

# THE INFLUENCE OF SUBSTITUENT ON THE REACTION OF CYCLIZATION OF 2-SUBSTITUTED 5-ALLYL-6-HYDROXY-4-METHYLPYRIMIDINES

A. S. GAPOYAN, S. A. NERSESSIAN, V. E. KHACHATRIAN,  
L. V. KHAZHAKIAN and R. G. MELIK-OHANJANIAN

For studing the influence of substituent on the reaction of cyclization of 2-substituted 5-allyl-6-hydroxy-4-methylpyrimidines the IR-spectra of these compounds has been investigated and dependence between tautomerism and their ability to cyclization has been discovered.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С., Манукян Ж. С., Папоян С. А. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 12, с. 1020.
2. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С. — ХГС, 1982, № 1, с. 118.
3. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С. — ХГС, 1982, № 12, с. 1686.
4. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С. — ХГС, 1985, № 5, с. 678.
5. Гапоян А. С., Мирзоян В. С., Хачатрян В. Э., Мелик-Оганджян Р. Г. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 339.
6. Elquero J., Marzin S., Katritzky A. R., Linda P. — The Tautomerism of Heterocycles, Advances in Heterocyclic Chemistry, Supplement 1, Acad. Press, New-York, 1976.
7. Inoue J., Furutachi H., Nakanishi K. — J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 175.
8. Сморгонь Н. А., Ивин Б. А. — ХГС, 1975, № 1, с. 98.
9. Angell C. L. — J. Chem. Soc., 1961, p. 504.
10. Stanovnik R., Tisler A. — Arzneim-Forsch., 1964, v. 14, p. 1004.
11. Helene C., Douzon P. — Compt. rend., 1964, v. 259, p. 4387, 4853.

Армянский химический журнал, т. 43, № 2, стр. 116—123 (1990 г.)

УДК 547.413+542.944.1

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ 1-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕНА В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Г. С. ГРИГОРЯН, Н. Г. МАРТИРОСЯН, А. М. МКРТЧЯН, Г. Г. МКРЯН,  
С. К. АКОПЯН и А. Ц. МАЛХАСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 1 III 1989

При низкотемпературном ( $-60 \div +10^\circ$ ) хлорировании 1-хлор-1,3-бутадиена в полярных растворителях (ДМФА, ТГФ, диоксан, вода, перекись водорода) образуются продукты аддитивного и сопряженного хлорирования. Понижение температуры в изученном интервале приводит к возрастанию содержания продуктов сопряженного хлорирования.

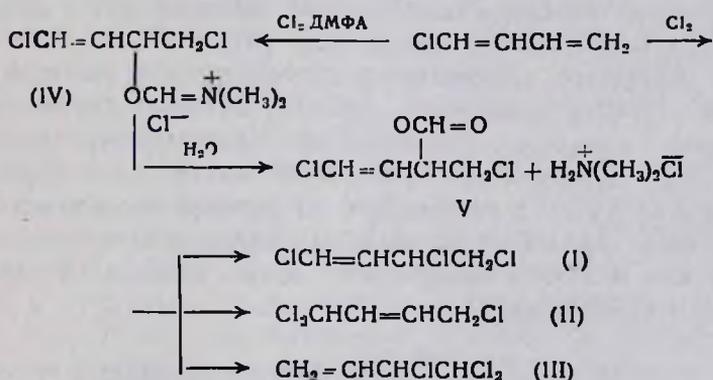
Табл. 2, библиограф. ссылок 8.

1-Хлор-1,3-бутадиен ( $\alpha$ -хлоропрен) является многотоннажным побочным продуктом в производстве 2-хлор-1,3-бутадиена ( $\beta$ -хлоропре-

на). До настоящего времени неоднократно предпринимались попытки найти пути его рационального использования [1, 2], однако развить эти работы не удалось. В частности, при низкотемпературном хлорировании  $\alpha$ -хлоропрена не обеспечивается селективное получение индивидуальных веществ, т. к. образуется смесь продуктов аддитивного (в 1,2-, 1,4- и 3,4-положения) и заместительного хлорирования [3].

С другой стороны, известно [4], что хлорирование сопряженных диенов (1,3-бутадиен, изопрен,  $\beta$ -хлоропрен, 2,3-дихлор-1,3-бутадиен) протекает более селективно в полярных растворителях (ДМФА,  $\text{CCl}_4$  + ДМФА и др.), с образованием, главным образом, продуктов сопряженного хлорирования, которые могут найти широкое применение в органическом синтезе. Поэтому в связи с необходимостью поиска рациональных путей использования  $\alpha$ -хлоропрена становится актуальным изучение реакции его хлорирования в полярных растворителях.

Хлорирование  $\alpha$ -хлоропрена изучали в температурном интервале от  $-60$  до  $+10^\circ$ . В качестве растворителя и хлорирующего агента использовали ДМФА, комплекс ДМФА— $\text{Cl}_2$ , а также системы диоксан— $\text{Cl}_2$ — $\text{H}_2\text{O}_2$ , диоксан— $\text{Cl}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ , ТГФ— $\text{Cl}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  [5]. Установлено, что хлорирование  $\alpha$ -хлоропрена в среде ДМФА протекает с образованием 1,3,4-трихлор-1-бутенов (*цис*- и *транс*-1), 1,1,4-трихлор-2-бутенов (*цис*- и *транс*-11), 3,4,4-трихлор-1-бутена (III) и нестабильного продукта сопряженного хлорирования, по-видимому, хлористого *N,N*-диметил-3-(1,4-дихлор-1-бутеноксиметилен) иммония (IV). О строении продукта IV (*цис*- и *транс*-изомеры) судили по продуктам его гидролиза *in situ*, в результате чего получены *цис*- и *транс*-изомеры 1,4-дихлор-2-формокси-3-бутена (V).



Соотношение продуктов реакции зависит от температуры; понижение ее в интервале  $0 \div -45^\circ$  приводит к возрастанию выхода продукта сопряженного присоединения (табл. 1).

Максимальный выход продукта у (68,2%) достигается при проведении хлорирования комплексом ДМФА— $\text{Cl}_2$  при  $-40 \div -45^\circ$ , т. е. при использовании предварительно приготовленного раствора хлора в ДМФА.

Следует отметить, что при хлорировании  $\alpha$ -хлоропрена в ДМФА, в отличие от реакции в неполярных условиях [3], выходы продуктов

как заместительного, так и глубокого хлорирования резко снижаются. По-видимому, из-за комплексообразования с ДМФА снижается реакционная способность молекулярного хлора и происходит торможение направления реакций по молекулярному и радикальному механизмам.

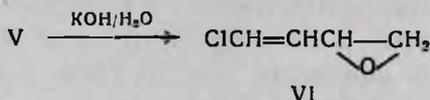
Таблица I

Хлорирование  $\alpha$ -хлоропрена в ДМФА  
(мольное отношение  $\alpha$ -хлоропрен :  $\text{Cl}_2$  : ДМФА = 1 : 1 : 4)

№ опыта	Температура, °C	Выход V, мол. %	Выходы трихлорбутенов, мол. %				
			цис-I	транс-I	цис-II	транс-II	III
1	-5 ÷ 0	36,0	10,7	28,1	3,8	14,4	1,2
2	-15 ÷ -10	40,5	11,5	15,3	7,1	12,2	2,9
3	-30 ÷ -25	45,4	14,0	16,7	6,4	5,0	2,1
4	-44 ÷ +40	48,4	13,0	13,9	6,0	4,1	1,7
5 <sup>1</sup>	-45 ÷ -40	68,2	7,5	7,8	2,5	1,3	1,9

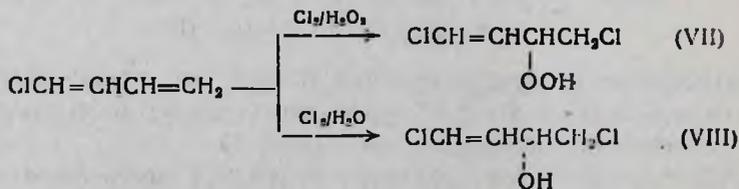
<sup>1</sup> Охлажденный до -5° раствор хлора в ДМФА прикапывали к смеси ДМФА и  $\alpha$ -хлоропрена (-50°).

Из выделенного в индивидуальном виде продукта V действием водного раствора KOH при температуре 48—50° получен 1-хлор-3,4-эпокси-1-бутен (VI) (выход 78%).



Полученное эпокси соединение (VI) представляет определенный интерес как ингредиент полимеризации [6].

При проведении хлорирования  $\alpha$ -хлоропрена в растворе 1,4-диоксана или в ТГФ в присутствии перекиси водорода [5] селективность образования продукта сопряженного хлорирования выше, чем в ДМФА. При температурах +10 ÷ -10° выход 1,4-дихлор-3-гидроперокси-1-бутена (VII) в зависимости от условий эксперимента составляет 64—84%. Аналогичным образом хлорирование  $\alpha$ -хлоропрена в диоксане или в ТГФ в присутствии воды приводит к образованию 1,4-дихлор-1-бутен-3-ола.



С понижением температуры реакции выходы продуктов сопряженного хлорирования VII и VIII возрастают (табл. 2).

Следует отметить, что увеличение скорости подачи хлора при прочих одинаковых условиях приводит к снижению выхода продукта

сопряженной реакции VII (оп. 4, табл. 2). При изменении методики эксперимента (оп. 5, табл. 2), т. е. при добавлении охлажденного  $\alpha$ -хлоропрена к раствору хлора и перекиси водорода в ТГФ при  $-50 \div -60^\circ$ , также наблюдается снижение выхода пероксида VII, что обусловлено, по-видимому, разложением  $H_2O_2$  под действием хлора.

Соотношение выходов трихлорбутенов I—III в этой серии опытов остается примерно таким же, как и при проведении реакции в ДМФА (табл. 1 и 2).

Таблица 2

Хлорирование  $\alpha$ -хлоропрена в диоксане и тетрагидрофуране  
(отношение  $\alpha$ -хлоропрен :  $Cl_2$  :  $H_2O_2$  ( $H_2O$ ) = 1 : 1 : 3, 0,1 моля, хлора  
пропускали за 3 ч)

№№ опыта	Терминатор сопряженного хлорирования	Растворитель	Температура, $^\circ C$	Выходы продуктов сопряженного присоединения, мол. %		Выходы трихлорбутенов, мол. %		
				VII	VIII	I	II	III
1	$H_2O_2$	диоксан	$+5 \div +10$	64	4	13	9	2
2	$H_2O_2$	диоксан	$-5 \div 0$	82	2	6	4	1
3	.	.	$-10 \div -15$	84	2	4	3	0,4
4 <sup>1</sup>	.	.	$-5 \div 0$	72	4	11	9	0,5
5 <sup>2</sup>	.	ТГФ	$-50 \div -60$	53	22	5	4	0,5
6	$H_2O$	диоксан	$-5 \div 0$	—	51	23	19	3
7	.	ТГФ	$-45 \div -60$	—	89	4	3	0,1

<sup>1</sup> 0,1 моля хлора пропускали за 1 ч.

<sup>2</sup>  $\alpha$ -хлоропрен прикапывали к раствору  $Cl_2$  и  $H_2O_2$  в диоксане.

Так как выделение гидропероксида VII, свободного от примесей, не удается из-за его нестабильности, мы попытались идентифицировать его в виде соответствующего хлорспирта. Оказалось, что, действительно, продукт восстановления гидропероксида VII тиосульфатом натрия идентичен хлорспирту VIII.

Обращает на себя внимание тот факт, что при хлорировании  $\alpha$ -хлоропрена в водном диоксане (табл. 2, оп. 6) вероятные продукты сопряженного 1,4-(4-хлоркротоновый альдегид) и 1,2-присоединения (4,4-дихлор-1-бутен-3-ол) не образуются. Эти вещества не обнаруживаются и в продуктах восстановления смеси гидропероксида VII и трихлорбутенов I—III, полученной в оп. 3 (табл. 2), так же, как и в продуктах гидролиза смеси соединений I—IV, выделенной из оп. 4 (табл. 1). Торможение сопряженного 1,4-присоединения к  $\alpha$ -хлоропрену, очевидно, связано с затруднениями, создаваемыми атомом хлора у атома  $C_1$  в молекуле интермедиата. Подобная региоселективность отличается от наблюдаемой в случае присоединения молекулярного хлора по неполярным механизмам (образуется смесь трихлорбутенов I—III и др. хлорпроизводных [4]) и при сопряженном хлорировании бутадиена, изопрена,  $\beta$ -хлоропрена и 2,3-дихлор-1,3-бутадиена [5]. В этих работах происходит образование продуктов 1,2-, 3,4- и 1,4-сопряженного присоединения хлора и ДМФА.

Отсутствие продуктов 1,2-сопряженного присоединения хлора и ДМФА ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) к  $\alpha$ -хлоропрену также может быть связано со снижением реакционной способности молекулярного хлора в полярных средах. Для проверки этого предположения соединения V и смесь трихлорбутенов I—III были обработаны хлором в условиях, приведенных в оп. 4, табл. 1. Более глубокое хлорирование в этих условиях не происходит.

Таким образом, основным направлением низкотемпературного хлорирования  $\alpha$ -хлоропрена в полярных растворителях является сопряженное присоединение хлора. Высокая региоселективность сопряженного хлорирования  $\alpha$ -хлоропрена позволяет использовать этот метод для синтеза разнообразных хлор- и кислородсодержащих соединений на основе побочного продукта производства хлоропрена.

### Экспериментальная часть

Чистота исходных и полученных соединений проверена по ГЖХ на приборе «ЛХМ-8» с ДИП, стальные колонки  $3000 \times 3$  мм, жидкая фаза 10% апиэзон L на хромосорбе W, скорость газа-носителя (гелий) 15 мл/мин, температура  $50\text{--}220^\circ$  с программированием  $12^\circ/\text{мин}$ , ИК спектры продуктов VII и VIII получены на приборе «UR-20».

ПМР спектры сняты на приборе «Varian T-60», внутренний стандарт—ТМС. Масс-спектры снимали на хромато-масс-спектрометре «Hewlett—Packard 5980».

*Хлорирование  $\alpha$ -хлоропрена и ДМФА.* В раствор 35,4 г (0,4 моля)  $\alpha$ -хлоропрена и 116 г (1,6 моля) ДМФА при  $-45 \div -40^\circ$  пропускали 28,4 г (0,4 моля) сухого хлора со скоростью 12—12,5 л/ч. Реакционную смесь перемешивали еще 30 мин и обрабатывали охлажденным до  $-15^\circ$  сухим эфиром до полного осаждения иммониевой соли IV. Эфирный слой отделяли, промывали водой, сушили  $\text{CaCl}_2$ , отгоняли эфир и исходный  $\alpha$ -хлоропрен ( $62\text{--}65^\circ/680$  мм рт ст). После перегонки под вакуумом получили 28,6 г (38,7%) смеси хлоридов: *цис*-I, *транс*-I, *цис*-II *транс*-II и III, кипящей в интервале  $49\text{--}67^\circ/9$  мм рт ст, в процентном соотношении 33,5:36:16,5:10,5:4,5, соответственно (по ГЖХ).

Трихлориды *цис*-, *транс*-I, *цис*-, *транс*-II и III идентифицировали методом ГЖХ, сравнением с эталонными образцами, полученными по работе [3].

Смесь соли IV обрабатывали холодным ДМФА (150—200 мл), содержащим 15—20 мл воды, доводили температуру смеси до комнатной, затем смесь сливали в воду и образовавшийся органический слой отделяли. Водный слой экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой и сушили  $\text{CaCl}_2$ . Отогнали эфир и перегоняли под вакуумом. Получили 37,7 г (48,4%) смеси *цис*- и *транс*-V в соотношении 9:11, кипящей при  $81\text{--}88^\circ/9$  мм рт ст. В ПМР спектре смеси имеются сигналы,  $\delta$ , м. д.: 3,5—3,6 д ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 5—5,1 м ( $-\text{C}=\text{CH}$ ); 6,2 д ( $=\text{CHCl}$ ); 7,8 д ( $-\text{CH}=\text{O}$ ). На хроматограмме соединение V выявляется в виде двух близко расположенных пиков. Хромато-масс-спектрометрически установлена идентичность масс-спек-

тров *цис*- и *транс*-изомеров V.  $M^+$  168, 170, 172;  $[M-OCHO]^+$  123, 125, 127;  $[M-Cl]^+$  133, 135;  $[M-CH_2Cl]^+$  119, 121;  $[ClCH=CH]^+$  61.

Дробной перегонкой в вакууме выделили в индивидуальном виде *транс*-V с т. кип.  $84-86^\circ/9$  мм рт ст,  $n_D^{20}$  1,4820,  $d_4^{20}$  1,3348. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 3,5 д ( $CH_2Cl$ ), 5,6—5,8 м ( $-CH-$ ); 6,2 с ( $=CHCl$ ); 5,2—5,6 м ( $=CH-$ ); 7,8—7,85 с ( $-CH=O$ ). Найдено, %: Cl 41,84. Вычислено, %: Cl 42,0.

*Хлорирование 1-хлор-1,3-бутадиена (I) комплексом ДМФА с хлором*. В 73 г (1 моль) ДМФА при  $-40^\circ$  пропускали 17,7 г (0,25 моля) хлора со скоростью 12—12,5 л/ч. Полученный раствор [7] при помощи охлаждаемой капельной воронки прикапывали при  $-45 \div -40^\circ$  в смесь 22 г (0,25 моля)  $\alpha$ -хлоропрена и 73 г (1 моль) ДМФА. Обработывали аналогично предыдущему. Получили 28,6 г (68,2%) смеси *цис*- и *транс*-V (по ГЖХ в соотношении 8:13).

*Получение 1-хлор-3,4-эпокси-1-бутена (VI)*. В водный раствор едкого кали (16 г КОН в 80 мл  $H_2O$ ) при  $48 \div 50^\circ$  в течение 15 мин прикапывали 36,8 г (0,2 моля) V. Перемешивали еще 20 мин, органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром. Объединенные экстракты сушили  $CaCl_2$ , отгоняли эфир и фракционировали. Выделили 17,8 г (78%) VI с т. кип.  $56-56,5^\circ/60$  мм рт ст,  $n_D^{20}$  1,4692;  $d_4^{20}$  1,1022. Найдено, %: Cl 33,9. Вычислено, %: Cl 33,9. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 2,5 м ( $CH-CH_2$ ); 5,2—5,6 м ( $=CH-$ ); 6,1—6,2 с ( $=CHCl$ ).

*Взаимодействие  $\alpha$ -хлоропрена с хлором и перекисью водорода в диоксане*. В раствор, содержащий 8,9 г (0,1 моля)  $\alpha$ -хлоропрена, 30 мл диоксана и 15 мл 80% водного раствора (0,35 моля)  $H_2O_2$ , при непрерывном перемешивании при  $-5 \div 0^\circ$  в течение 40 мин барботировали 7,1 г (0,1 моля) хлора. К реакционной смеси добавляли 100 мл охлажденной до  $0^\circ$  воды, органический слой отделяли. Водный слой экстрагировали охлажденным ( $-5^\circ$ ) эфиром ( $2 \times 50$  мл), объединенные экстракты промывали 10% раствором соды ( $2 \times 100$  мл), воды ( $2 \times 100$  мл) и сушили над сульфатом магния. После испарения эфира получено 13,6 г остатка, предположительно, гидроперекиси VII, выход которой по иодометрическому титрованию [5, 8] составляет 82%. Аналогично проводили опыты при  $-10$  и  $+10^\circ$ . Найдено, %: C 28,51; H 3,71; Cl 47,05.  $C_4H_6Cl_2O_2$ . Вычислено, %: C 30,77; H 3,84; Cl 45,51. Небольшое отклонение элементного состава образца от расчетного связано с присутствием полихлорированных углеводородов, в основном трихлорбутенов I—III. В ИК спектре гидропероксида имеются поглощения при 3400 (OH), 1640 ( $-C=C$ ), 620—900 (C—Cl), 1440, 2600—2980  $cm^{-1}$  (кислота углеводородного скелета молекулы).

В ПМР спектрах имеются сигналы протонов (в  $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 3,60 м (2H,  $CH_2Cl$ ), 4,18 м (1H,  $>CHO$ ), 4,5 уш.с. (1H, OOH), 5,05 м (1H,  $=CH$ ), 6,23 м (1H,  $=CHCl$ ). В масс-спектре образца (прямой ввод пробы в ионизационную камеру) обнаруживаются молекулярный ион  $M^+$  156, 158 и фрагменты  $(M-OH)^+$  139, 141;  $(M-OOH)^+$  123, 125;  $(ClCH=CH)^+$  61.

*Взаимодействие  $\alpha$ -хлоропрена с хлором и перекисью водорода в ТГФ при  $-55 \div -60^\circ$ , 45 мл раствора 100%  $H_2O_2$  в ТГФ (2:1 объемн.) охлаждали до  $-65^\circ$  и при перемешивании пропускали 7,1 г (0,1 моля) хлора. Полученный раствор при охлаждении ( $-55 \div -60^\circ$ ) по каплям в течение 30 мин приливали в заранее приготовленную смесь 0,1 моля  $\alpha$ -хлоропрена и ТГФ, 1:1. Затем к реакционной смеси добавляли 100 мл охлажденной воды, органический слой отделяли. Водный слой экстрагировали охлажденным эфиром ( $2 \times 50$  мл), объединенные эфирные экстракты промывали 10% раствором соды ( $2 \times 100$  мл) и сушили над сульфатом магния. После испарения эфира получено 9,4 г остатка, содержащего 88% VII, выход 53%.*

*Взаимодействие  $\alpha$ -хлоропрена с хлором и водой в диоксане и ТГФ. Опыт проводили по методике [4], используя вместо  $H_2O_2$  раствор воды в диоксане при  $-5 \div 0^\circ$  или воды в ТГФ при  $-45 \div -50^\circ$ . Выходы продукта VIII от 51 до 89%.*

Дробной перегонкой в вакууме выделили в индивидуальном виде хлорспирт VIII с т. кип.  $73-78/9$  мм рт ст,  $n_D^{20}$  1,4760,  $d_4^{20}$  1,3140. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3400 (ОН), 1640 (C=C), 620-900 (C-Cl). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 3,50 м (2H,  $CH_2Cl$ ); 4,20 м (1H,  $>CHO$ ); 5,05 м (1H, =CH); 6,23 с (1H, =CHCl); 4,2 уш с. (1H, ОН). Масс-спектр,  $m/z$ :  $M^+$  140, 142;  $(M-OH)^+$  123, 125;  $(M-Cl)^+$  105, 107;  $(M-CH_2Cl)^+$  91, 93. Найдено, %: С 34,03; Н 4,12; Cl 49,12. Вычислено, %: С 34,29; Н 4,29; Cl 50,00.

*Восстановление гидропероксида VII. Образец соединения VII весом 0,5 г растворяли в 20 мл водно-спиртового (1:1) 10% раствора  $Na_2S_2O_3$  и оставляли на сутки. После исчезновения перекисной связи (йодометрически) растворитель испаряли, остаток экстрагировали эфиром ( $10 \times 2$ ), эфир испаряли. Получено 0,31 г (66%) продукта, хромато-масс-спектрометрически и по ИК спектру идентичного хлорспирту VIII.*

### 1-ՔԼՈՐ-1,3-ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ԾԱԾՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ԲԵՎԵՌԱՅԻՆ ԼՈՒՏԻՉՆԵՐՈՒՄ

Գ. Ս. ԿՐԻԳՐՅԱՆ, Ն. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ա. Մ. ՄԿՐՏՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԿՐԻԱՆ,  
Ս. Կ. ՆԱԿՈՒՅԱՆ և Ա. Յ. ՄԱԼԿԱՍՅԱՆ

*Բևեռային լուծիչների ներկայությամբ (ԴՄՖԱ, ՏՀՖ, դիօքսան, ջուր, ջրածնի պերօքսիդ) 1-քլոր-1,3-բուտադիենի ցածր ջերմաստիճանային ( $-60 + 10^\circ$ ) քլորացումից առաջանում են ադիտիվ և զուգորդված քլորացման վերջանյութեր: Հետազոտվող միջավայրում ջերմաստիճանի իջեցումը բերում է զուգորդված քլորացման վերջանյութերի պարունակության մեծացման:*

### LOW TEMPERATURE CHLORINATION OF 1-CHLORO-1,3-BUTADIENE IN POLAR SOLVENTS

G. S. GRIGORIAN, N. G. MARTIROSIAN, A. M. MKRTCHIAN, G. G. MKRIAN,  
S. K. NAKOPIAN and A. Ts. MALKHASSIAN

Additive and conjugated chlorination products have been obtained at low temperature ( $-60 + 10^\circ$ ) chlorination of 1-chloro-1,3-butadiene

in polar solvents (DMFA, THF, dioxane, water, hydrogen peroxide). The temperature decrease results in the increase of conjugated chlorination product content.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мартirosян Г. Т., Чухаджян Г. А., Гегелян Ж. Г., Галечян А. А. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 4, с. 343.
2. Shinzo K., Hideo T., Kozshi K., Shinzo Y. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1981, v. 54, № 11, p. 3215.
3. Авагян С. П., Айрапетян Р. Х., Капланян Э. Е., Мкрян Г. М. — ЖОрХ, 1984, т. 20, № 1, с. 60.
4. Акопян С. К., Мартirosян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 5, с. 395; 1978, т. 30, № 9, с. 734; 1979, т. 32, № 11, с. 890; 1980, т. 33, 3, с. 218.
5. Schulz M., Rieche A., Kirsche K. — Chem. Ber., 1957, Bd 1, № 2, S. 370.
6. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердов Ю. В. — Эпоксидные полимеры и композиции. М., Химия, 1982, 232 с.
7. Акопян С. К., Петросян В. А., Миракян С. М., Мартirosян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 1, с. 28.
8. Mair R. D., Graupner A. J. — Anal. Chem., 1964, v. 35, A-1, p. 194.

Армянский химический журнал, т. 43, № 2, стр. 123—128 (1990 г.)

УДК 541.64:539.2

### ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Н. Ж. ЗУРАБЯН, В. М. КОБРЯНСКИЙ, Т. О. НАГАПЕТЯН и А. А. МАТНИШЯН

Научно-производственное объединение «Полимерклея». Кпровакан

Поступило 1 X 1988

Рассмотрены некоторые особенности окисления при комнатной температуре на воздухе пленок полиацетилена, полученных на каталитической системе  $\text{NaBH}_4\text{—Co}(\text{NO}_2)_2$ . Показано, что окисление сопровождается появлением в структуре карбонильных групп, несимметричных двойных связей, гидроксильных и гидроперекисных групп и уменьшением концентрации двойных связей. Обнаружена корреляция между накоплением карбонильных, гидроксильных и гидроперекисных групп и уменьшением концентрации двойных связей. Полученные данные подтверждают существование промежуточной стадии комплексобразования на начальном этапе окисления.

Рис. 4, библиограф. ссылок 9.

Большой интерес к полиацетилену (ПА) обусловлен тем, что он при допировании электронодонорными или электроноакцепторными соединениями увеличивает свою проводимость от  $10^{-9}$  до  $10^{+3}$  ( $\text{ом}\cdot\text{см})^{-1}$  [1, 2]. Изучение характеристик ПА показало, что он может найти применение в качестве материала для источников тока, фотопреобразователей, полупроводниковых устройств, а в будущем—и заменителей цветных металлов.

Одним из наиболее важных недостатков ПА является нестабильность к кислороду воздуха. Исследование закономерностей окисления пленок ПА, полученных на каталитической системе  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , показало, что процесс окисления протекает через стадию