

4-N-(1'-OXY-2',2',2'-TRICHLOROETHYL)AMINE-1,2,4-TRIAZOLE
ԵՎ ՆՐԱ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ և Ա. Մ. ՀԱԿՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քլորալի և 4-ամինա-1, 2, 4,-տրիազոլի փոխազդեցությունը, որի արդյունքում առաջացած 4-N-(2', 2', 2',-տրիքլորէթիլմինա) 1,2,4-տրիազոլի վերականգնումից ստացվել է համապատասխան 2,2,2-տրիքլորէթիլամինածանցյալը: Վերջինս հեշտությամբ փոխազդում է արիլ-իզոցիանատների և տրիազինային շարքի շորորոդային ամոնիումային աղերի հետ:

4-N-(1'-OXY-2',2',2'-TRYCHLOROETHYL)AMINE-1,2,4-TRIAZOLE
SYNTHESIS AND ITS TRANSFORMATION

V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN and A. M. HAKOPIAN

It was studied the chlorale and 4-amine-1,2,4-triazole interaction, on which results 4-N-(2,2-trichlorethylemine(1,2,4-triazole's restoration was received consequently 2,2,2-trichlorethylamine derivative. The last one interacts easily on arylisocyanates and triazine rank's with the fourth ammonium salts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Rughelmer L. — Ber., 1936, v. 39, S. 1653.
2. Dornow A., Thies H. — Ann., 1933, v. 581, s. 224.
3. Hellmann H., Opitz Q. — Chem. Ber., 1956, v. 89, s. 81.
4. Becker Heinz G. O., Boettcher H., Roethling T., Timpe H. J. — C. A., 1966, v. 64, p. 19596gh.
5. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Агаджанян Л. Г. — ХГС, 1977, № 2, с. 262.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 468—473 (1990 г.)

УДК 542.952/954

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ о-ЦИАНБЕНЗАЛЬДЕГИДА СО СТИРОЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 V 1988

Исследована сополимеризация о-цианбензальдегида со стиролом под действием эфира трехфтористого бора. При сополимеризации имеют место реакции циклизации о-цианбензальдегида и замещения концевых альдегидных единиц активного центра молекулами растворителя и сомономера. Циклообразование уменьшает влияющие реакции замещения на состав сополимера, но не приводит к его устранению.

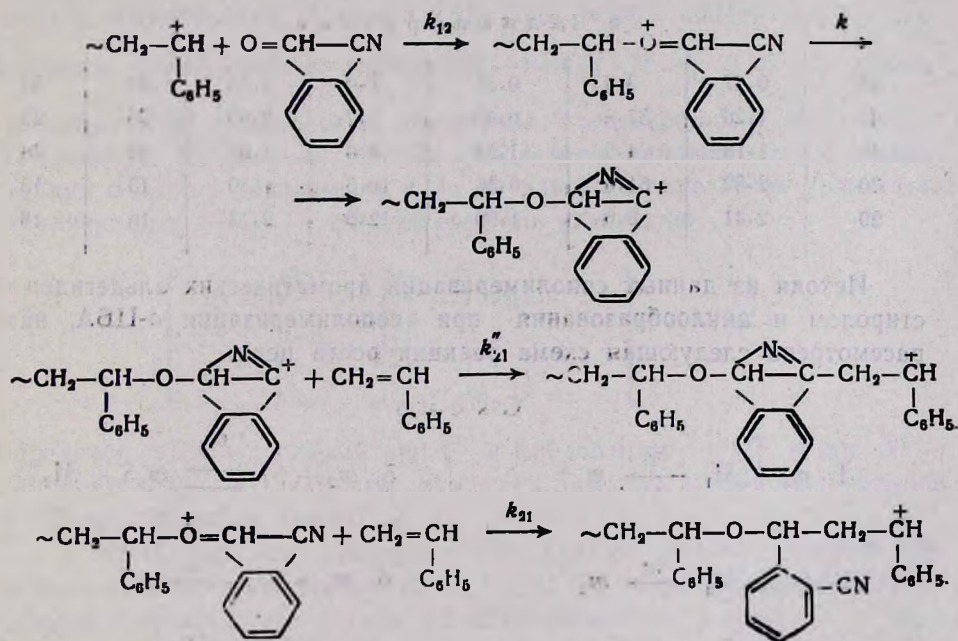
Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

При сополимеризации ароматических альдегидов со стиролом при 50° протекает реакция замещения (обмена) концевых альдегидных единиц активного центра молекулами сомономера, растворителя и

заместителя ароматического альдегида. Найдено, что с повышением температуры вследствие увеличения скорости реакции замещения количество альдегида в сополимере сильно уменьшается [1—3]. Известно также, что ароматические нитрилы практически не сополимеризуются со стиролом в присутствии малых количеств катализатора (1 мол. %) [4].

В данной работе исследована зависимость состава сополимера от температуры и растворителя при сополимеризации *о*-цианбензальдегида (*о*-ЦБА) со стиролом под действием эфира трехфтористого бора (ЭФБ). *о*-ЦБА выбран в качестве мономера с учетом его способности к циклизации. После циклизации замещение концевой *о*-цианбензальдегидной единицы станет маловероятным и на его примере можно будет исследовать влияние одновременного протекания реакций циклизации и замещения на состав сополимера.

В спектре сополимера имеется поглощение C—O-связи при 1070—1080 см^{-1} , очень сильное поглощение C=N-связи при 1687 см^{-1} и очень слабое поглощение C≡N-связи при 2235 см^{-1} . На основании этих данных и имея в виду, что моонитрилы практически не сополимеризуются со стиролом при малых процентах катализатора [4], можно заключить, что *о*-ЦБА сополимеризуется в основном за счет альдегидной группы с частичным циклообразованием.



Характеристические вязкости сополимеров, содержащих 16 и 20 мол. % *о*-ЦБА—0,053 дл/г в ацетоне при 25°.

Поскольку известно, что при сополимеризации бензальдегида и его *о*- и *м*-замещенных производных составы сополимеров очень сильно изменяются в зависимости от температуры [2], нами исследована сополимеризация *о*-ЦБА при 0° в хлороформе и 1,2-дихлорэтано и при 50° в 1,2-дихлорэтано и хлорбензоле под действием ЭФБ. Полу-

ченные при 50° данные приведены в таблице. Из этих данных следует, что содержание *о*-ЦБА в сополимере не превышает 50 мол.%, из чего вытекает, что *о*-ЦБА практически не присоединяется к собственному иону. Наблюдается зависимость состава сополимера от растворителя и температуры.

Таблица

Сополимеризация *о*-ЦБА (M_2) со стиролом при 50° в хлорбензоле и 1,2-дихлорэтано под действием ЭФБ

Мол. % <i>о</i> -ЦБА в смеси мономеров	$\frac{[M_1]}{[M_2]}$	S [M_2]	$[M_1]$ моль/1000 г	% пре- вращения	% N в сопо- лимере	Мол. % <i>о</i> -ЦБА в сополимере	
						экспер.	расчет

в х л о р б е н з о л е

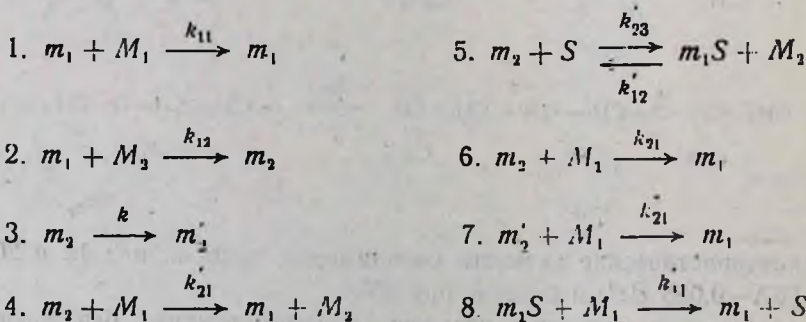
73	0.37	4.0	0.59	9.8	5.10	42	40
50	1.00	32.2	0.28	8.5	3.19	25	28
46	1.20	3.8	1.70	9.5	3.58	29	29
46	1.27	3.8	1.73	10.8	3.89	31	29
29	2.41	57.2	0.40	9.1	2.03	15	17
28	2.60	6.6	2.17	10.6	2.85	22	20

в 1,2-д и х л о р э т а н е

68	0.47	3.4	0.91	7.0	4.75	38	36
45	1.20	37.8	0.30	9.2	2.60	20	22
46	1.18	4.6	1.54	8.0	3.96	32	28
30	2.32	61.0	0.36	10.5	1.80	13	15
29	2.41	8.6	1.90	12.0	2.13	16	18

Исходя из данных сополимеризации ароматических альдегидов со стиролом и циклообразования при сополимеризации *о*-ЦБА, нами рассмотрена следующая схема реакции роста цепи:

С х е м а



где m_1 , m_2 , m_2' , $m_1 S$ — активные центры, M_1 , M_2 , S — мономеры и растворитель, соответственно. В этой схеме принимается, что m_2 (активный центр, образовавшийся из мономера M_2 (*о*-ЦБА)) мономолекулярно циклизуется, превращаясь в m_2' .

На основе вышеприведенной схемы выведено уравнение состава сополимера с допущениями, принятыми при выведении уравнения Майо и Льюиса, и принимая, что $k_{11}/k_{12} = k'_1/k'_2$

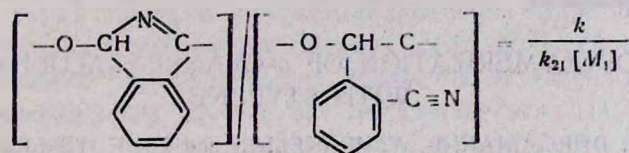
$$d[M_1]/d[M_2] = (1 + r_1 S) \cdot \left[1 + c_1 \left| \frac{1 + \rho}{[M_1]} \right| + r_1 c'_1 S_1 \left| \frac{1 + \rho}{[M_1]} \right| \right], \quad (1)$$

где $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $c_1 = k_{21}/k_{21}$, $c'_1 = k'_{21}/k_{21}$, $\rho = k/k_{21}$, $S = [M_1]/[M_2]$, $S_1 = [S]/[M_2]$.

Принимая, что при 0° $c_1 = c'_1 = 0$, определен $r_1 = 0,65 \pm 0,10$.

Из схемы видно, что количество циклических единиц о-ЦБА определяется скоростью реакции 3, а количество нециклических единиц — скоростью реакции 6. Отношение скоростей этих реакций

$\frac{k[m_2]}{k_{21}[m_2][M_1]}$ дает отношение количеств циклических и нециклических единиц. Определяя экспериментально это отношение и зная концентрацию мономера M_1 в исходной смеси, можно определить константу $\rho = k/k_{21}$. Количество нециклических единиц в сополимере определено ИК спектроскопическим методом. В качестве модельного соединения использован диметилловый ацеталь о-ЦБА, для которого определена в хлороформе зависимость оптической плотности $\lg \frac{J}{J_0}$ от его концентрации C моль/л [5]. При низких концентрациях наблюдается прямолинейная зависимость между $\lg \frac{J_0}{J}$ и C . С использованием этой зависимости определена концентрация $C \equiv N$ -групп в сополимере. По данным состава сополимера найдена общая концентрация о-ЦБА в сополимере, а по их разности определено количество циклического о-ЦБА в сополимере. По уравнению



определен $\rho = k/k_{21}$, равный при 0° в хлороформе — 0,27, а при 50° в хлорбензоле — 1,5. Принимаем, что $\rho = 1,5$ и при проведении реакции в 1,2-дихлорметане при 50° .

С использованием уравнения 1 и данных таблицы определены остальные константы уравнения 1: $r_1 = 0,75$, $c_1 = 0,2$; в случае хлорбензола — $c'_1 = 0,2$, а в случае 1,2-дихлорэтана — $c'_1 = 0,35$.

На основе констант рассчитан мол. % о-ЦБА в сополимере и сопоставлен с экспериментальными данными (табл.). Совпадение удовлетворительное, следовательно, полученные данные можно объяснить, принимая замещение концевых альдегидных единиц активного центра молекулами растворителя и сомономером. Циклообразование уменьшает влияние растворителя на состав сополимера, но не устраняет его.

Вообще, если реакция циклообразования протекает не намного быстрее других реакций, она не приводит к устранению влияния реакции замещения на состав сополимера.

Экспериментальная часть

о-ЦБА получен по [6], перекристаллизован из спирта, промыт толуолом и высушен в вакуум-эксикаторе в атмосфере азота над фосфорным ангидридом до постоянного веса, т. пл. 103—104° (лит., 104°) [6].

Очистка стирола и катализатора проведена по [4], растворителей—по [1, 7]. Сополимеризация проведена по [1]. Сополимеры осаждены водным метанолом (2:1), промыты спиртом, переосаждены из ацетонового раствора и высушены при 50°/1,3 КПа до постоянной массы. Состав сополимеров определен по содержанию азота. Спектры сняты в виде пленки на кристалле КВг и в виде раствора в хлороформе в кювете толщиной 0,26 мм на спектрофотометре «UR-20».

Օ-ՑԻԱՆԲԵՆԶԱԼԴԵԻԴԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐԻԱՆ, Բ. Ա. ԱՌԱՔԵԼԻԱՆ և Ժ. Ն. ԹԵՐԼԵՄԵՉԻԱՆ

Ուսումնասիրված է օ-ցիանբենզալդեհիդի համապոլիմերումը ստիրոլի հետ BF_3 -ի էթերատի ազդեցությամբ 0° քլորոֆորմում ու 1,2-դիքլորէթանում և 50° քլորոբենզոլում ու 1,2-դիքլորէթանում: Համապոլիմերման ժամանակ տեղի է ունենում օ-ցիանբենզալդեհիդի ցիկլիզացիան և ծայրային ալդեհիդային միավորի տեղակալման ռեակցիան լուծիչով և մոնոմերով: Ցիկլազոնացումը փոքրացնում է տեղակալման ռեակցիայի ազդեցությունը համապոլիմերի բաղադրության վրա, բայց չի բերում նրա վերացմանը:

Որոշված են համապոլիմերման հաստատունները՝ $r_1 = 0,75$, $r_2 = 0$, $c = 0,2$, $c' = 0,2$ և $\rho = 0,27$ 0° քլորոֆորմում, $c = 0,35$ և $c' = 1,5$ 50° 1,2-դիքլորէթանում:

COPOLYMERIZATION OF o-CYANBENZALDEHYDE WITH STYRENE

A. H. DURGARIAN, R. A. ARAKELIAN and Zh. N. TERLEMEZIAN

The copolymerization of α -cyanbenzaldehyde with styrene under the action of $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ at 0° in chloroform and 1,2-dichlorethane or at 50° in chlorobenzene and 1,2-dichlorethane has been studied. The reaction of cyclization of α -cyanbenzaldehyde and the reaction of substitution of the end aldehyde groups of the active centre with the molecules of the solvent and comonomers proceed concurrently with copolymerization.

The cyclization reaction reduces the effect of the solvent on copolymer composition, but doesn't eliminate it. The copolymerization constants have been determined: $r_1 = 0,75$; $r_2 = 0$; $c = 0,2$; $c' = 0,2$; $\rho = 0,27$ at 0° in chlorobenzene, $c = 0,35$ and $\rho = 1,5$ at 50° in 1,2-dichlorethane.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дургарян А. А., Григорян А. С., Киракосян З. А., Саркисян К. С. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 3, с. 219.

2. Дургарян А. А., Григорян А. С., Саркисян Г. С. — ВМС, 1971, т. 13А, № 8, с. 1755.
3. Дургарян А. А., Григорян А. С. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 9, с. 765.
4. Дургарян А. А., Григорян А. С. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 2, с. 137.
5. Бранд Дж., Элингтон Г. — Применение спектроскопии в органической химии. М., 1967, с. 117.
6. Merchart J. R., Choughuley A. S. U. — Chem. Ber., 1952, v. 95, p. 1792.
7. Дургарян А. А., Григорян А. С., Терлежян Ж. Н. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 382.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 473—475 (1990 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.421+547.431

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -БРОМЭФИРОВ С ОРТОФОРМИАТАМИ. СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ФОРМАЛЕЙ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, Е. А. САРКИСОВА и М. Г. ИНДЖИКЯН

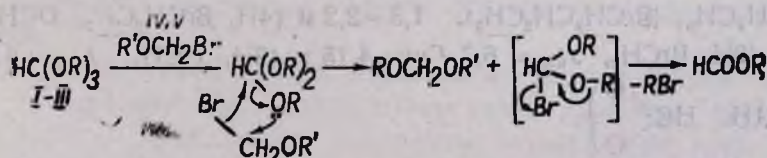
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 V 1990

Ранее нами было установлено [1, 2], что эфиры ортомуравьиной кислоты—ортоформиаты—взаимодействуют с хлорметилалкиловыми эфирами при нагревании при 80—90° в течение 6—7 ч, приводя к образованию смешанных формалей с выходами 65—75%. Реакция происходит, по всей вероятности, по схеме, включающей атаку неподеленной электронной пары кислородного атома алкоксильной группы по углероду хлорметильной группы хлорэфира.

Исходя из такого представления реакции можно было ожидать, что замена атома хлора в хлорметилалкиловом эфире бромом приведет к некоторому облегчению реакции из-за большей поляризации C-галоген связи в бромозэфирах по сравнению с хлорозэфирами.

Для проверки нами изучено взаимодействие этил-(I), пропил-(II) и β -хлорэтил-(III) ортоформиатов с этил-(IV) и бутил-(V) бромметильными эфирами. Оказалось, что все изучаемые ортоформиаты реагируют с бромозэфирами уже при комнатной температуре. При 20-часовом взаимодействии соединений I и IV с соединениями II и V были получены соответствующие смешанные формали с выходами 80 и 85%. Наряду с формальями выделены соответствующие алкилбромиды и алкилформиаты. Из-за близости температур кипения количества последних в смеси были определены с помощью ПМР спектроскопии.



R = C₂H₅ (I), C₃H₇ (II), CH₂CH₂Cl (III), R' = C₂H₅ (IV), C₄H₉ (V).