составов $3NaPO_3 \cdot 2TiO_2$ (II), $NaPO_3 \cdot TiO_2$ (III) и $2NaPO_3 \cdot 3TiO_2$ (IV), плавящихся инконгруэнтно при 620, 740 и 880°, соответственно (рис.). Температура эвтектического плавления равна 560°. Рентгенографические данные указанных соединений приведены в таблице.

Таблица

Рентгенографические данные соединений, образующихся в системе $NaPO_3$—TiO_2

$3NaPO_3 \cdot 2TiO_2$		$NaPO_3 \cdot TiO_2$		$2NaPO_3 \cdot 3TiO_2$	
d, Å	J/J_0	*d*, Å	J/J_0	*d*, Å	J/J_0
5,460	7	7,690	15	8,680	20
4,890	35	6,090	10	7,160	45
4,250	5	5,220	5	6,420	25
3,550	10	4,660	20	6,090	15
3,360	14	3,400	30	4,800	17
3,290	100	3,580	100	4,340	30
3,067	5	3,260	90	4,230	30
2,723	5	3,060	27	4,120	20
2,599	8	2,930	15	3,810	85
2,974	65	2,826	40	3,660	100
2,891	5	2,768	50	3,580	40
2,562	70	2,611	30	3,390	10
2,482	15	2,495	35	3,250	20
2,280	5	2,412	10	3,110	95
2,239	25	2,303	5	3,050	25
2,183	10	2,193	20	2,924	100
2,114	7	1,927	18	2,813	45
		1,836	18	2,749	55
		1,708	10	2,650	30
		1,688	50	2,568	15
		1,629	20	2,445	30
		1,603	10	2,298	15

Армянский химический журнал, т. 40, № 3, стр. 199—203 (1987 г.)

УДК 547.87

СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

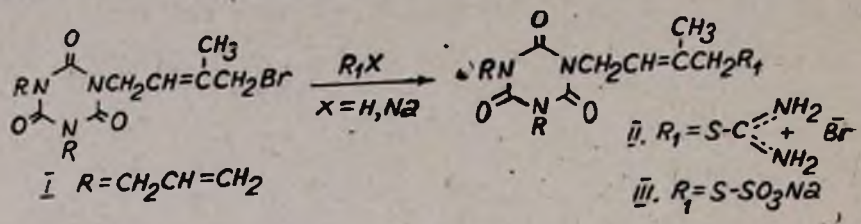
Л. А. БАБАЯН и Г. Т. ЕСАЯН

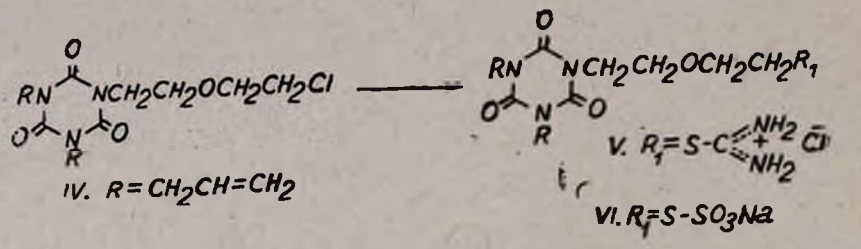
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 V 1985

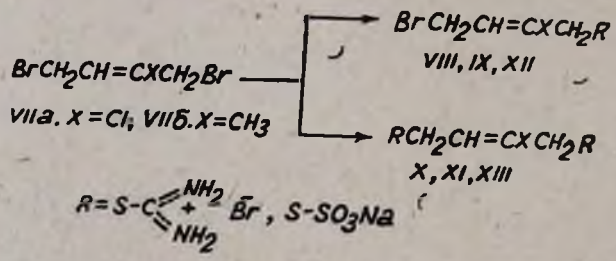
Ранее взаимодействием с тиомочевиной смеси продуктов моно- и дизамещения, полученных из 1,3-диаллилизоциануратa и β,β′-дихлорэтилового эфира, была получена соль тиоурония [1].

С целью синтеза сернистых производных циануровой кислоты было осуществлено взаимодействие моногалоидных производных I и IV с тиомочевиной и гипосульфитом натрия по методу работы [2].





Для выяснения влияния циануровой кислоты на биологическую активность синтезированы также модельные соединения, в которых отсутствует фрагмент циануровой кислоты. С этой целью осуществлена реакция 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена (VIIа) и 1,4-дибром-2-метил-2-бутена (VIIб) с тиомочевиной и гипосульфитом натрия. В зависимости от соотношения реагентов получены продукты моно- или дизамещения: гидробромиды 1-тиуроний-4-бром-3-хлор(метил)-2-бутенов (VIII, IX), дигидробромиды 1,4-дитиуроний-3-хлор(метил)-2-бутенов (X, XI), натриевая соль 1-тиосульфо-4-бром-3-хлор-2-бутена (XII) и динатриевая соль 1,4-дитиосульфо-2-хлор-2-бутена (XIII).



Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле.

Гидробромид 1,3-диаллил-5-(3′-метил-4′-тиоуроний-2′-бутенил)-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазина (II). Смесь 3,56 *г* (0,01 моля) I и 0,76 *г* (0,01 моля) тиомочевины в 30 *мл* 50% метанола кипятят на водяной бане 15 *ч* [2]. После удаления растворителя к реакционной смеси

добавляют воду, нерастворившийся исходный I отфильтровывают, фильтрат упаривают досуха, образовавшийся воскоподобный продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира. Выход 3,9 *г* (90%), т. пл. 120°. Найдено %: C 41,9; H 5,1; N 15,8; S 7,5. $C_{15}H_{22}N_5O_3Br$. Вычислено %: C 41,6; H 5,1; N 16,2; S 7,4. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 1650—1710 (CH=CH$_2$, C=O), 2300—2800 (HN$^+$), 3090 (=CH$_2$), 3180, 3380 (NH).

Натриевая соль 1,3-диаллил-5-(3′-метил-4′-тиосульфо-2′-бутенил)-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазина (III). Смесь 1,78 *г* (0,005 моля) I и 1,24 *г* (0,005 моля) пятиводного гипосульфита натрия в 30 *мл* 50% метанола кипятят на водяной бане 15 *ч* [2]. После удаления растворителя остаток обрабатывают водным этанолом, охлаждают льдом. Образовавшийся осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. Выход 1,69 *г* (82%), т пл. 150° (этанол). Найдено %: C 40,8; H 4,5; N 10,2; Na 5,4. $C_{14}H_{18}N_3O_6S_2Na$. Вычислено %: C 40,8; H 4,4; N 10,3; Na 5,6. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 1610, 1650 (CH=CH$_2$); 1700, 1720 (C=O), 3090 (=CH$_2$), 1100, 1150 (SO$_2$).

Гидрохлорид β-(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-β′-тиоуронийдиэтилового эфира (V). Смесь 3,15 *г* (0,01 моля) IV и 0,76 *г* (0,01 моля) тиомочевины в 25 *мл* метанола кипятят на водяной бане 15 *ч* [2]. После удаления растворителя к реакционной смеси добавляют воду, нерастворившийся исходный IV отфильтровывают. Фильтрат упаривают досуха, образовавшийся белый кристаллический продукт перекристаллизовывают из ацетона. Выход 2,5 *г* (64%), т. пл. 150—152° (ацетон). Найдено %: C 43,4; H 5,6; Cl 8,1; N 17,7. $C_{14}H_{22}ClN_5O_4S$. Вычислено %: C 42,9; H 5,6; Cl 8,1; N 17.8. ИК спектры, *см*$^{-1}$: 1630 (CH=CH$_2$), 1690 (C=O), 2280—2800 ($H_2\overset{+}{N}$), 3090 (=CH$_2$), 3180—3380 (NH).

Натриевая соль β-(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-β′-тиосульфодиэтилового эфира (VI). Смесь 1,86 *г* (0,006 моля) IV и 1,44 *г* (0,006 моля) пятиводного гипосульфита натрия в 30 *мл* 50% метанола кипятят на водяной бане 15 *ч* [2]. После удаления растворителя остаток обрабатывают водным этанолом. Из фильтрата выделяют воскоподобное вещество, очищают петролейным эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе. Выход 1,7 *г* (69%). Найдено %: N 11,0. $C_{13}H_{18}N_3NaO_7S_2$. Вычислено %: N 10,12. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 1615, 1650 (CH=CH$_2$), 1705, 1720 (CO), 1100, 1140 (SO$_2$), 3085 (=CH$_2$).

Взаимодействие 1,4-дибром-3-хлор(метил)-2-бутенов с гипосульфитом натрия. Смесь 0,01 моля VIIа и 1,58 *г* (0,01 моля) гипосульфита натрия в 30 *мл* 50% водного метанола кипятят на водяной бане 12 *ч*. Образовавшийся осадок отфильтровывают, затем перекристаллизовывают XII из водного этанола. В тех же условиях из 0,01 моля VII б и 3,16 *г* (0,02 моля) гипосульфита натрия получают XIII (табл.). ИК спектры, *см*$^{-1}$: 1630—1650 (HC=CH) 1150, 1170, 1200 (SO$_2$).

Взаимодействие 1,4-дибром-2-хлор(метил)-2-бутенов с тиомочевиной. Смесь 0,02 моля VIIа и VIIб и 1,52 *г* (0,02 моля) тиомочевины в 100 *мл* метанола кипятят на водяной бане 12 *ч*, охлаждают, осадок от-

Соединение	R	R′	X
VIII	Br	$S\text{-}C^{\diagup\!\!=NH_2}_{\diagdown\!\!=NH_2}\ {}^{+}\ {}^{-}Br$	Cl
IX	Br	▪	CH_3
X	$S\text{-}C^{\diagup\!\!=NH_2}_{\diagdown\!\!=NH_2}\ {}^{+}\ {}^{-}Br$	▪	Cl
XI	▪	▪	CH_3
XII	Br	SSO_3Na	Cl
XIII	SSO_3Na	▪	Cl

Таблица

Соли $RCH_2\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{X}{\overset{|}{C}}CH_2R'$

Выход, %	Т. пл., °С (вода—этанол)	Найдено, %					Вычислено, %				
		C	H	S	Na	N	C	H	S	Na	N
45	185	18,9	2,7	9,8		9,1	18,5	2,8	9,8		8,6
44	220	23,4	4,2				23,7	4,0			
63	200	18,3	3,4	15,4		13,8	18,4	3,3	15,9		14,0
60	210	22,5	4,1				22,1	4,2			
51	180	14,0	1,4	21,9			15,1	1,6	21,0		
70	146	13,8	1,3	34,9	12,4		13,4	1,4	35,7	12,8	

фильтровывают, высушивают. VIII и IX перекристаллизовывают из растворителей, указанных в таблице.

Аналогично из 0,02 моля VIIа или VIIб и 3,04 г (0,04 моля) тиомочевины получают X и XI (табл.). ИК спектры, $см^{-1}$: 1630, 1650 (C=C), 2350—2800 ($H_2\overset{+}{N}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Айрапетян А. К.* — Синтез и пути применения смешанных аллилизоциануратов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван. 1982.
2. *Бабаян А. А., Есаян Г. Т., Мунгрян А. В.* — Арм. хим. ж., 1966. т. 19, № 1. с. 56

Армянский химический журнал, т. 40, № 3, стр. 203—205 (1987 г.)

УДК 542.952.6+547.361+547.292

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА, ПОЛУЧЕННОГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ, ОТ КОНВЕРСИИ

Р. Г. МЕЛКОНЯН, С. Л. МХИТАРЯН и Г. С. АБРАМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XI 1985

Кинетика и механизм инициирования полимеризации и самой полимеризации, а также свойства полученного полимера во многом зависят от природы растворителя (разбавителя). Кроме того, по ходу полимеризации значительно изменяется вязкость среды, что существенно влияет на константы элементарных актов роста и обрыва цепей. Исходя из этого нами изучены полимеризация винилацетата и свойства полученных образцов ПВА в зависимости от конверсии в присутствии метанола, метилацетата (МА) и этилацетата ЭА. Выбор последних двух разбавителей обоснован тем, что они, во-первых, менее токсичны, во-вторых, обладают меньшим коэффициентом передачи цепи, чем метанол.

Экспериментальная часть

Очистка винилацетата (ВА), пероксида бензоила (ПБ), фенилдиэтаноламина (ФДЭА) и метанола, а также методика проведения опытов и обработка полученных результатов описаны в работах [1—4]. Использовались свежеперегнанные МА и ЭА. Глубина полимеризации доводилась до 60—70%.

Полученные результаты и их обсуждение

Из рис. 1 следует, что в указанных разбавителях скорость полимеризации в зависимости от исходных концентраций компонентов иници-