

воронкой, маленькими порциями, поддерживая температуру смеси 30—35°, прибавлено 12,7 г (0,0675 моля) дибутилкетала ацетона. По мере прибавления кетала реакционная смесь принимает желтое, затем красное и снова желтое окрашивание. После 24-часового стояния реакционной смеси 2-кратной перегонкой получено 3,3 г (49%) 2-хлор-2-бутоксипропана с т. кип. 48—50°/15 мм рт.ст. n_D^{20} 1,4200. М (титрованием)—148, вычислено—150,5. ПМР спектр, δ , м. д.: 0,7—1,0 м (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1—1,7 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,75 с (6H, CH_3), 3,4—3,8 т (2H, OCH_2).

Вещество при взаимодействии с 2,4-динитрофенилгидразином образует 2,4-динитрофенилгидразон ацетона с т. пл. 127—128°, не дающий депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. — Именные реакции в органической химии. М., 1976, с. 18.
2. Summers L. — Chem. Rev., 1955, v. 55, p. 301.
3. Straus F., Weber H. J. — Lib. Ann., 1952, B 493, S 101; Chem. Abstr., 1932, v. 27, № 1, p. 79.
4. Chappell C. H. — Iowa State Coll. J. Sci., 1936, v. 11, p. 45, Chem. Abstr., 1937, v. 31, p. 1361⁵.
5. Л. Ш. Айриян, Г. Б. Багдасарян, М. Г. Инджикян — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 9, с. 725.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 376—379 (1988 г.)

УДК 547.233.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-ФЕНИЛ-2-АЗА-1,3-БУТАДИЕНА С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

Л. Л. НИКОГОСЯН, К. А. НЕРСЕСЯН, Т. Я. САТИНА,
Г. А. ПАНОСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

АФ ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

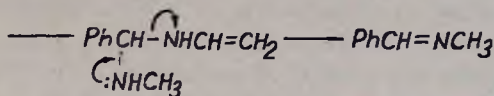
Поступило 3 VIII 1986

Ранее нами было установлено, что 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиен (I) легко реагирует с метиловым спиртом с образованием продукта присоединения по винильной группе [1].

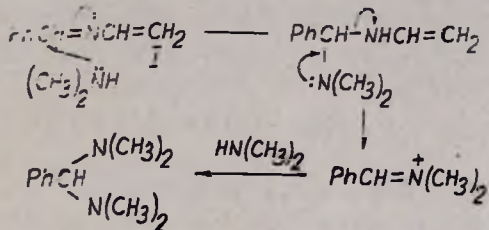
В настоящей работе исследовано взаимодействие соединения I с азотсодержащими нуклеофилами: метил-, диметил-, диэтиламинами, пиперидином, морфолином, гидразингидратом и фенилгидразином.

Проведенные исследования показали, что ход взаимодействия в сильной степени зависит от природы нуклеофила.

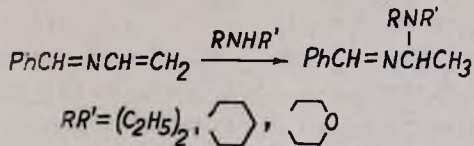
Так, реакция соединения I с метиламином привела в результате ионного обмена к метилимину бензальдегида с выходом 71%.



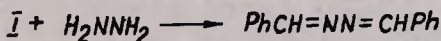
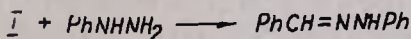
За счет того же реакционного центра реагирует диметиламин, приводя к образованию бензилиден-бис-диметиламина.



Иминная двойная связь не принимала участия в реакции.



Полученные почти с количественными выходами вещества весьма неустойчивы, при перегонке в вакууме большей частью осмоляются, попытка перевести их в соответствующие четвертичные соли также привела к продуктам осмоления.



Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer 12B», рабочая частота 60 МГц, с внутренним стандартом ТМС.

Взаимодействие 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена с метиламином. В раствор 2,5 г (0,019 моля) соединения I в 10 мл абс. петролейного эфира в течение 4 ч пропускают ток сухого метиламина, затем растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,6 г (71%) метиламина бензальдегида, т. кип. $40^{\circ}/4$ мм, n_D^{20} 1,5500 [2]. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 3,0 с (3H, NCH_3), 7,19—7,7 м (5H, C_6H_5), 8,12 с (1H, $N=CH$).

Взаимодействие 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена с диметиламино. В раствор 2 г (0,015 моля) соединения I в 10 мл абс. петролейного эфира в течение 4 ч пропускают ток сухого диметиламина. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,8 г (68%) бензилиден-бис-диметиламина, т. кип. $64^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,5072 [3]. Спектр ПМР: (CCl_4), δ , м. д.: 2,0 с (12H, NCH_3), 3,25 с (1H, CH), 7,15 ш. с. (5H, C_6H_5).

Взаимодействие 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена с диэтиламино. Смесь 1,7 г (0,013 моля) соединения I и 1,24 г (0,017 моля) диэтиламина нагревают при $55-60^{\circ}$ 2 ч. После отгонки получают 2,88 г 1-фенил-3-диэтиламино-2-аза-1-бутена, n_D^{20} 1,5340. Анализ сырого продукта, найдено %: C 77,37; H 9,02; N 13,26. $C_{13}H_{20}N_2$. Вычислено %: C 76,47; H 9,80; N 13,72. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,91 т (4H, NCH_2), 1,2 д (3H, CH_3), 2,45 кв (6H, NCH_2CH_3), 4,0 кв (1H, CH), 7,1—7,9 м (5H, C_6H_5), 8,1 с (1H, $CH=N$). При попытке перегнать вещество почти полностью осмоляется.

Взаимодействие 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена с морфолином. Смесь 2 г (0,015 моля) соединения I и 1,3 г (0,015 моля) морфолина нагревают при 40° 2 ч. Получают 3,2 г 1-фенил-3-морфолил-2-аза-1-бутена, n_D^{20} 1,5431. Анализ сырого продукта, найдено %: C 72,53; H 8,61; N 13,84. $C_{13}H_{18}N_2O$. Вычислено %: C 71,56; H 8,27; N 12,84. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 1,24 д (3H, CH_3), 2,23—2,81 м (4H, NCH_2), 3,15—3,87 м (5H, OCH_2 , CH), 7,08—7,75 м (5H, C_6H_5), 8,11 с (1H, $CH=N$). При попытке перегнать вещество почти полностью осмоляется.

Взаимодействие 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена с пиперидином. Смесь 2 г (0,015 моля) соединения I и 1,27 г (0,015 моля) пиперидина нагревают при $50-60^{\circ}$ 2 ч. Получают 2,24 г 1-фенил-3-пиперидил-2-аза-1-бутена, n_D^{20} 1,5530. Анализ сырого продукта, найдено %: C 78,69; H 9,65; N 13,91. $C_{11}H_{20}N_2$. Вычислено %: C 77,77; H 9,25; N 12,96. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 1,20 д (3H, CH_3), 1,27—1,65 м (4H, NCH_2), 2,35—2,75 м (6H, CH_2), 3,85 кв (1H, CH), 7,15—7,85 м (5H, C_6H_5), 8,15 с (1H, $CH=N$). При попытке перегнать вещество почти полностью осмоляется.

Взаимодействие 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена с фенилгидразином. К 5 г (0,038 моля) соединения I прибавляют по каплям 4,1 г (0,038 мо-

ля) фенилгидразина. Выпадают желтые кристаллы бензальфенилгидразина, 6,9 г (95%), т. пл. 156° [4]. Смешанная точка плавления с заведомо известным образом не дает депрессии.

Взаимодействие 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена с гидразингидратом. К 1,3 г (0,01 моля) соединения I прибавляют 1 г (0,014 моля) гидразингидрата. Через 3—4 ч выпадают желтые кристаллы бензальазина, 2 г (почти колич.), т. пл. 93°. Смешанная точка плавления с заведомо известным образом не дает депрессии температуры плавления [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Пикогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Сатина Т. Я., Паносян Г. А., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 599.
2. *Answers K. V., Oltens B.* — Ber., 192', Bds. 57, № 2, S. 4 6.
3. *Lieberman S. V.* — J. Am. Chem. Soc., 19 5, v. 77, № 5, p. 1114.
4. Справочник химика—Л.-М., Химия, 1964, т. 2, с. 470.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 379—381 (1988 г.)

УДК 678.763.2 : 620 193.418.001.5

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

И. М. ПИРОЕВА, В. А. МРДОЯН, Ю. К. КАБАЛЯН и С. М. АЙРАПЕТЯН

Ереванский филиал ВНИИ КП

Поступило 16 III 1987

Применение в кабельной промышленности сшитого полиэтилена (ПЭ) в качестве электроизоляционного материала позволяет значительно повысить рабочую температуру кабелей. Сшивание ПЭ осуществляется с использованием перекисей, в частности, перекиси кумола, или облучением быстрыми электронами. В обоих случаях процесс сводится к отрыву атома водорода от полимерной цепи и рекомбинации макрорадикалов [1—5]. При этом частично образующиеся низкомолекулярные соединения—ацетон и метилфенилкетон—в случае сшивания перекисью кумола, и водород—при облучении электронами могут вызвать порообразование. Поэтому в обоих случаях во избежание порообразования процесс сшивания осуществляют под давлением.

Структурирование ПЭ можно проводить без избыточного давления при использовании разработанной в Ереванском филиале ВНИИ КП полиэтиленовой композиции, содержащей триаллилцианурат (ТАЦ).

Механизм структурирования ПЭ свободно-радикальный. Предполагается, что первичные и полимерные радикалы инициируют полимеризацию ТАЦ. ТАЦ, будучи трехфункциональным полимером, прививаясь на макромолекулы ПЭ, приводит к эффективному структурированию как путем дальнейшей полимеризации, так и рекомбинационного обрыва. В результате удастся уменьшить количество перекиси и,