

смыли смесью $\text{CHCl}_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (10 : 1). Получили 0,51 г (56,9%) IV с т. пл. 124—125° (из смеси спирт—эфир), R_f 0,40 ($\text{CHCl}_3\text{--MeOH}$, 3 : 1). Масс-спектр, m/z (%) : 472 (0,5; M^+), 444 (1), 197 (15), 155 (100, γ -аминопропил-3-метилдегидропиперидин), 98 (50).

Продукт конденсации дигидросоласоденола с формальдегидом. V. К раствору 1 г (2,4 ммоль) дигидросоласоденола (II) в 30 мл 40% этанола прибавили 0,14 г параформальдегида и 3 ммоль вторичного аммина. Смесью кипятили с обратным холодильником 12 ч. Растворитель отогнали, остаток растворили в 10% растворе серной кислоты, подщелочили содой и экстрагировали хлороформом. Хлороформный раствор сушили сернокислым натрием, хлороформ отогнали и остаток перекристаллизовали из смеси спирт—эфир. Получили 0,5—0,7 г (50—70%) продукта с т. пл. 224—225°, R_f 0,71 ($\text{CHCl}_3\text{--MeOH}$, 7 : 1). Найдено %: N 3,52. $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{NO}_2$. Вычислено %: N 3,27. ПМР спектр (дифференцируемые сигналы), δ , м. д.: 5,39 м. (1H, $\text{C}_6\text{--H}$), 4,66 м. (1H, $\text{C}_{18}\text{--H}$), 4,42 д. и 4,28 д. (по 1H, $\gamma=10$ Гц, $\text{--O--CH}_2\text{--N}$), 3,7—3,3 м (2H).

Моноацетильное производное (получили обычным способом—выдерживанием смеси V, пиридина и уксусного ангидрида)—аморфное вещество; в ПМР спектре есть 3H с. при 2,0 м. д. (CH_3CO).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bolt H. H. — *Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960*. Akad.-Verlag, Berlin, 1961 S. 787.
2. А. Д. Турова — *Лекарственные растения СССР и их применение*. М., Медицина, 1967, с. 396.
3. Суворов Н. Н., Ярославцева З. А., Соколова Л. В., Морозовская Л. М., Овчинникова Ж. Д., Мурашова В. С., Лейбельман Ф. Л., Воробьева М. А. — *Мед. пром. СССР*, 1958, т. 2, с. 7.
4. Романченко Г. И., Горяев М. И., Ирисметов М. П. — *Казах. хим. ж.*, 1972, т. 22, с. 67.
5. Горяев, М. Н., Ирисметов М. П., Романченко Г. Н. — *Казах. хим. ж.*, 1973, т. 23, с. 70.
6. Хатамкулова Г. С., Горяев М. И., Ирисметов М. П. — *Казах. хим. ж.*, 1974, т. 24, с. 71.
7. Толстиков Г. А., Юрьев В. П., Горяев М. И. — *ХПС*, 1967, с. 286.
8. Briggs L. H., Locker R. H. — *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3020.
9. Лазурьевский Г. В., Терентьева И. В., Шамшури А. А. — *Практические работы по химии природных соединений*. М., Высшая школа, 1961, 192 с.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 130—132 (1989 г.)

УДК 541.64+542.944

О ГАЛОИДИРОВАНИИ БУТАДИЕННИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

В. А. ПЕТРОСЯН, С. А. АРУСТАМЯН и С. А. ГРИГОРЯН

ОНИЛКП МЛП Армянской ССР при ПКО им. Ст. Шаумяна, Ереван
Научно-производственное объединение «Полимерклея», Кировакан

Поступило 3 VI 1987

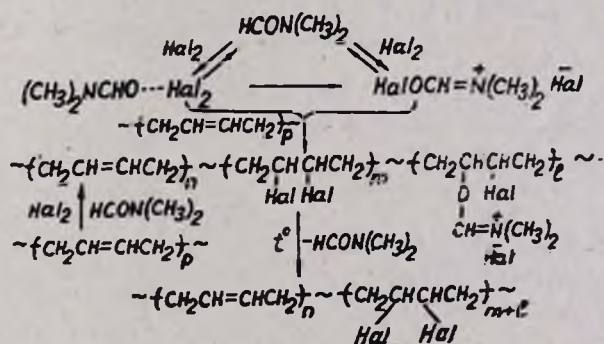
Ранее проведенный сравнительный анализ процесса галогенирования стирола в среде дизамещенных амидов галогеном или его комплек-

сом с амидом показал, что одним из первичных актов является взаимодействие галогена с растворителем с образованием комплексов и в соответствии с этим при использовании готового комплекса выходы продуктов сопряженного галоидирования выше [1].

Настоящее сообщение посвящено анализу процесса галоидирования бутадиеนนитрильных каучуков в диметилформамиде (ДМФА). Галоидирование в 3% растворе каучука в ДМФА при -10° в течение 3,5 ч проводили галогеном, его 25% раствором или раствором комплекса ДМФА·Hal₂—в ДМФА. Описание процесса, получение комплексов и обработка продуктов приведены в [1, 2].

Судя по ИК спектрам, продукты галоидирования разными приемами идентичны по качественному составу, однако значительно отличаются по содержанию звеньев с иммониевыми группами. Это подтверждается данными таблицы, в которой приведены среднеарифметические значения количеств модифицированных бутадиеновых звеньев (n, m, l), полученные с использованием результатов элементного анализа (углерод, галоген) и изменения массы продуктов при модификации [2]. Как видно, существует четкая зависимость образования иммониевых групп от концентрации комплекса ДМФА·Hal₂ в реакционной смеси, что, как и следовало ожидать, согласно существующему равновесию $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 + \text{Hal}_2 \rightleftharpoons [\text{HCON}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{Hal}_2$, уменьшается в ряду: раствор комплекса ДМФА·Hal₂, раствор галогена в ДМФА, галоген. Ранее было показано, что повышение температуры галоидирования приводит к уменьшению содержания иммониевых групп в бутадиеนนитрильных каучуках [2], что является следствием смещения вышеприведенного равновесия в сторону разложения комплекса ДМФА·Hal₂ [3].

Совпадение закономерностей галоидирования стирола и бутадиеนนитрильных каучуков в амидных растворах позволяет считать, что механизмы галоидирования олефинов и ненасыщенных полимеров аналогичны.



где $P=n+m+l=73,3$ (для СКН-26) или 60 (для СКН-40) и показывает количество бутадиеновых звеньев в сегменте исходного сополимера, состоящего из 100 звеньев. В схеме пропущены элементарные звенья акрилонитрила, не участвующие в реакции.

Характеристики галоидированных бутадиеннитрильных каучуков

Марка исходного каучука	Галоидирующий агент	Привес продуктов, %	Потеря массы продуктов после обжига, %	Содержание элементов в продуктах, %		Содержание модифицированных бутадиеновых звеньев, в продуктах, мол. %		
				углерод	галоген	n	m	l
СКН-40	Cl_2	112,98	20,72	47,82	32,80	7,64	20,32	32,04
	$\text{ClOCH}=\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}^-$	124,77	25,23	48,18	31,57	8,49	10,22	41,29
	Br_2	173,51	10,62	34,35	53,50	10,50	28,54	20,95
	25% Br_2^* в ДМФА	181,92	13,06	35,12	51,09	11,36	20,78	27,86
	$\text{BrOCH}=\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_2\text{Br}^-$	184,24	14,67	35,56	50,03	12,05	16,65	31,30
СКН-26	Cl_2	137,36	22,48	46,07	35,40	9,42	24,09	39,79
	$\text{ClOCH}=\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}^-$	149,65	26,72	46,70	32,92	10,77	13,08	49,45
	Br_2	217,63	10,59	31,24	58,41	11,28	37,86	24,16
	25% Br_2^* в ДМФА	226,02	13,27	32,02	56,13	11,85	29,66	31,79
	$\text{BrOCH}=\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_2\text{Br}^-$	228,71	14,84	32,88	54,35	13,12	23,89	36,29

* Данные взяты из [2].

Таким образом, выделением комплексов ДМФА·Hal₂ и изучением их взаимодействия с нитрильными каучуками уточнена схема галоидирования полимеров с неопределенными связями в среде апротонного растворителя амидного типа—диметилформамида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петросян В. А., Мирзаханян С. Г., Мкрян Г. Г., Арустамян С. А., Мартиросян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 2, с. 120.
2. Петросян В. А., Григорян С. А., Мушегян А. В., Маркарян Ш. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 357.
3. Петросян В. А., Саркисян Э. С., Горбулева Е. А., Абрамян Л. А., Акопян Г. В. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 527.