

BROMINATION OF STYRENE-BUTADIENE RUBBERS IN THE PRESENCE OF DIMETHYLFORMAMIDE

V. A. PETROSSIAN and S. G. MIRZAKHANIAN

It has been established that by styrene-butadiene rubber bromination in chloroprene medium in the presence of dimethylformamide and by isolation of products in neutral (diethyl ether) or active (methyl alcohol or its water solution) precipitators the rubber can be modified by introduction of dibromide, bromonium, formoxy and hydroxyl groups.

Molar compositions of modified products have been calculated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Химические реакции полимеров/под ред. Роговой З. А.—М., Мир, 1967, т. 1, с. 138.
2. Петросян В. А., Саркисян Э. С., Горбулева Е. А., Абрамян Л. А., Акопян Г. В.—Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 527.
3. Петросян В. А., Мирзаханян С. Г., Мкрян Г. Г., Арустамян С. А., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1988, т. 42, № 2, с. 120.
4. Петросян В. А., Григорян С. А., Мушегян А. В., Маркарян Ш. А.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 357.
5. Петросян В. А., Арустамян С. А., Григорян С. А.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 2, с. 130.
6. Петросян В. А., Григорян С. А.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 432.
7. Петросян В. А., Григорян С. А.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 437.
8. Лабораторная техника органической химии. М., Мир, 1966, с. 592.
9. Хаслаш Дж., Вилхис Г. А.—Идентификация и анализ полимеров. М., Химия, 1971, с. 174.
10. Донцов А. А., Лозовик Р. Я., Новицкая С. П.—Хлорированные полимеры. М., Химия, 1979, с. 18.
11. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А.—Химия эластомеров. М., Химия, 1981, с. 167.

Армянский химический журнал, т. 42, № 8, стр. 527—529 (1989 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.659.642

СИНТЕЗ 3-ЭТОКСИКАРБОНИЛ(ЦИАН)-4-АМИНО-1,2-ДИГИДРО-СПИРО(НАФТАЛИН-2,1'-ЦИКЛОГЕКСАНОВ)

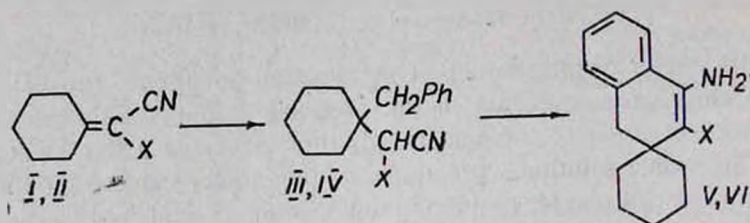
Р. А. КУРОЯН, А. И. МАРКОСЯН, А. Ш. ОГАНИСЯН и М. Г. ОГАНИСЯН

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

Поступило 20 VII 1988

Нами установлено, что продукты, полученные взаимодействием циклогексиденциануксусного эфира (I) и циклогексиденмалондинитрила (II) с бензилмагнийхлоридом (протекающие исключительно по этиленовой непредельной связи) при обработке конц. серной

кислотой превращаются в соединения V, VI, в которых спиро-сочленены дигидронафталиновый и циклогексановый циклы.



I, III, V. $X = \text{COOC}_2\text{H}_5$; II, IV, VI— $X = \text{CN}$.

Анализ ПМР и ИК спектров подтверждает строение соединений III—VI.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Vagian T-60» с внутренним стандартом ТМС. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303. ТСХ выполнена на пластинках «Silufol UV-254», проявитель—пары йода.

1-Бензил-1-(1'-цианэтоксикарбонилметил)циклогексан (III). К эфирному раствору бензилмагнийхлорида, полученному из 14,4 г (0,6 моля) магниевых стружек и 76 г (0,6 моля) бензилхлорида в 300 мл сухого эфира при перемешивании прибавляют по каплям раствор 75,3 г (0,39 моля) этилового эфира циклогексиденциануксусной кислоты в 150 мл эфира, поддерживая температуру реакционной смеси 30—35°. По окончании прибавления перемешивают при этой температуре 5 ч, охлаждают ледяной водой и прибавляют по каплям 180 мл 20% раствора серной кислоты при 10—15°. Перемешивают при комнатной температуре до полного разложения комплекса. Органический слой отделяют, промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 99,4 г (89%) цианоэфира III, т. кип. 183—185°/3 мм, n_D^{20} 1,5280, вязкая масса. Найдено %: С 76,23; Н 8,65; N 4,60. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено %: С 75,76; Н 8,12; N 4,91. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1750 (C=O). 2260 (C≡N). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м. д.: 7,16 с (5H, C_6H_5), 4,10 кв (2H, COOCH_2 , $J=7$ Гц), 3,46 с (1H, CH), 2,80 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 1,26—1,73 м [10H, $(\text{CH}_2)_5$], 1,03 т (3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $J=7$ Гц).

1-Бензил-1-дицианометилциклогексан (IV). Аналогично из 14,4 г (0,6 моля) магния, 76 г (0,6 моля) бензилхлорида и 58,4 г (0,4 моля) циклогексиденмалоподинитрила получают 90 г (94%) динитрила IV, т. кип. 203—205°/5 мм, после перегонки кристаллизуется, т. пл. 67° (нонан), R_f 0,56 (гексан-этилацетат, 3:1). Найдено, %, С 80,66; Н 6,91; N 12,04. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 80,63; Н 7,31; N 11,73. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1580, 1600 (C=C аром), 2265 (C≡N). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м. д.: 7,0—7,40 м (5H, C_6H_5), 3,36 с (1H, CH), 2,83 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 1,26—1,80 м [10H, $(\text{CH}_2)_5$],

3-Этоксикарбонил-4-амино-1,2-дигидроспиро(нафталин-2,1'-циклогексан) (V). В 250 мл реакционную колбу помещают 60 г (0,21 моля) цианоэфира III. При перемешивании и охлаждении ледяной водой прибавляют по каплям 120 мл конц. серной кислоты, поддерживая температуру реакционной смеси 0—7°. Смесь перемешивают в этих условиях 4 ч и оставляют на ночь, после чего при перемешивании выливают на лед. Водный слой декантируют, остаток промывают водой и нейтрализуют 20% раствором аммиака при охлаждении. Выделившийся аминоэфир экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывают из смеси изопропиловый спирт-вода (2:1). Получают 35 г (58%) аминоэфира V, т. пл. 95—97°, R_f 0,66 (этилацетат-гексан, 1:3). Найдено, %: C 76,47; H 7,86; N 4,60. M^+ 285. $C_{18}H_{23}NO_2$. Вычислено, %: C 75,76; H 8,12; N 4,91. M^+ 285. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (C=O), 3340, 3460 (NH_2). Спектр ПМР ($CDCl_3$), δ , м. д.: 7.0—7.43 (4H, C_6H_4), 5,95 м (2H, NH_2), 4,23 кв (2H, $COOCH_2$, $J=7$ Гц), 2,83 с (2H, $1-CH_2$), 1.06—2,40 м [$13H$, $(CH_2)_5$, $COOCH_2CH_3$].

3-Циан-4-амино-1,2-дигидроспиро(нафталин-2,1'-циклогексан) (VI). К 10 мл конц. серной кислоты при перемешивании прибавляют по порциям 5 г (0,021 моля) динитрила IV при 20—25°. При этой температуре перемешивают 2 ч, затем выливают на лед, осадок фильтруют и при перемешивании нейтрализуют 20% раствором аммиака. Выделившийся аминонитрил экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывают из смеси этанол-вода (2:1). Получают 3,7 г (74%) аминонитрила VI, т. пл. 122—124°, R_f 0,70 (хлороформ-гексан-этилацетат, 1:1:1). Найдено, %: C 81,03; H 7,26; N 12,16. M^+ 238. $C_{18}H_{18}N_2$. Вычислено, %: C 80,63; H 7,31; N 1,73. M^+ 238. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2180 ($C\equiv N$), 3380, 3470 (NH_2). Спектр ПМР ($CDCl_3$), δ , м. д.: 7,13—7,53 м (4H, C_6H_4), 4,70 м (2H, NH_2), 2,83 с (2H, $1-CH_2$), 1,20—1,83 м [$10H$, $(CH_2)_5$].