—более активный мономер, и соли практически не присоединяются к собственным активным центрам.

В случае трибутил (3-хлор-1,3-бутадиенил) фосфониевой соли II стирол немного менее активен, чем соль, а при сополимеризации бромистого

трифенил (3-хлор-1,3-бутадиенил) фосфония (IV) со стиролом мономеры имеют тенденцию к чередованию.

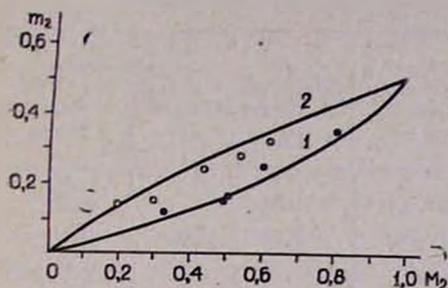


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров при сополимеризации солей I (1) и III (2) со стиролом (m_2 —мольн. доля солей в сополимере, M_2 —мольн. доля солей в смеси мономеров).

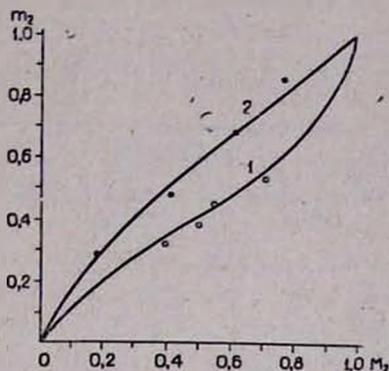


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров при сополимеризации солей II (2) и IV (1) со стиролом (m_2 —мольн. доля солей в сополимере, M_2 —мольн. доля солей в смеси мономеров).

Таблица 1

Сополимеризация I (1—5) и III (6—10) со стиролом в этаноле в присутствии 4 мол % ДАК при $75 \pm 0,2^\circ$.

Моли соли в исходной смеси	Средняя мольная доля соли в исходной смеси	Продолжительность реакции, ч	% превращения	Содержание Р (С) в сополимере, %	Мольная доля соли в сополимере
1. 0,001	0,2	5	52,3	2,95	0,14
2. 0,0017	0,3	35	65,2	2,98 (85,10)	0,15*
3. 0,0022	0,44	45	27,1	4,04	0,24
4. 0,0016	0,54	66	26,7	4,46 (77,45)	0,28
5. 0,0031	0,62	71	25,3	4,77 (76,59)	0,32
6. 0,0017	0,32	90	11,0	2,79	0,12
7. 0,0026	0,49	90	35,8	3,22 (78,67)	0,15
8. 0,0018	0,5	90	37,4	3,35	0,16
9. 0,0012	0,6	90	7,9	4,65 (73,51)	0,25**
10. 0,0037	0,8	90	6,2	5,66	0,35

* $\eta = 0,22$ дл/г в диметилформамиде при 25°

** $\eta = 0,06$ дл/г в этаноле при 25°

Экспериментальная часть

Характеристические вязкости определялись вискозиметром Убеллоде при 25° в этаноле, диметилформамиде и хлороформе. ИК спектры снимались в виде хлороформных растворов или тонких пленок на

спектрофотометре ИКС-14 и ИКС-14А. Стирол марки «ч.» перед употреблением очищали и перегоняли по прописи [4]. ДАК перекристаллизован из метанола.

Таблица 2

Сополимеризация II (1—4) и IV (5—8) со стиролом в этаноле в присутствии 4 мол % ДАК при $75 \pm 0,2^\circ$.

Моли соли в исходной смеси	Средняя мольная доля соли в исходной смеси	Продолжительность реакции, ч	% превращения	Содержание Р (С) в сополимере, %	Мольная доля соли в сополимере
1. 0,001	0,16	12,5	22,1	4,88	0,29
2. 0,0016	0,41	59	26,5	6,39 (61,24)	0,48
3. 0,0035	0,61	73	27,3	7,36	0,68*
4. 0,0044	0,76	75	19,3	7,94 (53,11)	0,85
5. 0,0017	0,39	90	16,8	4,64 (72,27)	0,32
6. 0,0029	0,5	90	17,9	5,15 (71,10)	0,38**
7. 0,0026	0,55	90	18,2	5,53 (68,32)	0,45
8. 0,0004	0,71	90	17,8	5,95 (66,53)	0,53

* $\eta = 0,1$ дл/г в хлороформе при 25°

** $\eta = 0,16$ дл/г в хлороформе при 25°

Таблица 3

Константы сополимеризации фосфониевых солей со стиролом (M_1)

Сополимер	r_1	r_2
$\text{Bu}_3\text{P}^+\text{CH}=\text{CHC}=\text{CH}_2$ CH_3	4,4	0
$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}=\text{CHC}=\text{CH}_2$ CH_3	1,3	0
$\text{Bu}_3\text{P}^+\text{CH}=\text{CHC}=\text{CH}_2$ Cl	0,48	1
$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}=\text{CHC}=\text{CH}_2$ Cl	$\sim 0,8$	$\sim 0,25$

Получение и очистка полимеров. В заранее очищенные, высушенные при 200° ампулы в атмосфере азота помещали мономеры, растворитель, инициатор и запаивали. Полимеризация I—IV велась при $75 \pm 0,2^\circ$ в этаноле. После 60-часового нагревания содержимое ампулы осаждали дистиллированной водой. Для полного осаждения добавляли несколько кристаллов бромистого калия. Осадок растворяли в этаноле и осаждали бензолом. Переосаждение повторяли дважды. Полимеры солей получают с низкими выходами (5—10%).

Получение и очистка сополимеров. Соплимеры получены аналогично полимерам. В зависимости от характера мономера очистку полученных сополимеров проводили разными методами. В случае сополимеризации I, II, IV и стирола после определенной степени превращения содержимое ампул осаждали эфиром и после декантирования раствора добавляли 2—3 мл гексана, осадок растворяли в этаноле и осаждали дистиллированной водой. Сухой сополимер растворяли в хлороформе, отфильтровывали и удаляли хлороформ. В случае сополимеризации III и стирола очистку сополимера, полученного из исходной смеси, содержащей 0,3 и больше долей соли, проводили следующим образом. Содержимое ампулы растворяли в хлороформе, осаждали эфиром. Осадок растворяли в этаноле. Этанольный раствор декантировали и осаждали дистиллированной водой. В случае других составов содержимое ампул осаждали эфиром. К осадку прибавляли ацетон. Ацетоновый раствор декантировали, осаждали дистиллированной водой. Во всех случаях для полного осаждения добавляли 3—4 мл водного раствора бромистого калия. Все сополимеры переосаждены трижды, высушены в вакуум-сушилке при 50°/10 мм до постоянного веса.

3-ՄԵԹԻԼ- ԵՎ 3-ՔԼՈՐ-1,3-ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻԼՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՑԻԼ ԱՂԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼԻ ՀԵՏ

Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Մ. Ժ. ՆՈՎԱԿԻՄՅԱՆ Ե Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 3-մեթիլ- և 3-քլոր-1,3-բուտադիենիլֆոսֆոնիումային բրոմիդների պոլիմերացումը և սոպոլիմերացումը ստիրոլի հետ:

Տույց է տրված, որ բոլոր դեպքերում ռեակցիան ընթանում է մոնոմերների 3,4-դիրքի հաշվին, իսկ տրիֆենիլ(3-մետիլ-1,3-բուտադիենիլ)ֆոսֆոնիումի բրոմիդի դեպքում միաժամանակ զնում է նաև 1,4-միացում: Հաշվված են սոպոլիմերացման հաստատունները:

POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF 3-METHYL AND 3-CHLORO-1,3-BUTADIENYL PHOSPHONIUM SALTS WITH STYRENE

R. K. LULUKIAN, R. A. ARAKELIAN, M. Zh. OVAKIMIAN
and M. G. INJIKIAN

The polymerization and copolymerization of 3-methyl and 3-chloro-1,3-butadienyl phosphonium salts have been studied with styrene.

It has been shown that the reaction proceeds at the 3,4-position of the monomers and in the case of triphenyl(3-methyl-1,3-butadienyl)phosphonium bromide probably at the same time 1,4-addition occurs.

The copolymerization constants have been evaluated.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Pellon, K. J. Volan, Chem. and Ind., 1963, 1358.
2. T. R. Majo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
3. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer. Sci., 5, 259 (1950).
4. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов, под ред. М. Кухарского, Я. Линдемана, Я. Мальчевского, Т. Рабек, Изд. «Химия», М., 1965, стр. 350.

Армянский химический журнал, 1982, том 35, № 1, стр. 50—54

УДК 547.833.3

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

XXI СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ 6,7-ДИМЕТОКСИ-4,4-ДИЭТИЛ-N-[2-ГИДРОКСИ-3- АЛКИЛАМИНО)ПРОПИЛ]-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ

А. С. АВETИСЯН и Э. А. МАРКАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 III 1981

Взаимодействием 6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (I) с эпихлоргидрином получен 6,7-диметокси-4,4-диэтил-2-(2,3-эпоксипропил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (III), на основе которого синтезирован ряд аминоалканолов IV—VII тетрагидроизохинолинового ряда.

Библ. ссылок 12.

В последние годы в литературе появилось несколько сообщений о получении α -окисей изохинолинового ряда и синтезе на их основе аминоалканолов, обладающих высокой биологической активностью [1—7].

В настоящей работе разработан способ получения 6,7-диметокси-4,4-диэтил-2-(2,3-эпоксипропил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (III). Исходным соединением для синтеза служил 6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (I), полученный нами ранее [8]. Последний взаимодействием с эпихлоргидрином в присутствии каталитических количеств воды был превращен в соответствующий хлоргидрин II. Получение окисного цикла на основе II проводилось в бензоле в присутствии водного раствора гидроокиси натрия. В результате с высоким выходом выделена α -окись III, образование которой доказано масс-спектрометрически. Взаимодействием сырого продукта III с алифатическими аминами синтезированы соответствующие аминоалканолы IV—VII.