ISSN 0515-9628

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

Химический журнал Армении

Chemical Journal of Armenia

Издается с 1947 г.

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Ա. Թ. Բաբայան *(գլխ. խմբագիր)*, Շ. Հ. Բադանյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Թառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրենյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան *(պատ. քարտուղար)*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), *Ш. О. Баданян* (зам. глав. редактора), *С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян* (зам. глав. редактора), *М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Г. Т. Мартиросян, С. К. Пиренян, В. М. Тараян, С. А. Тер-Даниелян* (ответ. секретарь)

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24գ, հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24г, тел. 56-08-31

© Издательство АН Армянской ССР

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.19:541.64

БЛИЖНИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК И АКТИВНОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЯ

А. К. ДАДИВАНЯН, Р. С. АВОЯН, А. В. МУШЕГЯН и В. Ю. АГАСАРЯН

Ереванский государственный университет
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 XI 1976

Исследована активность растворителя в бензольных растворах полиэтиленоксида и полихлоропрена, в которых существует корреляция ориентаций молекул полимера и растворителя.

Для исследованных систем определена функция группирования. Показано, что в растворах полихлоропрена образуются скопления молекул растворителя, а в системе полиэтиленоксид-бензол молекулы растворителя избирательно сорбируются имеющимися на макромолекулах активными центрами. Делается предположение, что этими центрами являются атомы кислорода.

Рис. 2, библ. ссылок 13.

Как было показано в ряде работ, в растворах и гелях полимеров существует ближний ориентационный порядок—ориентация молекул растворителя относительно полимерных цепей [1—3]. Ближний ориентационный порядок оказывает сильное влияние на оптические, электрические и термодинамические свойства полимеров [1—10]. Недавно были получены данные, свидетельствующие о том, что относительно макромолекул могут ориентироваться только молекулы растворителя, непосредственно контактирующие с полимерной цепью [3, 11].

Однако до последнего времени не выяснено, как происходит сорбция молекул растворителя в системах с ближним ориентационным порядком—распределяются ли молекулы растворителя в полимере равномерно или образуются их скопления. Этот вопрос может быть решен при исследовании активности растворителя в системах полимер—растворитель, в которых существует ближний ориентационный порядок.

Нами была исследована активность растворителя в системах полихлоропрен (ПХП)—бензол и полиэтиленоксид (ПЭО)—бензол. Для обнаружения ближнего ориентационного порядка в системе ПЭО—бензол была исследована фотоупругость образцов ПЭО, набухших в

бензоле и хлороформе. Исследования активности растворителя проводились на стандартной установке. Фотоупругость исследовалась на установке с поворотным эллиптическим компенсатором, снабженным полутенью.

Были использованы образцы ПХП с молекулярными весами (М), равными $2{,}1\times10^5$ и 8×10^3 и ПЭО с М 4×10^2, 2×10^3 и 9×10^5. Пленки для исследования фотоупругости готовились выпариванием на ртутной подложке бензольных растворов полимеров, в которые для сшивания была добавлена перекись дикумила. Пленки подвергались УФ облучению . В результате происходило сшивание пленок, что было необходимо для исследования их фотоупругости в набухшем состоянии.

При исследовании активности система выдерживалась при определенной температуре до установления постоянного давления насыщенных паров над раствором. Все исследования проводились при 21°.

Путем исследования фотоупругости набухших образцов была определена зависимость двойного лучепреломления Δn от приложенного напряжения σ. Эти данные позволили определить сегментную анизотропию $\alpha_1-\alpha_2$ по соотношению [13]

$$\alpha_1-\alpha_2=\frac{45kT}{2\pi(\bar{n}^2+2)^2}\frac{\Delta n}{\sigma} \qquad (1)$$

где $\bar{n}$ — показатель преломления образца, равный $(n_s^2v_s+n_k^2v_k)^{1/2}$, n_k и n_s — показатели преломления полимера и растворителя, v_k и v_s — объемные доли полимера и растворителя, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Величина оптической анизотропии ПЭО оказалась равной 20×10^{-25} *см*^{3} в хлороформе и 40×10^{-25} *см*^{3} в бензоле. Такое различие оптической анизотропии может быть обусловлено только наличием в гелях ближнего ориентационного порядка, т. к. другие причины (конформационные измерения макромолекул, изменение качества растворителя и др.) не могут вызвать изменения анизотропии поляризуемости молекулы ПЭО в 2 раза. Как было показано в ряде работ, в растворах и гелях ПХП в ароматических растворителях также существует ближний ориентационный порядок [1, 3, 11].

По значениям давления насыщенных паров над раствором была определена активность растворителя a, равная отношению давления насыщенных паров растворителя над раствором p к давлению насыщенных паров над чистым растворителем p_0.

Зависимость активности от объемной доли растворителя v_s приведена на рис. 1. Исследование активности, как отмечалось выше, позволяет определить характер упаковки молекул растворителя относительно макромолекул [12]. Упаковка характеризуется функцией группирования G_{11}

$$G_{11} = \frac{1}{V}\int\int [F_2(i, j) - 1]\, d(i)\, d(j) \qquad (2)$$

где i и j — молекулы растворителя, V — объем раствора, $F_2(i, j)$ — функция распределения.

$\frac{1}{V^2} F_2(i, j)\, d(i)\, d(j)$ — вероятность того, что молекулы i и j находятся в положениях, определяемых координатами (i, j) в пределах $d(i)$ и $d(j)$.

Величина $v_s G_{11}/v_1$, где v_1 — мольный объем растворителя, равна среднему числу молекул растворителя вблизи данной молекулы растворителя сверх их числа, характерного для случайного распределения. Таким образом, эта величина служит мерой способности молекул к образованию скоплений, поэтому G_{11} называется функцией группирования. При $G_{11} > 0$ молекулы растворителя образуют скопления, отсутствующие при $G_{11} < 0$. Функция группирования связана с активностью растворителя соотношением

$$\frac{G_{11}}{v_1} = (v_s - 1)\frac{\partial}{\partial a_1}\left(\frac{a_1}{v_1}\right) - 1 \qquad (3)$$

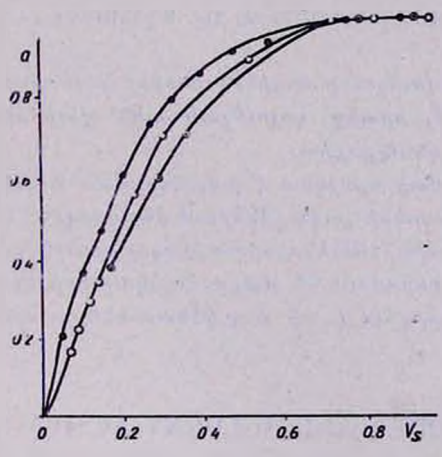


Рис. 1. Зависимость активности от объемной доли растворителя: ● — система ПХП—бензол, ⊙—система ПЭО—бензол ($M=2\times10^3$), ○ — система ПЭО—бензол ($M=4\times10^2$).

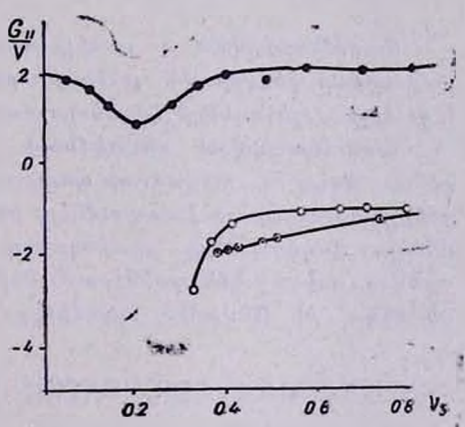


Рис. 2. Зависимость функции группирования от объемной доли растворителя: ● — система ПХП—бензол, ⊙—система ПЭО—бензол ($M=2\times10^3$), ○—система ПЭО—бензол ($M=4\times10^2$).

Обработав данные, приведенные на рис. 1, мы определили функцию группирования для исследованных систем по соотношению [3]. Зависимость ее от объемной доли растворителя приведена на рис. 2. Как видно из рисунка, для системы ПХП—бензол функция группирования положительна по всей исследованной области концентраций. Это свидетельствует об образовании в этой системе скоплений молекул рас-

творителя. Данные же для системы ПЭО—бензол говорят об отсутствии в ней скоплений молекул растворителя. Напротив, отрицательные значения функции группирования позволяют заключить, что на макромолекулах имеются активные центры, которые избирательно сорбируют молекулы растворителя. В системе ПХП—толуол определяющую роль играют дисперсионные взаимодействия, в то время как в системе ПЭО—бензол существенны также водородные связи [13] между атомами кислорода ПЭО и водорода бензола. При этом следует отметить, что энергия водородной связи значительно выше энергии дисперсионного взаимодействия между двумя валентно не связанными атомами. Поэтому мы полагаем, что в случае системы ПЭО—бензол активными центрами, сорбирующими молекулы растворителя, являются атомы кислорода. В случае системы ПХП—толуол, где взаимодействия между какой-либо парой атомов не превалируют, молекулы растворителя не сорбируются избирательно, а равномерно распределяются вдоль полимерной цепи, при этом могут образоваться скопления молекул растворителя.

ԿՈՂՄՆՈՐՈՇՄԱՆ ՄԻՐՔԱՎՈՐ ԿԱՐԳԸ ԵՎ ԼՈՒԾԻՉԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Կ. ԴԱԴԻՎԱՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ԱՎՈՅԱՆ, Ա. Վ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ և Վ. Յու. ԱՂԱՍԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է լուծիչի ակտիվությունը պոլիէթիլենօքսիդի և պոլիքլորոպրենի բենզոլային լուծույթներում, որտեղ գոյություն ունի պոլիմերի և լուծիչի մոլեկուլների կողմնորոշման կորելյացիա։

Ուսումնասիրված սիստեմների համար որոշված է խմբավորման ֆունկցիան։ Ցույց է տրված, որ պոլիքլորոպրենի լուծույթներում ձևավորվում են լուծիչի մոլեկուլների խտացումներ, իսկ պոլիէթիլենօքսիդ—բենզոլ սիստեմում լուծիչի մոլեկուլները ընտրողաբար սորբվում են մակրոմոլեկուլների վրա գտնվող ակտիվ կենտրոններում։ Ենթադրվում է, որ այդ կենտրոնները հանդիսանում են թթվածնի ատոմները։

SHORT-RANGE ORIENTATION ORDER AND SOLVENT ACTIVITY

A. K. DADIVANIAN, R. S. AVOYAN, A. V. MUSHEGHIAN
and V. Yu. AGHASSARIAN

The solvent activity has been investigated in benzene solutions of polyethylene oxide and polychloroprene. It was shown that there exists a correlation of polymer and solvent molecule orientation in these solutions.

The clustering function for the studied systems was determined. It was shown that clustering of solvent molecules predominates in polychloroprene solutions, while selective sorption on active centers of macromolecules takes place in the polyethylene oxide—benzene system. These active centers are supposed to be oxygen atoms.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян,* ДАН СССР, 153, 1062 (1963).
2. *E. V. Frisman, A. K. Dadivanian,* J. Pol. Sci., C16, 1007 (1967).
3. *A. K. Dadivanian,* Polymer Preprints, 16, № 2, 654 (1975).
4. *Э. В. Фрисман, В. Я. Андрейченко,* Высокомол. соед., 4, 1559 (1962).
5. *Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян,* Высокомол. соед., 8, 1359 (1966).
6. *A. N. Gent, T. H. Kuan,* J. Pol. Sci., A-2, 2, 927 (1971).
7. *C. S. Oug, R. S. Stein,* J. Pol. Sci., A-2, 12, 1599 (1974).
8. *M. H. Liberman, L. C. Debolt, P. J. Flory,* J. Pol. Sci., A-2, 18, 187 (1974).
9. *А. А. Тагер, А. И. Суворова, Ю. А. Бессонов, А. И. Подлесняк, Л. В. Адамова, М. В. Циллипоткина, А. И. Королева,* Высокомол. соед., А13, 2454 (1971).
10. *Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова,* Высокомол. соед., Б16, 28 (1974).
11. *А. К. Дадиванян, В. Х. Гарибян, Ж. А. Саркисян, В. М. Асланян,* Высокомол. соед., А17, 745 (1975).
12. *Б. Зимм,* сб. «Современные проблемы биофизики», ИЛ, М., 1961, т. I, стр. 159.
13. *C. Booth, C. J. Devoy,* Polymer, 12, 309 (1971).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

УДК 547.556.7+541.127.1

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РЕАКЦИИ *п*-БЕНЗОХИНОНА С СОЛЯМИ ДИАЗОНИЯ

А. А. МАТНИШЯН и Р. З. АЛЕКСАНЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 5 VII 1976

Найдено, что скорость арилирования *п*-бензохинона *п*-замещенными производными фенилдиазонийхлорида падает в ряду

$-NO_2$; $-Cl$; $-SO_3H$; $-H$; $-CH_3$; $-CH_3O$; $-OH$; $-NH_2$.

Показана линейная зависимость между логарифмом скорости арилирования хинона и потенциалом первой волны полярографического восстановления соответствующей соли диазония, а также логарифмом эффективной константы арилирования и σ^+-константами.

Рис. 3, библ. ссылок 7.

Влияние заместителей в солях диазония на кинетику реакции азосочетания исследовано в ряде работ, в которых показана корреляция логарифма константы скорости азосочетания с потенциалом одноэлектронного восстановления соли диазония [1, 2]. Из механизма взаимодействия солей диазония с *п*-бензохиноном следует, что реакция происходит после переноса электрона от нуклеофильного реагента на диазокатион [3]. В соответствии с этим должна существовать корреляция скорости процесса с потенциалом одноэлектронного восстановления электрофильного реагента.

В данной работе исследовалась зависимость скорости реакции 1,4-бензохинона с *п*-замещенными производными фенилдиазонийхлорида от природы заместителя.

Как показали исследования, скорость реакции увеличивается при наличии электроноакцепторных заместителей у диазосоединения и падает в случае электронодонорных заместителей. Ниже приведены сравнительные скорости ариллирования 1,4-бензохинона *п*-замещенными производными фенилдиазонийхлорида.

$-NO_2$;	$-Cl$;	$-SO_3H$;	$-H$;	$-CH_3$;	$-CH_3O$;	$-OH$;	$-NH_2$.
8,50;	4,50;	4,00;	1,00;	0,3;	0,07;	0,06;	0,03.

Зависимость скорости арилирования от концентрации соли диазония приведена на рис. 1.

Было замечено, что при высоких концентрациях соли диазония порядок реакции несколько больше единицы и зависимость скорости реакции от концентрации хинона имеет линейный характер.

Исходя из кинетических кривых зависимости скорости реакции от характера заместителя, найдено, что логарифм скорости арилирования коррелируется с потенциалом первой волны полярографического титрования ($E^{1/2}$), который соответствует одноэлектронному восстановлению исследованных диазосоединений (рис. 2).

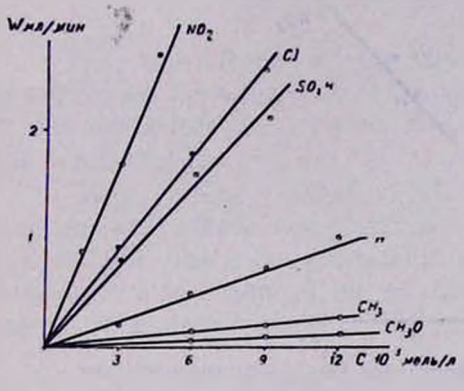


Рис. 1. Зависимость скорости арилирования *п*-бензохинона от концентрации диазосоединений.

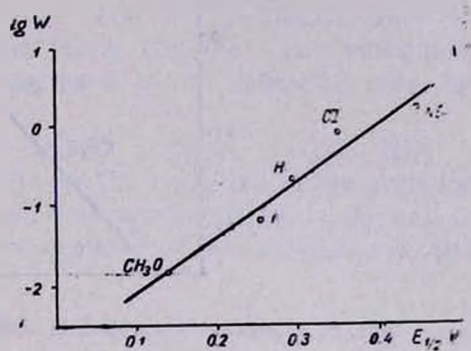


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости арилирования от потенциала одноэлектронного восстановления соли диазония.

Мы попытались найти зависимость между эффективной константой реакции $K_э$ и σ-константой Гаммета. В работе [4] показано, что скорость арилирования хинона солями диазония описывается уравнением (1)

$$W = k_2 (\alpha k)^{1/2} \cdot [X] \cdot [D] + \frac{k_3}{k_4} \cdot k_2 [D]^2 \qquad (I)$$

При низких концентрациях диазосоединений влиянием второго члена уравнения можно пренебречь, тогда уравнение (I) примет вид

$$W = k_2 (\alpha k)^{1/2} [X] [D] = k_{эф.} [X] [D] \qquad (II)$$

Определив скорость реакции из уравнения (II), можно рассчитать эффективные константы арилирования *п*-бензохинона при условии $\alpha = const$. Учитывая зависимость σ^+-константы от потенциала одноэлектронного восстановления $E_{1/2} = 0{,}229\sigma^+ + 0{,}314 \pm 0{,}024$ [5], а также значения σ^+-константы, приведенные в работе [6], можно построить зависимость $\lg K_{эф}$ от σ^+-констант (рис. 3).

Таким образом, несмотря на преобладание побочных реакций в случае электронодонорных заместителей в диазосоединении, механизм арилирования не меняется в изученном ряду.

Линейная зависимость логарифма эффективной константы скорости арилирования *п*-бензохинона от σ^+-констант подтверждает однотипный характер исследованных реакций. Полученные данные свидетельствуют в пользу ранее предложенного механизма этой реакции, согласно которому определяющей стадией является перенос электрона от нуклеофильного реагента на катион диазония.

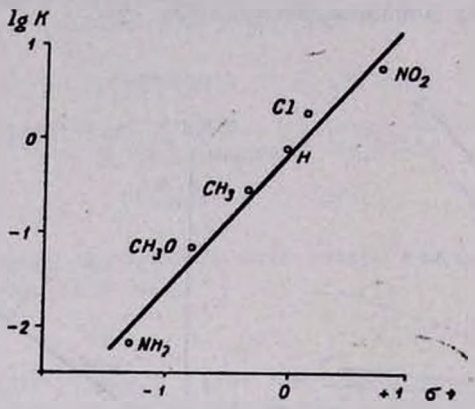


Рис. 8. Зависимость логарифма эффективной константы арилирования от σ^+-константы.

Экспериментальная часть

Кинетику реакции изучали по скорости выделения азота в процессе арилирования по [3]. Концентрация реагентов для расчета эффективной константы арилирования равна $3\cdot10^{-3}$ *м/л* при постоянной концентрации гидрохинона в реакционной среде, равной $1\cdot10^{-4}$ *м/л*. Реакцию исследовали в избытке ацетатного буфера при pH=4,6, в атмосфере азота при 22±0,2°. Диазотирование предварительно очищенных производных анилина проводили по [7]. Концентрацию диазосоединений определяли разложением соответствующих галоидных солей в кислой среде с последующим измерением объема выделившегося азота.

պ-ԲԵՆԶՈԽԻՆՈՆԻ ԵՎ ԴԻԱԶՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ և Ռ. Զ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ

Հետազոտված է 1,4-բենզոխինոնի արիլման արագության կախվածությունը ֆենիլդիազոնիում քլորիդի պ-տեղակալված ածանցյալներից։ Գտնված է, որ արիլման արագությունն ընկնում է պարա-տեղակալիչների հետևյալ շարքում՝

$$-NO_2;\ -Cl;\ -SO_3H;\ -H;\ -CH_3;\ -CH_3O;\ -OH;\ -NH_2$$

Հետազոտությունները ցույց տվեցին գծային կախվածություն արիլման արագության լոգարիթմի և պոլյարոգրաֆիական տիտրման առաջին ալիքի պոտենցիալի, ինչպես նաև արիլման արագության էֆեկտիվ հաստատունի լոգարիթմի և Համմետի σ^+ հաստատունների միջև։

REGULARITIES OBSERVED IN THE REACTION BETWEEN *p*-BENZOQUINONE AND DIAZONIUM SALTS

H. A. MATNISHIAN and R. Z. ALEXANIAN

The dependence of the arylation rate of 1,4-benzoquinone on *p*-substituted derivatives of phenyldiazonium chloride was investigated. It was found that the arylation rate decreases in the following order for the *p*-substituents:

$-NO_2$, $-Cl$, $-SO_3H$, $-H$, $-CH_3$, $-CH_3O$, $-OH$, NH_2

A linear dependence was observed between the logarithm of the arylation rate and the first wave potential of the polarographic titration, as well as between the logarithm of the effective constant of the arylation rate and the σ^+ Hammett constants.

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. B. Conant, W. D. Peterson*, J. Chem. Soc., 52, 1220 (1930).
2. *L. P. Hammett*, „Phys. Org. Chemistry". Mc. Craw.-Hill, New York, 1940, p. 314.
3. *А. А. Матнишян, Э. В. Прут, Г. В. Фомин, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин*, Изв. АН СССР, 9, 2020 (1972).
4. *Б. И. Лиогонький, Э. В. Прут, А. А. Матнишян, А. А. Берлин*, «Кин. и кат., 13, вып. I, 65 (1972).
5. *R. M. Elofson, F. F. Gadallach*, J. Org. Chem., 34, 854 (1969).
6. *H. C. Brown, J. Okomoto*, J. Am. Chem. Soc., 80, 4979 (1958).
7. *К. Саундерс*, Ароматические диазосоединения и их технические применения. ГОНТИ НКТП, М., 1938, стр. 11—41.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

УДК 541.182

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ИНИЦИАТОРОВ НА СОЛЮБИЛИЗАЦИЮ НЕКОТОРЫХ МОНОМЕРОВ

Р. С. АРУТЮНЯН, А. Л. ПЕМБЕДЖЯН, Е. Н. АТАНАСЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 X 1976

Изучено влияние маслорастворимых инициаторов (перекиси бензоила—ПБ и динитрила азоизомасляной кислоты—ДАК) на кинетические закономерности солюбилизации хлоропрена, метилметакрилата, стирола и этилбензола в 2% водно-мицеллярном растворе пентадецилсульфоната натрия (Е-30), а также влияния природы солюбилизата на локализацию ДАК и ПБ в мицеллах.

Показано, что ДАК и ПБ не влияют на закономерности солюбилизации хлоропрена и метилметакрилата, а величина и скорость солюбилизации стирола и этилбензола уменьшаются с ростом концентрации ДАК и ПБ. ДАК и ПБ локализуются в мицеллах в присутствии стирола и этилбензола и не локализуются в присутствии метилметарилата и хлоропрена. По их локализации в мицеллах в присутствии солюбилизатов и объясняются закономерности солюбилизации хлоропрена, метилметакрилата, стирола и этилбензола в изучаемых системах.

Рис. 5, табл. 2, библ. ссылок 6.

В настоящее время многие виниловые, диеновые полимеры и сополимеры синтезируются мицеллярно-эмульсионным способом. Установлено, что эмульсионная полимеризация начинается в мицеллах эмульгатора за счет солюбилизированного в них мономера и далее продолжается в слоях эмульгатора и объеме полимерно-мономерных частиц [1—4]. Закономерности формирования макромолекул в мицеллярно-эмульсионных системах зависят не только от реакционноспособности компонентов, но и от того, на каком участке слоя эмульгатора происходит локализация реагирующих компонентов.

На механизм солюбилизации мономеров в мицеллах и слоях эмульгатора могут влиять pH среды, температура, электролиты и компоненты эмульсионной системы (инициатор, регулятор, стабилизатор и др.). При полимеризации по радикальному механизму в качестве инициаторов применяются неорганические и органические перекиси, гидроперекиси, диазосоединения и др., влияние которых на кинетику эмульсионной полимеризации изучено в [2]. Однако для полного выяснения механизма эмульсионной полимеризации необходимо определить также влияние природы инициаторов на солюбилизацию мономеров и место локализации инициаторов в мицеллах в присутствии мономеров.

В данной работе изучалось влияние маслорастворимых инициаторов (перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты) на кинетику и величину солюбилизации некоторых мономеров (хлоропрен, метилметакрилат, стирол, а также модельное со стиролом соединение—этилбензол), нашедших широкое применение в промышленности. Изучалось также влияние природы солюбилизата на локализацию изучаемых инициаторов в мицеллах.

Величину и скорость солюбилизации определяли по методу [5], температура термостата поддерживалась с точностью ±0,05°, погрешность измерения не превышала 4% относительных. Мицеллообразующим веществом служил алкилсульфонат натрия ($C_{15}H_{31}SO_3Na$) марки Е-30. Измерения солюбилизации метилметакрилата, стирола и этилбензола проводили при 30°, а хлоропрена—при 20°. С целью предотвращения самопроизвольной полимеризации хлоропрена в него предварительно вводили стабилизатор марки-2246 (0,5% от веса хлоропрена). Солюбилизаты очищали перегонкой.

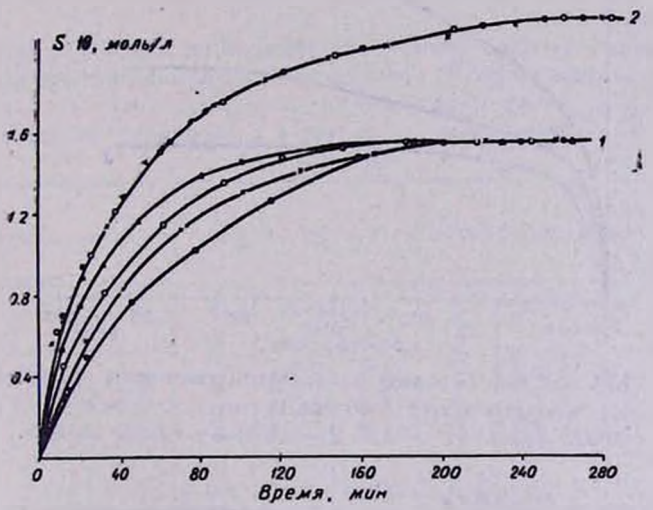


Рис. 1. Влияние концентрации ПБ на кинетику растворимости в воде (1) и солюбилизации в 2% водно-мицеллярном растворе Е-30 (2) метилметакрилата (● — 0; x — 0,0431; ○ — 0,0546 и △ — 0,0862 *моль/л*).

В исследуемую систему методом, описанным в работе [6], вводили 0,6% от водной фазы *н*-додецилмеркаптан (регулятор полимеризации). ДАК и ПБ вводили в систему вместе с солюбилизатом. Величины и кинетические кривые солюбилизации получены с вычетом значений соответствующих параметров, относящихся к растворению мономеров в воде. Нужно отметить, что только в случае метилметакрилата под влиянием ПБ изменяется начальная скорость растворения (рис. 1).

Экспериментальные данные показывают, что ДАК и ПБ одинаково влияют на закономерность изменения величины солюбилизации мономеров (табл. 1, 2). Как видно из таблиц, предельная величина со-

любилизации хлоропрена и метилметакрилата не зависит от концентрации ДАК и ПБ. При этом ДАК и ПБ не влияют на скорость солюбилизации хлоропрена. ДАК также не влияет на скорость солюбилизации метилметакрилата, а при росте концентрации ПБ начальная скорость солюбилизации метилметакрилата уменьшается (рис. 1). Величина и скорость солюбилизации стирола и этилбензола уменьшаются с увеличением концентрации ДАК и ПБ (табл. 1,2 и рис. 2—4). Так как в случае стирола и этилбензола наблюдаются одни и те же кинетические закономерности солюбилизации в зависимости от концентрации ДАК, ПБ и Е-30, нами в работе приведены только кинетические кривые солюбилизации этилбензола (рис. 2—4).

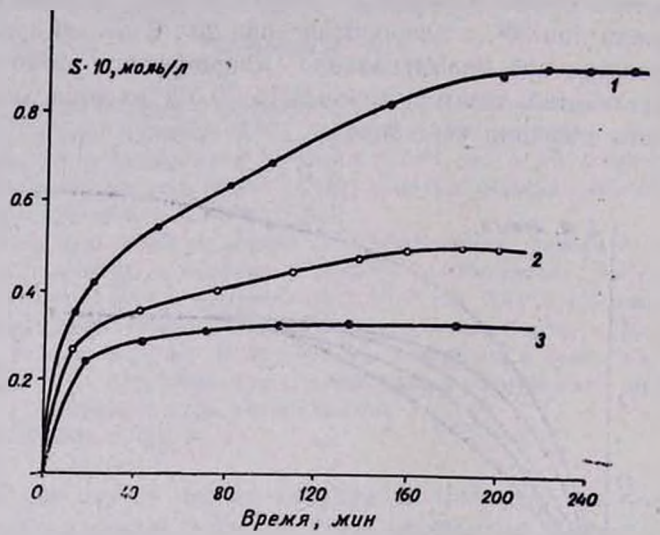


Рис. 2. Кинетические кривые зависимости величины солюбилизации этилбензола от концентрации Е-30 при постоянной концентрации ДАК — 0,0609 *моль/л* (1 — 0,126; 2 — 0,063; 3 — 0,0315 *моль/л*).

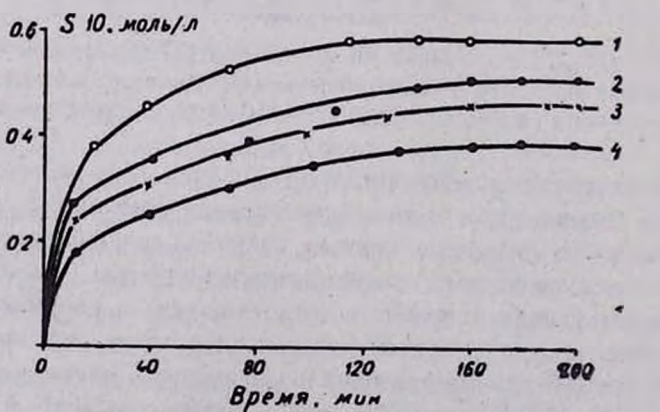


Рис. 3. Кинетические кривые зависимости величины солюбилизации этилбензола от концентрации ДАК в 2% растворе Е-30 (1 — 0; 2 — 0,060, 3 — 0,1219; 4 — 0,1827 *моль/л*).

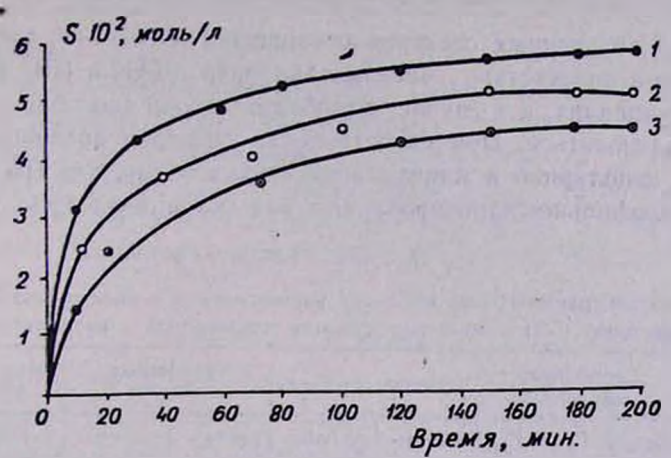


Рис. 4. Кинетические кривые зависимости величины солюбилизации этилбензола от концентрации ПБ в 2% растворе Е-30 (1 — 0; 2 — 0,0431; 3 — 0,0862 *моль/л*).

Таблица 1

Влияние концентрации ДАК на величину растворимости в воде и солюбилизацию в 2% водно-мицеллярном растворе эмульгатора (Е-30) хлоропрена, стирола, этилбензола и метилметакрилата. Водно-мицеллярная фаза в одном случае приготовлена без меркаптана, а в другом — с меркаптаном в виде пасты с эмульгатором

ДАК, *моль/л*	Хлоропрен, *моль/л*			Стирол, *моль/л*			Этилбензол, *моль/л*			Метилметакрилат, *моль/л*	
	растворимость	солюбилизация		растворимость	солюбилизация		растворимость	солюбилизация		растворимость	солюбилиз. в растворе без меркаптана
		раствор без меркаптана	раствор с мерк.		раствор без меркаптана	раствор с мерк.		раствор без меркаптана	раствор с мерк.		
0	0,024	0,083	0,124	0,004	0,060	0,095	0,0043	0,058	0,100	0,155	0,078
0,0305	0,024	0,083	0,124	0,004	0,056	0,090	0,0043	0,054	0,096	0,155	0,078
0,0609	0,024	0,083	0,124	0,004	0,052	0,086	0,0043	0,050	0,090	0,155	0,078
0,1219	0,024	0,083	0,124	0,004	0,046	0,080	0,0043	0,045	0,085	0,155	0,078

При измерении величины и скорости солюбилизации изучаемых веществ в водно-мицеллярном растворе с предварительно солюбилизированными ДАК или ПБ получены такие же результаты, что и при введении ДАК или ПБ с солюбилизатом. Экспериментальные данные дают нам основание полагать, что между солюбилизатом и инициатором существует конкуренция относительно заполнения «эффективного объема солюбилизации» в мицеллах. Для подтверждения этого предположения на спектрофотометре типа «SPECORD-UV-VIS» было изучено влияние природы солюбилизатов на локализацию ДАК и ПБ в ми-

целлах. Из полученных спектров поглощения изучаемых систем выяснилось, что в присутствии метилметакрилата ДАК и ПБ не локализуются в мицеллах, а в случае этилбензола они способны в какой-то мере локализоваться. При сопоставлении спектров поглощения ПБ в полярной, неполярной и мицеллярной средах видно, что ПБ локализуется в гидрофильно-гидратированном участке мицелл (рис. 5).

Таблица 2

Влияние концентрации ПБ на величину растворимости в воде и солюбилизацию в 2% растворе Е-30 хлоропрена, стирола, этилбензола и метилметакрилата

ПБ, *моль/л*	Хлоропрен, *моль/л*		Стирол, *моль/л*		Этилбензол, *моль/л*		Метилметакрилат, *моль/л*	
	растворимость	солюбилизация	растворимость	солюбилизация	растворимость	солюбилизация	растворимость	солюбилизация
0	0,024	0,083	0,004	0,060	0,0043	0,058	0,155	0,078
0,0215	0,024	0,083	0,004	0,057	0,0043	0,055	0,155	0,078
0,0431	0,024	0,083	0,004	0,050	0,0043	0,052	0,155	0,078
0,0646	0,024	0,083	0,004	0,047	0,0043	0,049	0,155	0,078
0,0862	0,024	0,083	0,004	0,042	0,0043	0,046	0,155	0,078

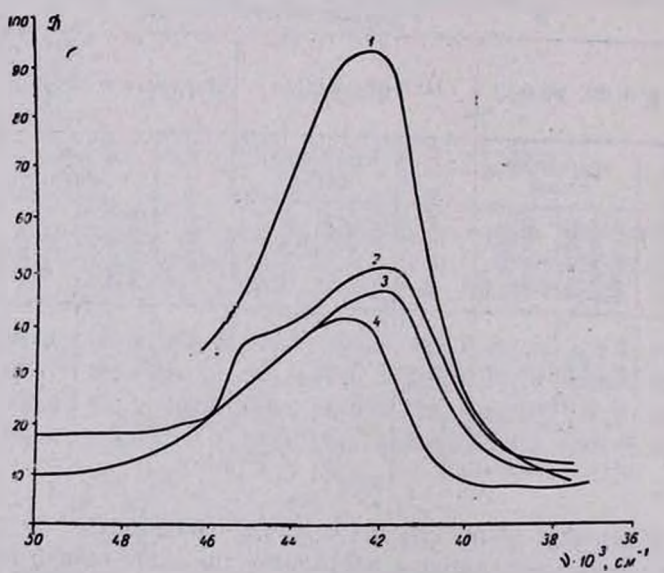


Рис. 5. Характерные спектры поглощения ПБ в этаноле (1), в декане (4), в водно-мицеллярном растворе Е-30 в присутствии этилбензола (2) и без него (3).

По локализации ДАК и ПБ в мицеллах в присутствии изученных солюбилизатов можно объяснить закономерности солюбилизации в этих системах. В случае метилметакрилата и хлоропрена, когда ПБ и ДАК не локализуются в мицеллах, величина их солюбилизации не

должна зависеть от концентрации ПБ и ДАК, что было доказано нами. В случае же стирола и этилбензола локализованные в мицеллах ДАК и ПБ занимают часть эффективного объема солюбилизации и поэтому величина и скорость солюбилизации стирола и этилбензола уменьшаются с ростом концентрации ПБ и ДАК. По данным таблиц 1—2, зависимость величины солюбилизации стирола и этилбензола от концентрации инициаторов можно описать следующим эмпирическим уравнением:

$$S = S_0 - b\ [\text{иниц.}], \qquad (1)$$

где величины S_0 и b зависят соответственно от характера солюбилизата и инициатора. Надо отметить также, что при наличии в системе меркаптана ДАК не влияет на закономерности солюбилизации изученных солюбилизатов (табл. 1) .

ՅՈՒԼԱԼՈՒԾ ՀԱՐՈՒՑԻՉՆԵՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՍՈԼՅՈՒԲԻԼԻԶԱՑԻԱՅԻ ՎՐԱ

Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Լ. ՓԵՄԲԵՋՅԱՆ, Ե. Ն. ԱԹԱՆԱՍՅԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է յուղալուծ հարուցիչների (բենզոիլ պերօքսիդ-ԲՊ և ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլ-ԴԱԿ) ազդեցությունը նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի 2%-ոց ջրամիցելային լուծույթում քլորոպրենի, մեթիլմետակրիլատի, ստիրոլի և էթիլբենզոլի սոլյուբիլման կինետիկական օրինաչափությունների վրա։ Ուսումնասիրված է նաև սոլյուբիլվող նյութի բնույթի ազդեցությունը միցելներում նշված հարուցիչների լոկալացման տեղերի վրա։

Յույց է տրված, որ ԴԱԿ-ը և ԲՊ-ն չեն ազդում քլորոպրենի և մեթիլմետակրիլատի սոլյուբիլման օրինաչափությունների վրա, իսկ ստիրոլի և էթիլբենզոլի սոլյուբիլման արագությունը և մեծությունը փոքրանում են ԴԱԿ-ի և ԲՊ-ի կոնցենտրացիաների աճմամբ։

Յույց է տրված, որ ստիրոլի և էթիլբենզոլի ներկայությամբ ԴԱԿ-ը և ԲՊ-ն լոկալացվում են միցելներում, իսկ քլորոպրենի և մեթիլմետակրիլատի ներկայությամբ չեն լոկալացվում։ Սոլյուբիլվող նյութերի ներկայությամբ ԴԱԿ-ի և ԲՊ-ի միցելներում լոկալացման օրինաչափություններով է բացատրվում ուսումնասիրվող սիստեմներում քլորոպրենի, ստիրոլի և էթիլբենզոլի սոլյուբիլման օրինաչափությունները։

THE EFFECT OF OIL-SOLUBLE INITIATORS ON THE SOLUBILIZATION OF SOME MONOMERS

R. S. HAROUTYUNIAN, A. L. PEMBEJIAN, E. N. ATANASSIAN and L. G. MELKONIAN

The effect of oil-soluble initiators benzoyl peroxide (BP) and azoisobutyric acid dinitrile (ABD) on the kinetics of chloroprene, methyl-

metacrylate, styrene and ethylbenzene solubilization in a 2% aqueous-micelle solution of sodium pentadecyl sulfonate (E-30) has been investigated.

It has been shown that ABD and BP do not change the solubilization character of cloroprene and methyl metacrylate, while the rate and degree of styrene and ethylbenzene solubilization decreased with the rise in ABD and BP concentration.

It was found also that ABD and BP were localized in micells in the presence of styrene and ethylbenzene, whereas this did not occur in presence of methyl metacrylate and chloroprene. The regularities in chloroprene, methyl metacrylate, styrene, and ethylbenzene solubilization in the investigated systems are explained by ABD and BP localization in micells in the presence of solubilizates.

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. D. Harkins*, J. Polymer. Sci., 5, 217 (1950).
2. *Л. Г. Мелконян*, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 25 (1970).
3. *W. V. Smith, R. H. Ewart*, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
4. *С. С. Медведев*, Кинетика и механизм образований и превращений макромолекул, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 5.
5. *А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Л. Г. Мелконян*, Арм. хим. ж., 37, 904 (1974).
6. *Л. Г. Мелконян, Р. С. Арутюнян, Е. Н. Атанасян*, Арм. хим. ж., 29, 12 (1976).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

УДК 541.127+532.783

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИЛФОРМИАТА

Г. Э. ДИНГЧЯН, Р. Л. ВАРДАНЯН, М. Г. ВАРДАНЯН и Б. Б. ХАНУКАЕВ
Горисские лаборатории ВЦ АН Армянской ССР

Поступило 1 X 1976

Получены кинетические закономерности инициированного окисления холестерилформната (ХФ). Установлено, что кажущийся порядок реакции окисления по ХФ и инициатору составляет 0,5 и 1, соответственно. Определена температурная зависимость константы скорости инициирования для азодиизобутиронитрила в окисляющемся ХФ в растворе хлорбензола — $k_i = 2{,}1 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{31000}{RT}\right)$ *сек*$^{-1}$.

Рис. 4, табл. 2, библ. ссылок 9.

Длительность эксплуатации жидких кристаллов (ЖК) в различных отраслях техники и медицины в основном связана с их окислительным старением [1, 2]. Однако данные о механизме и кинетических закономерностях окисления ЖК в литературе отсутствуют. Между тем, они позволили бы подобрать соответствующие антиоксиданты для стабилизации ЖК систем.

Объектами исследований мы выбрали холестерические ЖК— судя по строению, легко окисляющиеся и нестабильные соединения. Нами проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) ХФ и холестерилпропионата (ХП) на дериватографе при различных глубинах окисления. Эксперименты по определению закономерностей окисления проводились на манометрической установке с автоматической регулировкой давления при 65—85° при давлении кислорода $P_{O_2} =$ 640 *мм рт. ст.* В качестве растворителя использовали хлорбензол. Максимальная концентрация ХФ составляла 0,48 *моль/л*. Скорость поглощения кислорода определяли по уравнению

$$W_{O_2} = \alpha \times \Delta n/\Delta t \ \textit{моль/л·сек} \qquad (1)$$

где $\Delta n = n_t - n_0$ --высота столба ртути в момент времени t и t_0, α — постоянная установки. При измерении малых скоростей инициированной реакции окисления вводили поправку на газовыделение. Согласно [3],

$$W^{и}_{O_2} = W^{оп}_{O_2} + W_i/2 \qquad (2)$$

где $W^{и}_{O_2}$ — скорость цепного поглощения кислорода, $W^{оп}_{O_2}$ — скорость поглощения кислорода, измеряемая на опыте, W_i — скорость инициирования.

Ошибка измеряемой скорости поглощения кислорода на нашей установке с учетом поправок находится в пределах 5—10%.

Важным параметром, характеризующим свойства ЖК систем, наряду с областью существования мезофазы является температура плавления. Закономерности ее изменения в зависимости от глубины окисления для ХФ и ХП были исследованы при помощи ДТА. Представленные результаты (рис. 1, табл. 1) указывают, что по мере увеличения глубины окисления (о глубине окисления судили по накопившимся перекисям) $t_{пл}$ уменьшается вплоть до комнатной температуры, т. е. окисление способствует быстрому старению ЖК систем.

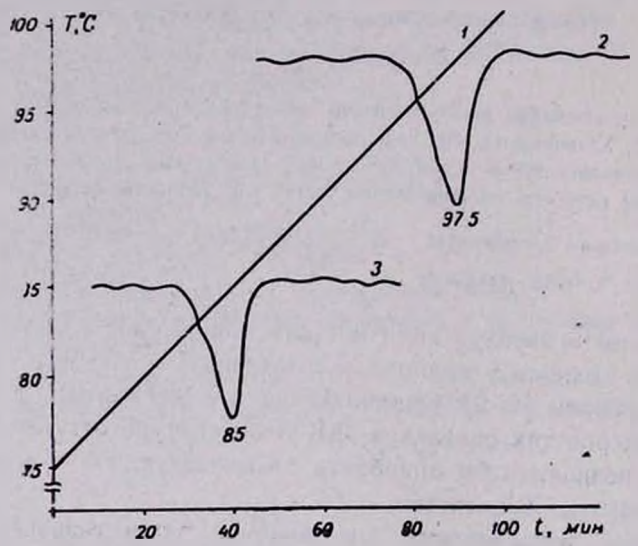


Рис. 1. Дифференциально-термический анализ ХФ: 1 — рост температуры в печи, 2, 3 — ДТА ХФ соответственно до и после окисления, глубина окисления 9,2%.

Эти данные в свою очередь свидетельствуют о необходимости и важности изучения кинетических закономерностей окисления ЖК.

Таблица 1

Зависимость $t_{пл}$ ХФ и ХП от глубины окисления

[ROOH], %	Точка плавления, °С	
	ХФ	ХП
0,0	97,5	103
4,1	93,0	—
5,0	—	96
6,2	91,0	—
9,2	85,0	—
15,0	—	81
Коричневая смола	25,0	50

Для количественной оценки окисляемости данного вещества необходимо точно знать скорость инициирования W_i, измеренную методом ингибирования для использованного азодиизобутиронитрила (АИБН) в окисляющемся ХФ. Известно [4], что

$$W_i = f[InH]/\tau$$

где f—число радикалов, обрывающихся одной молекулой ингибитора, $[InH]$—концентрация ингибитора, *моль/л*, τ—период индукции, *сек*.

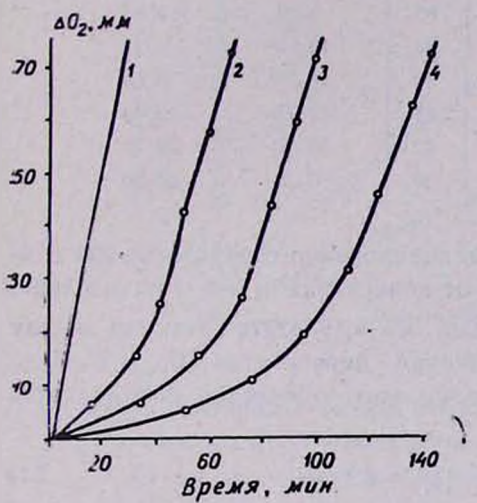


Рис. 2. Кинетические кривые ингибированного α-нафтилом окисления 0,48 *моль/л* ХФ в хлорбензоле: АИБН = $1{,}76 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, $t = 74°$. 1, 2, 3, 4 — концентрации ингибитора: 0; $0{,}69 \cdot 10^{-3}$; $1{,}38 \cdot 10^{-3}$; $2{,}07 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*, соответственно.

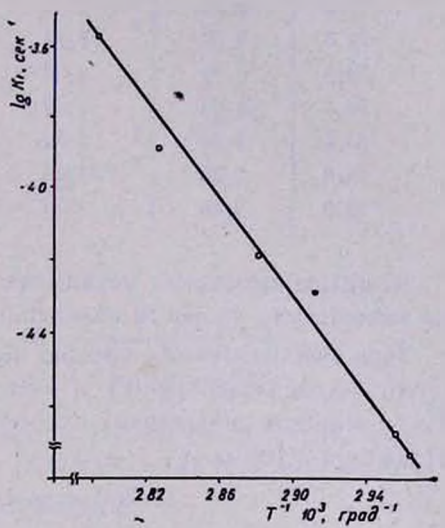


Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости инициирования АИБН в окисляющемся 0,48 *моль/л* ХФ в хлорбензоле.

В качестве ингибитора использовали α-нафтол. В расчетах предполагалось, что для него в окисляющемся ХФ f=2. τ определяли из кинетических кривых окисляющегося ХФ (рис. 2). α-Нафтол брали в таких концентрациях, чтобы все цепи обрывались на ингибиторе, т. е. выполнялась линейная зависимость τ от $[InH]$. Результаты серии опытов по определению W_i приведены в табл. 2. Пользуясь значением W_i вычислили константу скорости инициирования (k_i) для АИБН (табл. 2), температурная зависимость которой представлена на рис. 3.

Из угла наклона этой кривой нашли, что

$$k_i = 2{,}21 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{31000}{RT}\right) \text{ сек}^{-1}$$

Полученные значения предэкспоненты и энергии активации находятся в хорошем согласии с литературными данными [5].

Таблица 2

Значение W_i и k_i для АИБН в окисляющемся ХФ

t, °С	$[InH]\cdot10^3$, *моль/л*	$[АИБН]\cdot10^3$, *моль/л*	τ, *мин*	$W_i\cdot10^7$, *моль/л·сек*	$k_i\cdot10^5$, $сек^{-1}$
64,5	0,35	2,02	31	3,90	1,93
65,0	0,34	2,02	27	4,16	2,06
65,0	0,68	2,02	55	4,16	2,06
74,0	1,38	1,76	53	8,04	6,40
74,0	0,69	1,76	28	8,01	6,40
74,0	2,07	1,76	86	8,04	6,40
70,5	0,70	2,02	22	10,86	5,28
74,5	1,06	1,52	26	13,70	9,03
80,5	1,38	1,52	25	19,15	12,60
85,0	2,76	1,26	26	33,20	26,40
85,0	3,46	1,26	36	33,20	26,40

С целью выяснения механизма инициированного окисления ХФ сняты зависимости скорости окисления от концентрации ХФ и инициатора.

При квадратичном обрыве цепей в результате реакции между двумя радикалами $[RO_2^{\cdot}]$ и выполнении неравенства $W_{O_2} \gg W_i$ (где W_{O_2} — скорость окисления) скорость цепного окисления определяется выражением [6]

$$W_{O_2} = k_2 k_6^{-1/2} [RH]\, W_i^{1/2} \qquad (4)$$

где k_2 и k_6 — константы скорости реакций:

$$RO_2^{\cdot} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\cdot}$$

$$RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \longrightarrow \text{молек. продукты.}$$

Опыты по окислению ХФ с инициатором показали, что зависимость (4) не выполняется. Как видно из рис. 4, скорость окисления в первом приближении зависит от концентрации ХФ и скорости инициирования следующим образом:

$$W_{O_2} = k_{эфф} [ХФ]^{1/2} W_i$$

Подобная зависимость до сих пор не встречалась при инициированном окислении углеводородов [6, 7] и кислородсодержащих соединений [8]. Первый порядок по инициатору можно объяснить линейным обрывом цепей, т. е. наличием в реакционной смеси ингибиторов. Однако в этом случае, во-первых, кинетические кривые окисления ХФ в присутствии инициатора должны были бы иметь периоды индукции, и, во-вторых, при измерении периодов индукции ингибированного окисления должно было наблюдаться явление синергизма (известно, что смеси двух ингибиторов вызывают явление синергизма [9]), что не имело места. В противном случае, вычисленное нами значение констан-

ты скорости инициирования не должно было бы соответствовать литературным данным [5], а получилось бы заниженным.

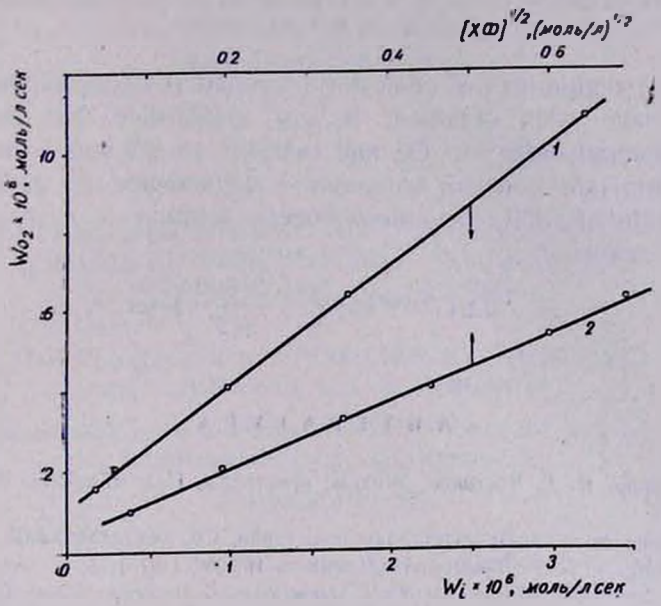


Рис. 4. Зависимость скорости окисления от: 1—скорости инициирования, $[ХФ]=0{,}48$ *моль/л*, 2 — концентрации $[ХФ]^{1/2}$, $W_i=1{,}75\cdot10^{-6}$ *моль/л·сек*. Растворитель хлорбензол, $t=75°$.

Наблюдаемый порядок по окисляемому веществу и первый порядок по инициатору могут быть кажущимися, но причину этого, на наш взгляд, необходимо искать либо в специфических свойствах жидких кристаллов, либо в химическом строении холестерических сложных эфиров. Ее, по-видимому, можно объяснить, исходя из представления о ходе реакции окисления в двух или нескольких направлениях.

ԽՈԼԵՍՏԵՐԻԼ ՖՈՐՄԻԱՏԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Է. ԴԻՆԳՉՅԱՆ, Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Մ. Դ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Բ. Բ. ԽԱՆՈՒԿԱՆՎ

Ստացված են խոլեստերիլ ֆորմիատի հարուցված հեղուկաֆազ օքսիդացման կինետիկ օրինաչափությունները։ Պարզվել է, որ ԽՖ օքսիդացման ռեակցիայի թվացող կարգը ըստ ֆորմիատի 0,5 է, իսկ ըստ հարուցիչի 1։ Որոշված է իզոդիզոբուտիրոնիտրիլի հարուցման հաստատունի ջերմաստիճանային կախվածությունը $k_i = 2{,}21\cdot10^{15}\cdot\exp\left(-\frac{31000}{RT}\right)$ *վրկ*$^{-1}$ *ԽՖ քլորբենզոլային լուծույթում։*

KINETIC REGULARITIES OF CHOLESTERYL FORMIATE OXIDATION

H. E. DINGCHIAN, R. L. VARDANIAN, M. G. VARDANIAN
and B. B. KHANUKAEV

Kinetic regularities of cholesteryl formiate (CF) liquidphase initiated oxidation have been obtained. It was established that the oxidation reaction apparent order for CF and initiator is 0,5 and 1, respectively. The initiation rate constant temperature dependence for azodiisobutyronitrile in oxidizing CF, in chlorobenzene solution is expressed by the following formula

$$k_i = 2{,}21 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{31000}{RT}\right) sec^{-1}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. И. Горина, И. Г. Чистяков,* Жидкие кристаллы, Изд. «Госунт», Иваново, 1974, стр. 90.
2. Конференция по жидким кристаллам соц. стран, Сб. докладов Халле, 1976.
3. *Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов,* Нефтехимия, **16**, 366 (1976).
4. *C. E. Boozer, G. S. Hammond, C. E. Hamilton, J. N. Sen,* J. Am. Chem. Soc., 77 3233 (1955).
5. *Е. Т. Денисов,* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. Изд. «Наука», М., 1971, стр. 51.
6. *Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965.
7. *Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус,* Роль среды в радикальноцепных реакциях окисления органических соединений, Изд. «Наука», М., 1973.
8. *Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков,* Механизм жидкофазного окисления кислородосодержащих соединений, Изд. «Наука», М., 1975.
9. *М. Я. Мескина, Н. А. Азатян, В. Г. Карпухина, З. К. Майзус,* Сб. «Теория и практика жидкофазного окисления», Изд. «Наука», М., 1974, стр. 232.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.924.5:547.233:541.49

ГОМОГЕННОЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, В. П. КУКОЛЕВ, Р. А. МЕЛИКЯН, М. М. ЧОБАНЯН и Н. А. ГЕВОРКЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

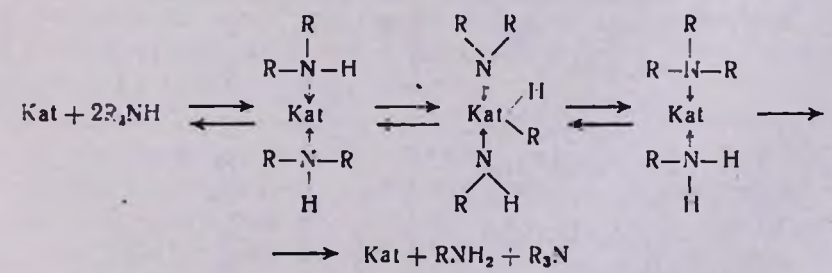
Поступило 9 VI 1976

Исследована реакция диспропорционирования дибутиламина и дициклогексиламина в присутствии комплексов переходных металлов. Найдено, что в результате реакции образуются соответствующие первичные и третичные амины.

Табл. 2, библ. ссылок 10.

Ранее сообщалось, что хелаты рутения в сочетании с трифенилфосфином катализируют диспропорционирование вторичных аминов [1]. Учитывая, что данная реакция представляет значительный теоретический и практический интерес, представлялось целесообразным исследовать ее более глубоко и разносторонне.

Диспропорционирование диалкиламинов под действием соединений переходных металлов может протекать по одной из возможных схем



В принципе не исключена возможность того, что первоначальная координация каждой из двух молекул исходного амина может осуществляться на разных металлических центрах с последующим переносом гидридного водорода и алкильного фрагмента по внутримолекулярному

механизму. Аналогичный процесс может также реализовываться на биядерных каталитических центрах.

Несмотря на специфику отдельных каталитических актов общим для них является необходимость образования промежуточных гидридного и алкильного комплексов, способных принимать участие в последующих стадиях реакции.

Образование гидридного комплекса, которое может иметь место при взаимодействии аминов с переходными металлами, описано в работе [2], где методом изотопного обмена показано, что соединения CH_3COOH, C_2H_5OH, морфолин в присутствии некоторых комплексов Ru″, Os″, Rh′, Jr′ образуют соответствующие гидридные комплексы.

Исходя из вышеизложенного можно было ожидать, что фосфиновые комплексы металлов платиновой группы, являющиеся, как известно, наиболее активными катализаторами гомогенного гидрирования, способными отрывать водород от различных органических соединений и переносить его на непредельные субстраты, могут оказаться активными также в реакции каталитического диспропорционирования различных аминов.

Кроме того, эти катализаторы должны обладать способностью разрывать связь N—C в амине, образуя при этом σ-алкильный (арильный) комплекс с последующим переносом этих фрагментов к другой молекуле амина.

Для подтверждения вышеизложенных предположений мы исследовали реакцию диспропорционирования некоторых вторичных аминов (дибутиламина и дициклогексиламина) в присутствии фосфиновых комплексов переходных металлов. Результаты приведены в табл. 1 и 2.

Таолица 1

Диспропорционирование дибутиламина в присутствии комплексов переходных металлов

Катализатор	Время реакции, *час*	Содержание бутиламина, %
$RuOHCl_3 + Ph_3P$	5	45
$(Ph_3P)_3RuCl_3$	6	49
$(Ph_3P)_3RuCl_2$	4,5	70
$(Ph_3P)_3RuHCl$	5,5	39
$(Ph_3P)_3RuH(CO)Cl$	5	70
$RhCl_3 \cdot 3H_2O + Ph_3P$	6	20
$(Ph_3P)_2Rh(CO)Cl$	5	3
$(Ph_3P)_3RhCl$	5	25
$(Ph_3P)_2Jr(CO)Cl$	5	8
$PdCl_2 + Ph_3P$	5	33
$(Ph_3P)_2NiCl_2$	5	нет
$(NH_4)_2OsCl_6 + Ph_3P$	6	18

Таблица 2

Диспропорционирование дициклогексиламина в присутствии комплексов переходных металлов

Катализатор	Время реакции, *час*	Содержание циклогексиламина, %
$RuOHCl_3 + Ph_3P$	2	60
$(Ph_3P)_3RuH(CO)Cl$	3	67
$RhCl_3 \cdot 3H_2O + Ph_3P$	3	14
$(NH_4)_2OsCl_6 + Ph_3P$	3	53
$(Ph_3P)_2Rh(CO)Cl$	3	64
$(Ph_3P)_3RhCl$	3	82
$(Ph_3P)_2NiCl_2$	3	17
$(Ph_3P)_2Jr(CO)Cl$	3	33
$PdCl_2 + Ph_3P$	3	15

Как видно из таблиц, практически все использованные трифенилфосфиновые комплексы переходных металлов проявляют каталитическую активность в реакции диспропорционирования, причем наибольшая активность наблюдается в случае рутениевых катализаторов. Естественно, что каталитическая активность при этом в значительной степени зависит от природы переходного металла, его лигандного окружения, температуры и других факторов. Следует также отметить, что при использовании катализаторов $(Ph_3P)_3RuCl_3$, $(Rh_3P)_3RuCl_3$. $(Ph_3P)_3HRu(CO)Cl$ процесс протекает с высокой селективностью, в то время как в присутствии других катализаторов наряду с продуктами диспропорционирования образуется ряд побочных веществ. Факт протекания диспропорционирования аминов с промежуточным образованием гидридных комплексов согласуется с выпадением металлических осадков в случае использования родиевых и палладиевых катализаторов, что, по-видимому, связано с восстановлением родия и палладия с помощью гидридного водорода. Интересно отметить, что выпадением металлических родия и палладия из их фосфиновых комплексов наблюдается также при использовании этих катализаторов в реакциях гомогенного гидрирования.

Косвенным подтверждением образования промежуточных гидридных комплексов может также служить тот факт, что в отсутствие трифенилфосфина (лиганда, стабилизирующего промежуточные гидридные комплексы) реакция диалкиламинов с солями переходных металлов, например с $RuOHCl_3$ и $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, приводит к очень быстрому восстановлению последних до соответствующих металлов. Определенным доказательством в пользу образования гидридных комплексов может служить выделение водорода в случае некоторых реакций.

Полученные данные указывают на сложный характер реакции, для выяснения отдельных стадий которой требуются кинетические иссле-

дования, изучение промежуточных комплексов и другие данные, являющиеся объектом дальнейших исследований.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты:

Дибутиламин использовали марки «х.ч.». Дициклогексиламин получали взаимодействием циклогексиламина с циклогексанолом в ксилоле по методике, приведенной в [3], октен-4 и декан использовали марки «х.ч.».

Комплексные металлографические катализаторы получали по приведенным в литературе методикам:

$(Ph_3P)_3RuCl_2$ [4]; $(Ph_3P)_3RuHCl$ [5]; $(Ph_3P)_3RuH(CO)Cl$ [6]; $(Ph_3P)_3RhCl$ [7];

$(Ph_3P)_2Rh(CO)Cl$ [8]; $(Ph_3P)_2Jr(CO)Cl$ [9]; $(Ph_3P)_2NiCl_2$ [10].

а) Диспропорционирование дибутиламина.

В колбе с дефлегматором, снабженным нисходящим холодильником в токе азота кипятилась смесь 20 *мл* (0,12 моля) дибутиламина и 0,008—0,001 моля катализатора. По мере образования бутиламин отгонялся из реакционной смеси и собирался дистиллят в интервале 75—90°. Ход процесса образования бутиламина контролировался методом ГЖХ с использованием октена-4 в качестве внутреннего стандарта. Повторной перегонкой из дистиллята выделен чистый бутиламин с т. кип. 74—76°/680 *мм*. Гидрохлорид, т. пл. 194—196° (выходы в пересчете на чистый бутиламин приведены в табл. 1).

Остаток в колбе смешивался с 30 *мл* эфира, декантировался от катализатора, пропускался через γ-окись алюминия и после удаления эфира перегонялся в вакууме: фракция с т. кип. 52—54°/6 *мм*—смесь аминов (до 15% от загруженного количества амина); фракция 65—66°/3 *мм*—трибутиламин. Количество трибутиламина в обоих фракциях определялось титрованием 0,1 N раствором хлорной кислоты после предварительного ацетилирования первичных и вторичных аминов избытком уксусного ангидрида [11]. По титрованию вторая фракция представляла собой чистый трибутиламин, пикрат, т. пл. 104—105° [12].

б) Диспропорционирование дициклогексиламина.

В колбу емкостью 15—20 *мл*, снабженную дефлегматором, в токе азота помещали 8 *мл* дициклогексиламина и 0,0004—0,00045 моля катализатора. Реакционную смесь кипятили 3—4 часа, собирая дистиллят в интервале 125—135°. Анализ проводили методом ГЖХ, используя *н*-декан в качестве внутреннего стандарта. Колонка содержит по 15% полиэтиленгликоля и парафина на хромосорбе W. Газ-носитель—гелий.

ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀՈՄՈԳԵՆ ԴԻՍՊՐՈՊՈՐՑԻԱՆԱՑՈՒՄԸ ԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ, Վ. Պ. ԿՈՒԿՈԼԵՎ, Ռ. Հ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ, Մ. Մ. ՉՈԲԱՆՅԱՆ և Ն. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է դիբուտիլամինի և դիցիկլոհեքսիլամինի դիսպրոպորցիանացման ռեակցիան անցումային մետաղների կոմպլեքսների ներկայությամբ։

Գտնվել է, որ ռեակցիայի արդյունքում համապատասխանաբար ստացվում են առաջնային և երրորդային ամիններ։

HOMOGENEOUS DISPROPORTIONATION OF SECONDARY AMINES IN THE PRESENCE OF TRANSITION METAL COMPLEXES

G. A. CHUKHAJIAN, V. P. KUKOLEV, R. H. MELIKIAN, M. M. CHOBANIAN and N. A. GUEVORKIAN

The disproportionation reaction of dibutyl amine and dicyclohexyl amine in the presence of transition metal complexes has been investigated.

The reaction products have proved to be primary and secondary amines, correspondingly.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. А. Чухаджян, Н. А. Геворкян*, ЖОХ, 45, 1193 (1975).
2. *G. G. Eberhart, Maher E. Tardos, L. Vaska*, Chem. Comm., 5, 290 (1973).
3. *D. Iulius, M. Erwin et al.*, Пат. СРР № 54590; РЖХим, 7Н131П (1975).
4. *T. Stephenson, G. Wilkinson*, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 945 (1966).
5. *P. Hallman, B. Mc. Carvey, G. Wilkinson*, J. Chem. Soc., A, 1968, 3143.
6. *K. Laing, Roper*, J. Chem. Soc., A, 1970, 2149.
7. *J. Osborn et al.*, J. Chem. Soc., A, 1966, 1711.
8. *A. Vallarino*, J. Chem. Soc., 1957, 2287.
9. *J. Collman, J. Kang*, J. Am. Chem. Soc., 89, 844 (1967).
10. *L. Venanzi*, J. Chem. Soc., 1958, 719.
11. *Губен-Вейль*, Методы орг. химии, ГХИ, М., 1963, т. II, стр. 672.
12. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. III, стр. 811.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

УДК 547.31+547.322

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXIX. СИНТЕЗ АЛКЕНИЛАЛЛЕНОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ЕНИНОВЫХ ХЛОРИДОВ ЦИНК-МЕДНОЙ ПАРОЙ

А. П. ХРИМЯН, А. В. КАРАПЕТЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 XII 1976

Восстановление винилпропаргильных хлоридов цинк-медной парой во многом аналогично восстановлению пропаргильных галогенидов. Первичные хлориды приводят к смеси енинов и алкенилалленов, а вторичные—только к алкенилалленам. Исключение составляет третичный 5-хлор-5-метил-1-гексен-3-ин, подвергающийся в ходе реакции преимущественно сольволизу.

Табл. 2, библ. ссылок 25.

Реакция восстановления—дегалоидирования пропаргильных галогенидов по Гинзбургу [1] является доступным и надежным способом получения алленов [2—6]. Распространением этой реакции на ениновые хлориды пропаргильного строения нам удалось наряду с существующими [7—13] разработать еще один способ получения алкенилалленов. Найдено, что оптимальным вариантом восстановления вторичных хлоридов I является проведение реакции в метаноле при 25—30°.

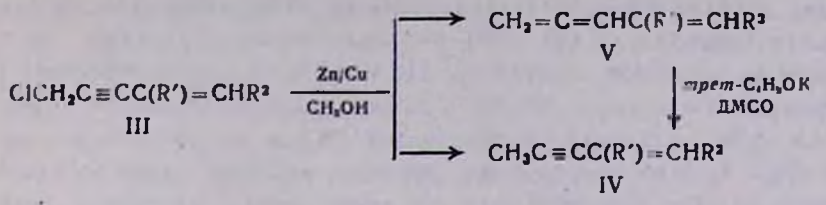
$$RCH(Cl)C{\equiv}CC(R')=CH_2 \xrightarrow[CH_3OH]{Zn/Cu} RCH=C=CHC(R')=CHR^2$$

I II

IIа $R=CH_3$, $R'=R^2=H$ IIб $R=R'=CH_3$, $R^2=H$ IIв $R=CH_3$, $R'=R^2=(CH_2)_4$
IIг $R=C_3H_7$, $R'=R^2=H$ IIд $R=C_3H_7$, $R'=CH_3$, $R^2=H$ IIе $R=i\text{-}C_3H_7$, $R'=R^2=H$
IIж $R=i\text{-}C_3H_7$, $R'=R^2=(CH_2)_4$ IIз $R=i\text{-}C_3H_7$, $R'=CH_3$, $R^2=H$

При повышении температуры реакции, а также применении этилового или *н*-бутилового спиртов существенно увеличиваются количества побочных продуктов. В случае Iг с помощью ГЖХ основное побочное соединение идентифицировано как 5,6-дипропил-1,9-декадиен-3,7-диин [14], являющийся димером углеводородного остатка исходного хлорида.

Первичные винилпропаргильные хлориды III при восстановлении цинк-медной парой аналогично пропаргильным галогенидам [15] приводят к смеси ениновых (IV) и алкенилалленовых (V) углеводородов в соотношении 1:3 по ГЖХ.



IIIa $R'=CH_3$, $R^2=H$; IIIб $R'=R^2=(CH_2)_4$

Отнесение хроматографических пиков было сделано согласно превращению Vб в IVб при обработке смеси этих соединений основанием.

Реакция восстановления третичного 5-хлор-5-метил-1-гексен-3-ина в большей степени сопровождается сольволизом, а количество продукта восстановления—5-метил-1,3,4-гексатриена, в смеси не превышает 30—40%. Кроме того, параллельно протекает также дегидрохлорирование с образованием 2-метил-1,5-гексадиен-3-ина, имеющего очень близкую точку кипения с целевым продуктом. Поэтому использовать реакцию для препаративного получения 5-метил-1,3,4-гексатриена невозможно.

Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование проводилось на приборе ЛХМ-8МД, 1 модели, колонка 2*м*×3*мм*, наполнитель 5% силикона ХЕ-60 на хроматоне N-AW (0,2—0,25 *мм*). Газ-носитель—гелий (60 *мл/мин*). ИК спектры сняты в тонком слое на UR-10. УФ спектры сняты в гексане на приборе «Spekord».

Спектры ЯМР сняты в CCl_4 на приборе «PERKIN-ELMER R-12-B» с рабочей частотой 60 *мгц*. В качестве внутреннего стандарта применялся ТМС.

Ениновые спирты, необходимые для синтеза хлоридов I и III, получены по [16—20], в том числе:

2-6-Диметил-1-гептен-3-ин-5-ол, т. кип 75—80°/9 *мм*, n_D^{20} 1,4668, выход 43,4%. Найдено %: C 77,81; H 9,78. Вычислено %: C 78,26; H 10,14.

1-(1'-Циклогексенил)-4-метил-1-пентин-3-ол, т. кип. 102°/1 *мм*; n_D^{20} 1,5100, 55%. Найдено %: C 80,65; H 10,05. Вычислено %: C 80,89; H 10,11.

1-(1'-Циклогексенил)-1-пропин-3-ол, т. кип. 113°/5 *мм*, n_D^{20} 1,5340. 60%. Найдено %: C 79,03; H 8,64. Вычислено %: C 79,41; H 8,89.

Ениновые хлориды I и III получены аналогично Iа [21] с употреблением эквимольного количества пиридина. Константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Восстановление вторичных ениновых хлоридов I. а) К цинк-медной паре [3], приготовленной из 13 *г* (0,2 моля) цинка в 30 *мл* абс. метанола, прибавили 1 *мл* раствора 0,1 моля хлорида I в 15 *мл* метанола,

После небольшого подогрева начинается экзотермическая реакция и нужная температура (25—30°) поддерживается медленным прикапыванием оставшегося раствора. По окончании прикапывания смесь нагревали 1 час при 30—40° и отфильтровали. Фильтрат разбавили 70 *мл* воды, подкислили разбавленной HCl и экстрагировали эфиром (в случае Iа и Iб—декалином). Эфирный экстракт промыли водой, высушили над $CaCl_2$ и перегнали (из декалиновых растворов вещества отгонялись в вакууме 25—50 *мм* рт. ст. в приемник охлажденный до —80°). Некоторые константы полученных алкенилалленов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Ениновые хлориды I и III

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	C, % найдено	C, % вычислено	H, % найдено	H, % вычислено	Cl, % найдено	Cl, % вычислено
Iа	51 [21]	34/10	1,4885						
Iб	47	45—49/10	1,4844	65,68	65,37	7,34	7,00	27,21	27,62
Iг	48 [21, 22]	59—62/10	1,4905	66,96	67,36	8,16	7,72	24,55	24,91
Iд	40	70/10	1,4825	70,01	69,64	8,05	8,30	22,25	22,68
Iе	55	55—57/10	1,4910	67,11	67,36	7,95	7,72	24,63	24,91
Iж	42	89—91/1	1,5210	73,50	73,28	8,48	8,65	17,88	18,06
Iз	35	65/10	1,4812	69,42	69,64	8,25	8,30	21,08	22,63
IIIа	65	34/10	1,4959	62,55	62,88	5,99	6,11	29,65	31,01
IIIб	60	75/1	1,5420	69,65	69,90	7,45	7,12	22,35	22,97
Iв	52	69/1	1,5300	70,86	71,21	7,95	7,71	20,73	21,06

Таблица 2

Алкенилаллены II

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Чистота по ГЖХ, %	C, % найдено	C, % вычислено	H, % найдено	H, % вычислено
IIа	25,0	70—73/680	1,4870	0,7456	95 [23]				
IIб	68,1	35/30	1,4738	0,7615	90	87,56	89,36	11,21	10,63
IIв	70,3	52—54/2	1,5330	0,8425	97	89,17	89,55	10,13	10,45
IIг	68,3	44/30	1,4768	0,7490	95 [24]				
IIд	58,3	62—65/33	1,4800	0,7575	93 [7]				
IIе	60,0	52—55/58	1,4770	0,7645	95	88,23	88,88	10,75	11,12
IIж	51,3	70—72/2	1,5148	0,8252	96	88,45	88,88	11,95	11,12
IIз	59,0	42/15	1,4778	0,7533	99	88,22	88,52	11,20	11,48

ИК спектры, ν, $см^{-1}$: 1940, 1615, 910, 990, 3100 (для IIа, IIг и IIе); 1950, 1620, 890, 3090 (для IIб, IIд и IIз); 1940, 1620, 790 (для IIв и IIж).

УФ спектры: λ_{max} 217—225 *нм* (ε=18025—21056).

ЯМР спектры σ(м. д.): соед. IIз—0,94 (6H) дублет (J=7 *гц*), 1,65 (3H) синглет (уширенный), 1,81—2,55 (1H) мультиплет, 4,73 (2H) мультиплет, 5,29 (1H) дублет (J=7 *гц*), расщепленный на два дублета (J = 7 *гц*), 5,81 (1H) дублет (J = 7 *гц*) дублетов (J=3 *гц*);

IIв—1,55 (3H) дублет (J = 7 *гц*) дублетов (J = 3 *гц*) 1,35—1,85 (4H) мультиплет (перекрывается с сигналом при 1,55), 1,75—2,25 (4H) мультиплет, 5,16 (1H) дублет (J=7 *гц*) квартетов (J=7 *гц*), 5,35—5,75 (2H) сл. мультиплет.

б) Аналогично предыдущему из 14,3 *г* (0,1 моля) хлорида Iг и цинк-медной пары, изготовленной из 13 *г* (0,2 моля) Zn в абс. этаноле, получено 3 *г* (≈30%) алкенилаллена IIг и 5 *г* продукта с т. кип. 75—80°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5045, состоящего по ГЖХ в основном из 5,6-дипропил-1,9-декадиен-3,7-диина.

Восстановление первичных ениновых хлоридов III. IIIа) Из 11,5 *г* (0,1 моля) хлорида IIIа при помощи цинк-медной пары (из 13 *г* Zn) аналогично предыдущему получено 5 *г* (62,5%) смеси IVа и Vа в соотношении 1:3 (по ГЖХ), т. кип. 70—80°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4680, d_4^{20} 0,7290. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 890, 1620, 1940, 2240, 3090. УФ спектр, λ, *мм*: 220, 230.

IIIб) Из 7,7 *г* (0,05 моля) хлорида и цинк-медной пары из 6,5 *г* Zn в 15 *мл* абс. метанола получено аналогично IIв 4,5 *г* (75%) смеси IVб и Vб (1:3), т. кип. 36—40°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5265, d_4^{20} 0,8991.

ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1620, 1965, 2235.

1-(1-Циклогексенил)-1-пропин(IVб). 2,8 *г* смеси IVб и Vб перемешали с 2,5 *мл* ДМСО и 1,2 *мл* раствора, приготовленного из 10 *г* трет-C_4H_9OK, 10 *г* трет-C_4H_9OH и 150 *мл* ДМСО. Полученную смесь нагревали 1 час при 60°, после чего прилили к ней 15 *мл* воды и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промыли водой, высушили над $CaCl_2$ и после удаления эфира остаток перегнали в вакууме. Выделено 1,4 *г* (50%) IVб [25], т. кип. 67—68°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4465, d_4^{20} 0,8615, чистота по ГЖХ 95%. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 970, 1610, 2240. ЯМР спектр, σ(м. д.): 1,23—1,83 мультиплет протонов метиленовых групп не по соседству с двойной связью, 1,85 синглет метильной группы, 1,71—2,28 мультиплет метиленовых групп у двойной связи, 5,85 уширенный синглет олефинового протона.

Восстановление 5-хлор-5-метил-1-гексен-3-ина. а) Из 26 *г* (0,2 моля) хлорида и цинк-медной пары из 26 *г* Zn в метаноле при 40—45° получено 10,8 *г* смеси, состоящей из 8,8% 2-метил-1,5-гексадиен-3-ина, 36,2% 5-метил-1,3,4-гексатриена [13] и 57,6% 5-метокси-5-метил-1-гексен-3-ина, перегоняющейся при 30—52°/48 *мм* (компоненты смеси идентифицированы по ГЖХ с известными образцами).

б) Восстановлением 13 *г* хлорида в абс. этаноле при 25—30° получено 4 *г* 2-метил-1,5-гексадиен-3-ина, 5-метил-1,3,4-гексатриена и 5-этокси-5-метил-1-гексен-3-ина в соотношении 20:53:25.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXXIX. ԱԼԿԵՆԻԼԱԼԼԵՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ, ՑԻՆԿ-ՊՂՆՁԱՅԻՆ ԶՈՒՅԳՈՎ ԵՆԻՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄՈՎ

Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ, Ա. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Վինիլպրոպարգիլային քլորիդների վերականգնումը ցինկ-պղնձային զույգով համանման է պրոպարգիլային հոմոլոգների վերականգնմանը։ Առաջնային քլորիդների վերականգնումը բերում է էնինների և ալկենիլալլենների խառնուրդի, իսկ երկրորդայինները—միայն ալկենիլալլենների։ Բացառություն է կազմում երրորդային 5-քլոր-5-մեթիլ-1-հեքսեն-3-ինը, որը ռեակցիայի ընթացքում հիմնականում ենթարկվում է սոլվոլիզի։

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXIX. SYNTHESIS OF ALKENYLALLENES BY REDUCTIONS OF ENYNIC CHLORIDES WITH ZINC-COPPER PAIR

A. P. KHRIMIAN, A. V. KARAPETIAN and Sh. H. BADANIAN

Reduction of vinylpropargyl chlorides with zinc-copper pair is in many aspects similar to that of propargyl halides. Reduction of primary chlorides leads to a mixture of enynes and alkenylallenes, while only the latter are formed in the case of secondary chlorides.

Tertiary 5-chloro-5-methyl-1-hexen-3-yn forms an exception which mainly undergoes solvolysis during the reaction.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Я. И. Гинзбург*, ЖОХ, 10, 513 (1940).
2. *И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 259.
3. *G. F. Hennion, J. J. Sheehan*, J. Am. Chem. Soc., 71, 1964 (1949).
4. *Я. М. Слободин*, ЖОХ 22, 1958 (1952).
5. *M. Bertrand*, Bull. Soc. chim. France, 1956, 461.
6. *P. D. Landor, S. R. Landor, E. S. Pepper*, J. Chem. Soc., (c), 1967, 185.
7. *А. А. Петров, В. А. Кормер, Т. В. Яковлева*, ЖОХ, 30, 2238 (1960).
8. *M. Bertrand*, Compt. rend., 247, 824 (1958).
9. *A. F. Thompson, E. N. Shaw*, J. Am. Chem. Soc., 64, 363 (1942).
10. *L. Skattebol*, J. Org. Chem., 31, 2789 (1966).
11. *E. T. Bond*, J. Org. Chem., 31, 3057 (1966).
12. *E. R. H. Jones, H. H. Lee, M C. Whiting*, J. Chem. Soc., 1960, 341.
13. *Ш. О. Бабаян, А. А. Пашаян, С. В. Аракелян, М. Г. Восканян*, Арм. хим. ж., 29, 53 (1975).
14. *М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 27, 941 (1974).
15. *T. L. Jakobs, E. G. Teach, D. Weiss*, J. Am. Chem. Soc., 77, 6254 (1955).
16. *С. А. Вартанян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 107 (1959).
17. *И. Н. Назаров, А. И. Елизарова*, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 189.

18. *С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Баданян,* Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 449 (1962).
19. *И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова,* ЖОХ, 20, 2026 (1950).
20. *L. Brandsma,* „Preparative acetilenic chemistry", Elsevier publishing company, 1971, 69.
21. *С. А. Вартанян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян,* ЖОрХ, 3, 1967 (1967).
22. *С. А. Вартанян Ш. О. Баданян, М. Г. Айвазян,* Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 366 (1965).
23. *Я. Н. Слободин, И. Н. Эгенбург,* ЖОрХ, 9, 1793 (1973).
24. *А. Л. Петров, В. А. Кормер, Изв.* ВШ. 3, 112 (1966).
25. *M. Mousseron, J. Jullien,* Bull. Soc. chim. France, 1946, 239.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

УДК 547.253.3+547.281+547.288.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-БЕНЗИЛИДЕНБЕНЗИЛАМИНА С НЕНАСЫЩЕННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Л. В. АСРАТЯН, А Ц. МАЛХАСЯН, Л. В. РЕВАЗОВА и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 3 XII 1976

Изучено взаимодействие N-бензилиденбензиламина с инденом, индолом, N-этилиндолом, α-метилиндолом и диизопропенилацетиленом в присутствии каталитических количеств натрия без растворителя и в растворителе (бензол, гексаметилфосфоротриамид).

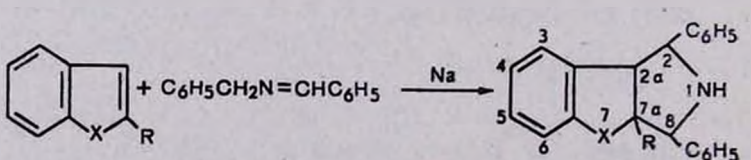
Установлено, что в случае индена и диизопропенилацетилена имеет место 3+2-циклоприсоединение с образованием производных пирролидина. В случае индола и его производных циклоалкилирование с образованием изомерных аналогов производных природного алкалоида эзерина имеет место лишь в гаксаметилфосфоротриамиде, причем заместитель у индольного азота почти не влияет на ход реакции, а заместитель в α-положении индола значительно замедляет процесс.

Библ. ссылок 9.

Известно, что 1,3-дифенил-2-азааллиллитий вступает в реакцию 3+2-анионного циклоприсоединения с соединениями, содержащими C=C [1], C=N [2], C≡N [3], N=N [4], C=S [5] связи.

Недавно нами было показано, что аналогичная реакция гладко протекает и при взаимодействии N-бензилиденбензиламина I со стиролом и его производными в присутствии каталитических количеств металлического натрия [6—8].

В настоящем сообщении с целью синтеза многоядерных конденсированных циклических систем нами изучено взаимодействие индена, индола, N-этилиндола и α-метилиндола с I в присутствии каталитических количеств натрия.



I II—V

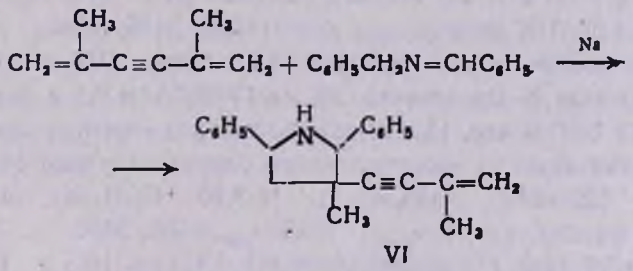
II X=CH_2, R=H; III X=NH, R=H; IV X=N—C_2H_5, R=H; V X=NH, R=CH_3

Показано, что при нагревании эквимольной смеси I с инденом до 80° начинается бурная экзотермическая реакция, температура смеси достигает 160° и в результате с ~67% выходом образуется 2,8-ди-

фенил-2,2а,7а,8-тетрагидропирроло[2,8-с]инден (II). Образование II с 62% выходом наблюдается и при 3-часовом кипячении эквимольной смеси I и индена в присутствии натрия в бензоле.

В отличие от индена в случае индола, N-этилиндола и α-метилиндола реакция имеет место только в апротонном диполярном растворителе—гексаметилфосфоротриамиде (ГМФТА) и приводит соответственно к 2,8-дифенил-2,2а,7а,8-тетрагидропирроло[2,8-с]индолу (III), 2,8-дифенил-7-N-этил-2,2а,7а,8-тетрагидропирроло[2,8-с]индолу (IV) и 2,8-дифенил-7а-метил-2,2а,7а,8-тетрагидропирроло[2,8-с]индолу (V). Выходы циклоалкилированного продукта в случае индола и N-этилиндола составляют 47,7 и 42,4%, соответственно, в то время как в случае α-метилиндола—лишь 29,8%, что можно объяснить наличием стерических затруднений в молекуле последнего. Строение полученных продуктов доказано элементным и ИК спектральным анализами, а также их неизменяемостью после 5-часового нагревания с разбавленной серной кислотой и последующей обработки щелочью.

На примере диизопропенилацетилена (ДИПА) показано, что в реакцию циклоалкилирования легко вступают и дивинилацетиленовые углеводороды. При этом с выходом 38,2% нами выделен только моноциклический продукт — 2,5-дифенил-3-метил-3-(3′-метил-3-3′-бутен-1′-инил)пирролидин (VI)



По-видимому, в процессе имеет место и дальнейшее циклоалкилирование VI, однако этот продукт в индивидуальном виде нами не выделен. Следует отметить, что применение ГМФТА повышает выход VI до 60%.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе ИКС-22.

Газо-жидкостное хроматографирование проводилось на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 60 *мл/мин,* размеры колонки 1000×2 *мм,* неподвижная фаза ПДЭГС 10%, на хроматоне N, температура 200—300°).

N-Этилиндол синтезирован по методике [9].

Взаимодействие I с индолом. а) Смесь 19,5 *г* (0,1 моля) I, 11,6 *г* (0,1 моля) индена и 0,1 *г* натрия перемешивают при нагревании

до 80°. Температура реакционной смеси самопроизвольно поднимается до 160°. После охлаждения приливают 20 *мл* метилового спирта для нейтрализации непрореагировавшего натрия, затем отгоняют исходные, остаток экстрагируют горячим спиртом, фильтруют выпавшие кристаллы и промывают гексаном. Перекристаллизацию осадка проводят из спирта. Получено 20,9 *г* (67,3%) II с т. пл. 150—151°, найдено %: N 4,49, $C_{23}H_{21}N$, вычислено %: N 4,50. ИК спектр, ν_{NH}, $см^{-1}$: 1580, 3330.

б) Смесь 19,5 *г* (0,1 моля) I, II, 6 *г* (0,1 моля) индена, 0,1 *г* натрия и 20 *мл* абс. бензола кипятят при 80° 3 часа. Обработкой, аналогичной предыдущей, получено 19,3 *г* (62,1%) II.

Все синтезированные циклические продукты не подвергались изменению после 5-часового нагревания до 80—90° с 10% H_2SO_4 и последующего подщелочения.

Взаимодействие I с индолом. Смесь 19,5 *г* (0,1 моля) I, II, 7 *г* (0,1 моля) индола, 20 *мл* ГМФТА и 0,1 *г* натрия перемешивают при нагревании до 95°, температура экзотермической реакции достигает 156°. После охлаждения реакционную смесь нагревают при 130° 2,5 часа, затем добавляют 20 *мл* метилового спирта, перемешивают и отгоняют непрореагировавшиеся исходные, остаток экстрагируют горячим гексаном. Перекристаллизацию осадка проводят из гексана. Получено 14,9 *г* (47,7%) III с т. пл. 91—92°, найдено %: N 8,79, $C_{22}H_{20}N_2$, вычислено %: N 8,98. ИК спектр, ν_{NH} $см^{-1}$: 1580, 3445, 3490.

Взаимодействие I с N-этилиндолом. Смесь 19,5 *г* (0,1 моля) I, 14,5 *г* (0,1 моля) N-этилиндола, 20 *мл* ГМФТА и 0,1 *г* натрия перемешивают при 130° 6 час. После обработки, аналогичной предыдущей, и перекристаллизации из изопропилового спирта получено 14,4 *г* (42,4%) IV с т. пл. 238—239°, найдено %: N 8,20, $C_{24}H_{24}N_2$, вычислено %: N 8,23. ИК спектр, $см^{-1}$: $\nu_{C_2H_5}$, 1395, ν_{NH} 1580, 3430.

Взаимодействие I с α-метилиндолом. Смесь 19,5 *г* (0,1 моля) I, 13,1 *г* (0,1 моля) α-метилиндола, 20 *мл* ГМФТА и 0,1 *г* натрия перемешивают при 160° 9 час. После обработки, аналогичной предыдущей, и перекристаллизации из гексана получено 9,7 *г* (29,8%) V с т. пл. 113—114°, найдено %: N 8,99, $C_{23}H_{22}N_2$, вычислено %: N 8,60. ИК спектр, $см^{-1}$: ν_{CH_3} 1360, ν_{NH} 1580, 3400, 3460.

Взаимодействие I с ДИПА. а) Смесь 19,5 *г* (0,1 моля) I, 10,6 *г* (0,1 моля) ДИПА, 20 *мл* ГМФТА, 0,1 *г* натрия и 0,1 *г* неозона «Д» перемешивают при нагревании до 95° (температура реакционной смеси самопроизвольно достигает 196°), охлаждают и прекращают перемешивание. Реакционную смесь декантируют с натрия и перегоняют. Получено 18 *г* (59,8%) VI с т. кип. 234—237°/2 *мм*, n_D^{20} 1,6182, найдено %: N 4,98, $C_{22}H_{23}N$, вычислено %: N 4,65. ИК спектр, $см^{-1}$: $\nu_{-C(CH_3)=CH_2}$ 870, 1637, 3042, $\nu_{-C\equiv C-}$ 2320, ν_{NH} 1580, 3440.

б) Смесь 39 *г* (0,2 моля) I, 10,6 *г* (0,1 моля) ДИПА, 0,1 *г* натрия и 0,1 *г* неозона «Д» перемешивают при нагревании до 95°, температура

реакционной смеси самопроизвольно поднимается до 148°. Нагревают при 120° 2 часа. Получено 11,5 г (38,2%) VI.

Индивидуальность всех полученных продуктов доказана при помощи ГЖХ.

N-ԲԵՆԶԻԼԻԴԵՆԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Լ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Լ. Վ. ՌԵՎԱԶՈՎԱ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

N-Բենզիլիդենբենզիլամինի 3+2 ցիկլոալկիլումը ինդենի, ինդոլի, N-էթիլինդոլի, α-մեթիլինդոլի և դիիզոպրոպենիլբենզոլի հետ նատրիումի կատալիտիկ քանակությամբ բենզոլում և պիրրոլիդինի ածանցյալների առաջացմանը։

INTERACTION OF N-BENZYLIDENEBENZYLAMINE WITH UNSATURATED COMPOUNDS

L. V. HASRATIAN, A. Ts. MALKHASSIAN, L. V. REVAZOVA and G. T. MARTIROSSIAN

The interaction of N-benzylidene benzylamine with indene, indole, N-ethylindole, α-methylindole and diisopropenylacetylene in the presence of catalytic amounts of sodium in solvent (benzene, HMPTA) or without it has been investigated. In all cases products of anionic 3 + 2-cycloalkylation are formed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Th. Kauffmann, H. Berg, E. Koppelmann*, Angew. Chem., 82, 396 (1970).
2. *Th. Kauffmann, H. Berg, E. Ludorf, A. Woltermann*, Angew. Chem., 82, 986 (1970).
3. *Th. Kauffmann, A. Busch, K. Habersaat, E. Koppelmann*, Angew. Chem., 85, 584 (1973).
4. *Th. Kauffmann, D. Berger, B. Ycherer, A. Woltermann*, Angew. Chem., 82, 987 (1970).
5. *Th. Kauffmann, R. Eldenschink*, Angew. Chem., 85, 583 (1973).
6. *Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, С. О. Мисарян*, ДАН Арм. ССР, 58, 216 (1974).
7. *А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, Г. Т. Мартиросян*, Арм. хим. ж., 28, 477 (1975).
8. *Л. В. Асратян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян*, Арм. хим. ж., 29, 318 (1976).
9. *Н. Н. Суворов, Ю. И. Смушкевич, В. С. Вележева, В. С. Рожков, С. В. Симаков*, ХГС, 2, 191 (1976).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

УДК 547.253.3+547.281+547.228.2

АЛКИЛИРОВАНИЕ N-БЕНЗИЛ-N-ЦИКЛОПЕНТИЛИДЕН- И N-ЦИКЛОГЕКСИЛИДЕНАМИНОВ СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ НАТРИЯ

А. Ц. КАЗАРЯН, С. О. МИСАРЯН, Л. В. ГЕВАЗОВА и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 8 XII 1976

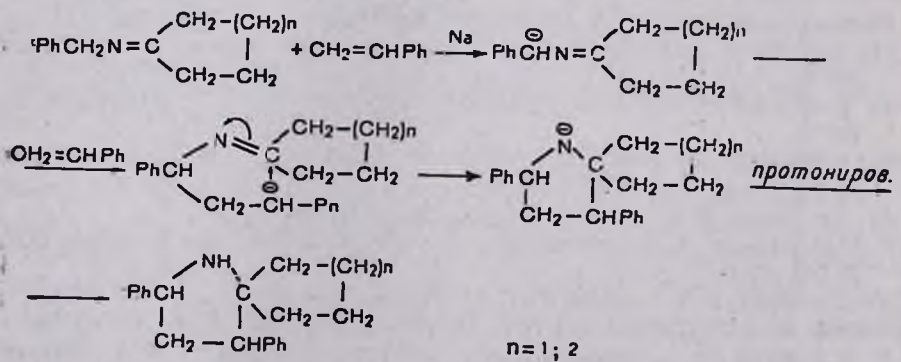
Изучено алкилирование N-бензил-N-циклопентилиден- и N-циклогексилиденаминов стиролом в присутствии натрия.

Установлено, что при этом имеют место реакции α-С-алкилирования по циклопентильному и циклогексильному фрагментам, имин-иминной изомеризации, а также 3+2-циклоалкилирования с образованием соответствующих спиросоединений.

Библ. ссылок 3.

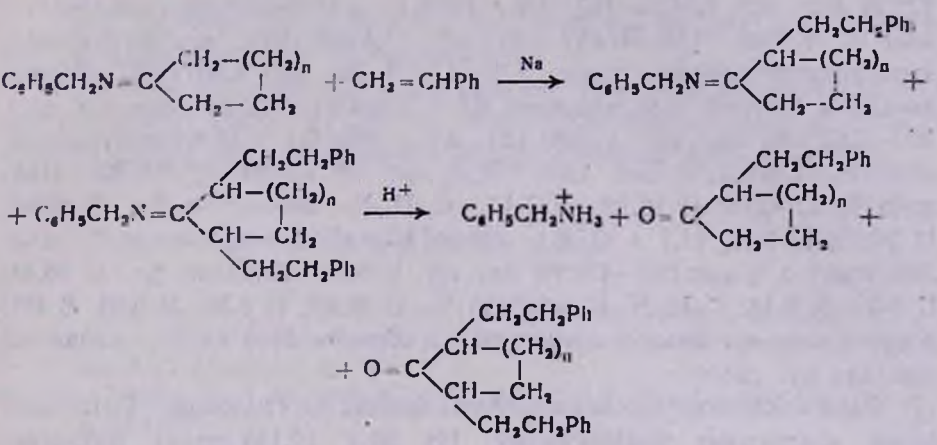
Недавно на примере N-замещенных иминов изомасляного альдегида было показано, что замена N-алкильной группы N-бензильной полностью меняет направление катализируемого щелочными металлами алкилирования стиролом. Благодаря наличию подвижных бензильных атомов водорода при этом происходит анионное 3+2-циклоприсоединение с образованием производных пирролидина [1].

По аналогии с этим следовало ожидать образования спиросоединений при взаимодействии N-бензил-N-циклопентилиден- и N-циклогексилиденаминов со стиролом по схеме.



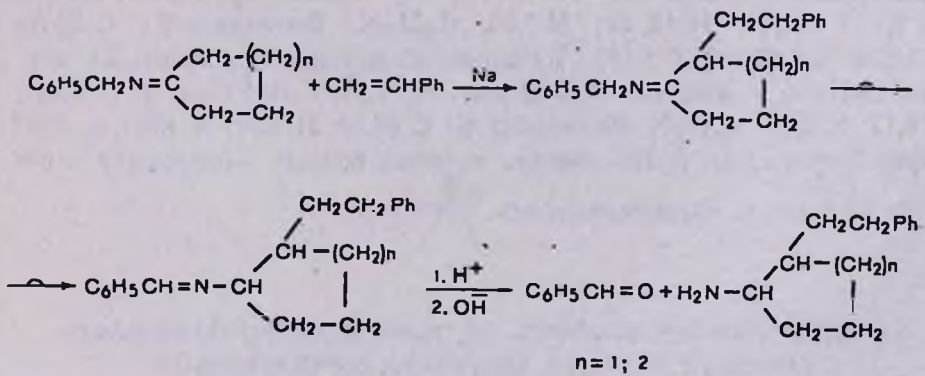
И действительно, в результате реакции нами были получены спиро [3,5-дифенилпирролидин-2,1′-циклопентан] и спиро[3,5-дифенилпирролидин-2,1′-циклогексан] с выходами 25 и 47%, соответственно.

В отличие от N-бензил-N-изобутилиденамина в этих случаях имеет место и обычное α-С-алкилирование, о чем свидетельствует наличие α-(β-фенилэтил)циклопентанона (30%), α,α′-ди(β-фенилэтил)циклопентанона (6%), α-(β-фенилэтил)циклогексанона (9,3%), α,α′-ди(β-фенилэтил)циклогексанона (6,3%) и бензиламина (36,3 и 5%) в продуктах кислотного гидролиза полученных иминов.



n=1; 2.

При этом нами выделен также бензальдегид (4—13,4%), α-(β-фенилэтил)циклопентил- (10,4%) и α-(β-фенилэтил)циклогексиламины (18,4%), образование которых представляется через прототропную имин-иминную изомеризацию продуктов нормального α-С-алкилирования.



n=1; 2

Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных продуктов доказана при помощи ГЖХ на хроматографе «Цвет-2» (газ-носитель—азот, скорость 35—37 *мл/мин*, твердая фаза—хроматон Н, неподвижная фаза—5% силоксановый эластомер SE-30, длина колонки 2 *м*, температура 200—350°).

Взаимодействие N-циклопентилиденбензиламина со стиролом Смесь 29,4 *г* (0,17 моля) N-циклопентилиденбензиламина, 17,7 *г* (0,17 моля) стирола, 60 *мл* бензола и 0,05 *г* натрия кипятили 3—4 часа. После удаления бензола перегонкой получено 40,2 *г* вещества с т. кип. 190—235°/3 *мм*, которое подвергли гидролизу 10% серной кислотой и экстрагировали эфиром. Получено 0,7 *г* (4%) бензальдегида с т. кип. 73°/20 *мм*; n_D^{20} 1,5455 [2], 9,6 *г* (30%) α-(β-фенилэтил)циклопентанона с т. кип. 110—114°/1 *мм*; n_D^{20} 1,5250 [3], α,α′-ди(β-фенилэтил)циклопентанона с т. кип. 175—179°/1 *мм*; n_D^{20} 1,5611 [3]. Подщелочением кислого слоя получено 6,6 *г* (36,3%) бензиламина с т. кип. 180—182°/680 *мм*; n_D^{20} 1,5400 [2], 2,3 *г* (10,4%) α-(β-фенилэтил)циклопентиламина с. т. кип. 155—160°/4 *мм*; n_D^{20} 1,5320; d_4^{20} 0,9783. Найдено %: C 82,68; H 10,22; N 7,17. $C_{13}H_{19}N$. Вычислено %: C 82,54; H 10,05; N 7,40, 11,7 *г* (25%) спиро[3,5-дифенилпирролидин-2,1′-циклопентан] с т. кип.192—195°/2 *мм*; n_D^{20} 1,5830. Найдено %: C 86,44; H 8,72; N 5,17. $C_{20}H_{23}N$. Вычислено %: C 86,64; H 8,30; N 5,03. В ИК спектре имеются полосы поглощения в области 3300 $см^{-1}$, характерные для NH связи.

Взаимодействие циклогексилбензиламина со стиролом. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 29 *г* (0,155 моля) циклогексилиденбензиламина, 16,1 *г* (0,155 моля) стирола, 60 *мл* бензола и 0,05 *г* натрия получено 2,2 *г* (13,4%) бензальдегида с т. кип. 73°/20 *мм*, 2,9 *г* (9,4%) α-(β-фенилэтил)циклогексанона с. т. кип. 148—151°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5300 [3], 1,5 *г* (6,5%) α,α′-ди(β-фенилэтил)циклогексанона с т. кип. 209—221°/2 *мм*; n_D^{20} 1,5570 [3], 0,83 *г* (5%) бензиламина с т. кип. 184°/680 *мм*, n_D^{20} 1,5440, 5,8 *г* (18,4%) α-(β-фенилэтил)циклогексиламина с т. кип. 136—141°/2 *мм*; n_D^{20} 1,5389; d_4^{20} 0,9817. Найдено %: C 82,52; H 10, 61; N 7,05, $C_{14}H_{21}N$. Вычислено %: C 82,76; H 10,36; N 6,89 и 21,6 *г* (47,8%) спиро[3,5-дифенилпирролидин-2,1′-циклогексан]а с. т. кип. 195—203°/2 *мм*; n_D^{20} 1,5763. Найдено %: C 86,32; H 8,17; N 5,02. $C_{21}H_{25}N$. Вычислено %: C 86,59; H 8,59; N 4,81; R_f 0,63 (эфир-бензол, 1:5). В ИК спектре имеются полосы поглощения в области 3300 $см^{-1}$, характерные для >NH связи.

N-ԲԵՆԶԻԼ-N-ՑԻԿԼՈՊԵՆՏԻԼԻԴԵՆ- ԵՎ N-ՑԻԿԼՈՀԵՔՍԻԼԻԴԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼՈՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Հ. Ց. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Հ. ՄԻՍԱՐՅԱՆ, Լ. Վ. ՌԵՎԱԶՈՎԱ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N-բենզիլ-N-ցիկլոպենտիլիդեն- և N-ցիկլոհեքսիլիդենամինների ալկիլումը ստիրոլով նատրիումի ներկայությամբ, ցույց է տրված, որ տեղի է ունենում α-C-ալկիլում ցիկլոպենտիլային և ցիկլոհեքսիլային ֆրագմենտների կողմում, իմին-իմինային իզոմերում, ինչպես նաև ցիկլոալկիլում համապատասխան սպիրոմիացությունների առաջացմամբ։

ALKYLATION OF N-BENZYL-N-CYCLOPENTYLIDENE- AND N-CYCLOHEXYLIDENAMINES WITH STYRENE IN THE PRESENCE OF SODIUM

H. Ts. KAZARIAN, S. O. MISSARIAN, L. V. REVAZOVA and G. T. MARTIROSSIAN

The alkylation of N-benzyl-N-cyclopentylidene and N-cyclohexylidenamines with styrene has been studied.

It has been shown that α-C-alkylation takes place at the cyclopentyl and cyclohexyl sites, as well as imine-imine isomerization and 3 + 2-cycloalkylation with the formation of corresponding spirocompounds.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян*, Арм. хим. ж., 29, 938 (1976).
2. *А. Е. Агрономов, Ю. С. Шабаров*, Лабораторные работы в органическом практикуме, 1974, М., Изд. «Химия», стр. 85, 91.
3. *Э. А. Григорян, А. Ц. Казарян, К. С. Лусарорян, Г. Т. Мартиросян*, Арм. хим. ж., 27, 304 (1974).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

УДК 645.18+547.32

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ С ГАЛОИДНЫМИ 2-МЕТИЛБУТИНАМИ-3

М. Ж. ОВАКИМЯН, Р. К. ЛУЛУКЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 XII 1976

Показано, что трифенил- и трибутилфосфины с 2-хлор- и 2-бром-2-метилбутинами-3 образуют смеси фосфониевых солей с алленовой, сопряженной диеновой и ацетиленовой группами, причем в трифенилфосфониевых солях тройная связь в ацетиленовом изомере находится в α-положении, а в трибутилфосфониевых солях—в β-положении. Установлено, что при нагревании хлористые соли трибутил- и трифенил-3,3-диметилалленилфосфония, а также хлористый трибутил-1,1-диметилпропин-2-илфосфоний полностью изомеризуются в соли с 3-метилбутадиен-1,3-ильной группой. В случае бромистых солей алленилфосфония наблюдается более медленная изомеризация. Обсуждается химизм изомеризации.

Показано также, что трибутилфосфин взаимодействует с 1-бром-3-метилбутадиеном-1,2 с образованием чистой соли с 3-метилбутадиен-1,3-ильной группой.

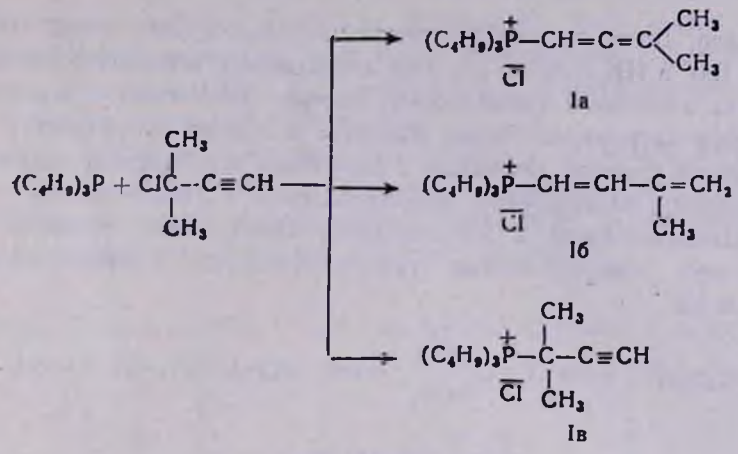
Библ. ссылок 4.

В предыдущих сообщениях было установлено, что взаимодействие бромистых пропаргила, бутин-2-ила [1] и 3-фенилпропин-2-ила [2] с третичными фосфинами сопровождается прототропной изомеризацией.

Интересно было выяснить, какое влияние на ход реакции окажет разветвление у α-углеродного атома пропаргильного галогенида.

С этой целью в настоящей работе исследовано поведение 2-хлор- и 2-бром-2-метилбутинов-3 по отношению к трибутил- и трифенилфосфинам.

Взаимодействие эквимольных количеств трибутилфосфина и 2-хлор-2-метилбутина-3 уже при комнатной температуре привело к образованию смеси солей с алленовой, сопряженной диеновой и концевой ацетиленовой группами. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения при 1610, 1625, 1970 и 2110 $см^{-1}$.



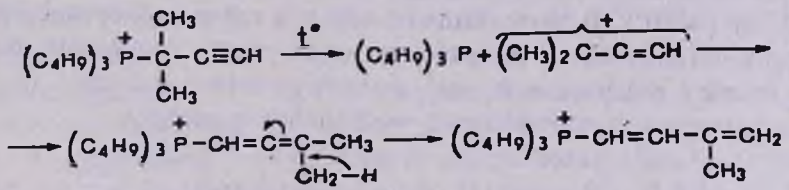
Ia

Iб

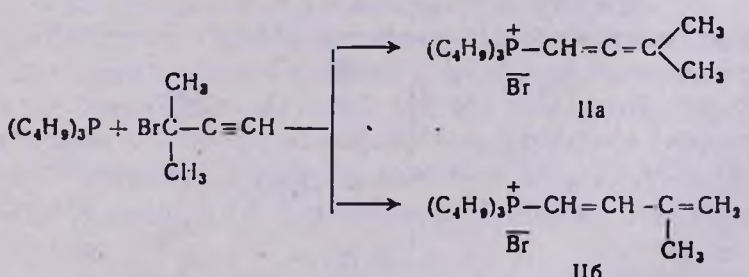
Iв

При нагревании этой смеси при 100° в течение 13 час. была получена чистая соль с сопряженной диеновой группой (Iб).

Образование соли с сопряженной диеновой группой из соли с ацетиленовой группой вряд ли можно представить себе иначе, чем через промежуточное образование соли с α-алленовой группой в результате расщепления по карбкатионному механизму с последующей изомеризацией.



С 2-бром-2-метилбутином-3 трибутилфосфин дает смесь солей с алленовой и сопряженной диеновой группами.



IIa

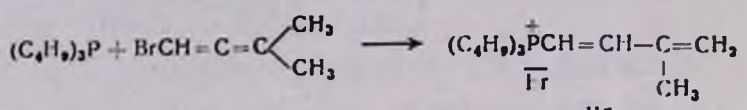
IIб

Отсутствие ацетиленового изомера в этом случае объясняется, по-видимому, стерическими затруднениями, создаваемыми атомом брома у α-углеродного атома, препятствующими протеканию реакции без переноса реакционного центра.

Интересно отметить, что в условиях изомеризации хлористой соли трибутил-3,3-диметилпропадиенилфосфония бромистая соль изменяется

очень мало. Даже после 60-часового нагревания полученной смеси солей при 100° в ИК спектре все еще наблюдалось небольшое поглощение в области алленовой группировки, которое полностью исчезает после 70-часового нагревания. Такое различие в поведении хлористой и бромистой солей связано, очевидно, с различной основностью хлора и брома, играющих, по-видимому, некоторую роль в изомеризации.

Образование соли с 3-метил-1,3-бутадиенильной группой имело место и при взаимодействии трибутилфосфина с 1-бром-3-метилбутадиеном-1,2.

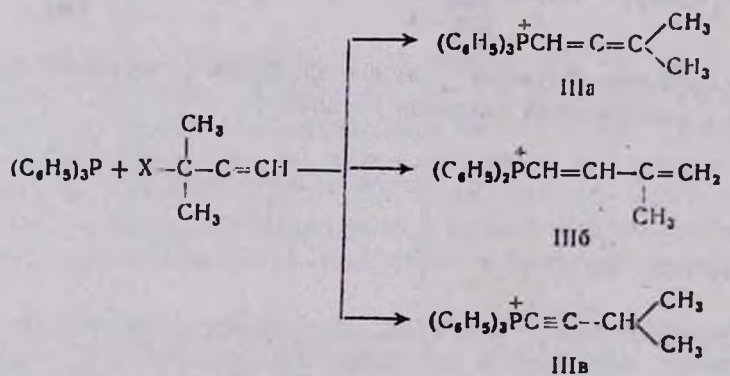


IIб

Специально поставленным опытом показано, что соль с сопряженной диеновой группировкой не получается из продукта изомеризации алленового бромида—диенового бромида с атомом брома у двойной связи.

Вовлечь трифенилфосфин в реакцию с 1-бром-3-метилбутадиеном-1,2 нам не удалось.

С 2-хлор-2-метил- и 2-бром-2-метилбутинами-3 трифенилфосфин реагирует очень медленно. Поэтому реакцию приходится проводить при нагревании (~80°). В ее результате, как и в случае трибутилфосфина и 2-хлор-2-метилбутина-3, получается смесь трех изомерных фосфониевых солей с той разницей, что в ацетиленовом изомере тройная связь находится в α-положении к фосфониевому центру.



X=Cl, Br.

Отсутствие концевого ацетиленового изомера в этих случаях, по-видимому, связано со стерическими факторами. Наличие же α-ацетиленовой соли обусловлено большей протонной подвижностью α-водородных атомов в трифенилфосфониевых солях по сравнению с трибутилфосфониевыми.

Нагревание смеси трифенилфосфониевых солей, полученной из 2-хлор-2-метилбутина-3, в течение 28 час. привело к полному исчезно-

вению алленового изомера. В случае бромистой соли здесь также наблюдалось более медленное протекание изомеризации. После 40-часового нагревания при 100° в ИК спектре все еще наблюдались поглощения, присущие алленовой группировке.

Строение полученных фосфониевых солей с 3-метил-1,3-бутадиенильной группой установлено на примере бромистой соли бромированием, а также щелочным расщеплением, приведшим к образованию в качестве бесфосфорного продукта изопрена по схеме

$$(C_4H_9)_3\overset{+}{P}-CH=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 \xrightarrow{\overline{OH}} (C_4H_9)_3PO + CH_2=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$$

Экспериментальная часть

1. *Взаимодействие трибутилфосфина с 2-хлор-2-метилбутином-3.* К 2,6 *г* (0,013 моля) трибутилфосфина, растворенного в 10 *мл* абс. эфира, в токе азота прикапывали 1,3 *г* (0,013 моля) 2-хлор-2-метилбутина-3 [3]. Образование соли началось уже при комнатной температуре. Для ускорения реакции смесь нагревали на водяной бане 8 час. Образовавшийся осадок отделили декантированием, тщательно промыли сухим эфиром и высушили в вакууме. Получили 3,2 *г* (82,3%) смеси солей Iа—Iв. Найдено %: P 9,52; $\overline{Cl}$ 11,21. $C_{17}H_{34}PCl$. Вычислено %: P 10,16; $\overline{Cl}$ 11,63.

ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1600, 1625 (сопр. диен), 1970 (аллен), 2110 (монозам. ацетилен), 930, 970 (незам. вин. гр.).

Iа. *Изомеризация.* 1 *г* полученной смеси солей Iа—Iв нагревали при 100° 13 час. Получили 1 *г* соли Iб. Найдено %: P 9,45; Cl 11,21.

ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1600, 1625 (сопр. диен), 930, 970 (незам. вин. гр.).

Т. пл. соли определить не удалось из-за ее вязкости.

2. *Взаимодействие трибутилфосфина с 2-бром-2-метилбутином-3.* К 2,4 *г* (0,012 моля) трибутилфосфина в токе азота прикапывали 1,8 *г* (0,012 моля) 2-бром-2-метилбутина-3 [4]. На следующий день образовавшийся осадок отделили декантированием, тщательно промыли сухим эфиром и высушили в вакууме. Получили 2,2 *г* (52,4%) смеси солей IIа—IIб. Найдено %: P 8,26; $\overline{Br}$ 22,11. $C_{17}H_{34}PBr$. Вычислено %: P 8,87; Br 22,89.

ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1605, 1635 (сопр. диен), 1968 (аллен), 930, 970 (незам. вин. гр.).

2а. Изомеризация. 1 *г* смеси солей IIа—IIб нагревали до 100° 60 час. Получили 1 *г* смеси солей IIа—IIб. Найдено %: P 8,17; $\overline{Br}$ 22,06.

ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1605, 1625 (сопр. диен), 1968 (аллен), 930, 970 (незам. вин. гр.).

3. Взаимодействие трибутилфосфина с 1-бром-3-метилбутадиеном-1,2. Смесь 8,9 *г* (0,044 моля) трибутилфосфина и 6.5 *г* (0,044 моля) 1-бром-3-метилбутадиена-1,2 [4] нагревали на кипящей водяной бане 20 час. Образовавшийся осадок тщательно промыли сухим эфиром и высушили в вакууме. Получили 12,2 *г* (79,2%) соли IIб. Найдено %: P 8,90; Br 23.76.

ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1605, 1625 (сопр. диен), 930, 970 (незам. вин. гр.).

3а. Бромирование. К 3,5 *г* (0,01 моля) соли, растворенной в 10 *мл* хлороформа, прикапывали 3,2 *г* (0,02 моля) брома. Хлороформ удалили, остаток промыли сухим эфиром и высушили в вакууме. Получили 4,1 *г* (61,2%) бромистого трибутил-1,2,2,3-тетрабром-3-метилбутилфосфония, представляющего собой коричневое вязкое масло. Найдено %: P 4,90; Br 59,86. $C_{17}H_{34}PBr_5$. Вычислено %: P 4,63; Br 59,96.

В ИК спектре отсутствуют полосы поглощения, характерные для непредельных связей.

3б. Щелочное расщепление. Смесь 8,2 *г* (0,023 моля) соли и 2,6 *г* (0,046 моля) едкого кали в 7,8 *мл* воды нагревали в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником и змеевиком, охлаждаемым до —70°, при постоянном токе азота при температуре реакционной смеси 120—130°. Воду отгоняли до тех пор, пока температура реакционной смеси не превышала 130°. Затем к остатку в реакционной колбе снова добавляли воду и жидкость отгоняли. Этот процесс повторяли четыре раза. По окончании расщепления содержимое приемника несколько минут нагревали на водяной бане для удаления изопрена, могущего образоваться в процессе реакции, в змеевик, в котором собралось 0,6 *г* (38,4%) изопрена, идентифицированного с помощью ГЖХ.

Содержимое реакционной колбы и приемника экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки соединили, высушили и перегнали. После удаления эфира перегонкой остатка в вакууме получили 0,7 *г* (15,2%) трибутилфосфина с т. кип. 96—104°/10 *мм* и 3,6 *г* (72%) окиси трибутилфосфина с т. кип. 127—133°/1 *мм*.

4. Взаимодействие трифенилфосфина с 2-хлор-2-метилбутином-3. Смесь 10 *г* (0,038 моля) трифенилфосфина, растворенного в 10 *мл* бензола, и 3,9 *г* (0,038 моля) 2-хлор-2-метилбутина-3 кипятили 50 час. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали, промыли сухим эфиром и высушили в вакууме. Получили 4,5 *г* (32,5%) смеси солей IIIа—IIIв (X=Cl). Найдено %: P 8,10; Cl 9,20. $C_{23}H_{22}PCl$. Вычислено %: P 8,49; Cl 9,44.

ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1590, 1620 (бенз. кольцо и сопр. диен), 930, 970 (незам. вин. гр.), 1960 (аллен), 2225 (двузам. ацетилен).

4а. *Изомеризация.* 1 *г* смеси солей IIIа—IIIв (X=Cl) нагревали при 100° 28 час. Получили 1 *г* смеси солей IIIб и IIIв (X=Cl). Найдено %: P 8,33; Cl 9,36.

ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1590, 1620 (бенз. кольцо и сопр. диен), 2225 (двузам. ацетилен), 930, 970 (незам. вин. гр.).

5. Взаимодействие трифенилфосфина с 2-бром-2-метилбутином-3. Смесь 3 *г* (0,011 моля) трифенилфосфина, растворенного в 15 *мл* сухого бензола, и 1,7 *г* (0,011 моля) 2-бром-2-метилбутина-3 кипятили 20 час. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли сухим эфиром и высушили в вакууме. Получили 3,3 *г* (70,2%) смеси солей IIIа—IIIв (X=Br). Найдено %: P 6,96; Br 19,56. $C_{23}H_{22}PBr$. Вычислено %: P 7,57; Br 19,55.

ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1590, 1620 (бенз. кольцо и сопр. диен), 1960 (аллен), 2220 (двузам. ацетилен), 930, 970 (незам. вин. гр.).

5а. Изомеризация. 1 *г* смеси солей IIIа—IIIв (X=Br) нагревали до 100° 40 час. Получили 1 *г* смеси солей IIIа—IIIв (X=Br). Найдено %: P 7,16; Br 19,85.

ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1590, 1620 (бенз. кольцо и сопр. диен), 1960 (аллен), 2220 (двузам. ацетилен), 930, 970 (незам. вин. гр.).

ԵՐԲՈՐԴԱՅԻՆ ՖՈՍՖԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 2–ՄԵԹԻԼԲՈՒՏԻՆ–3 ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ տրիֆենիլ- և տրիբուտիլֆոսֆինները 2-քլոր- և 2-բրոմ-2-մեթիլ-3-բուտինների հետ առաջացնում են ալենային, զուգորդված դիենային և ացետիլենային խմբեր պարունակող ֆոսֆոնիումային աղերի իզոմերների, ընդ որում տրիֆենիլֆոսֆոնիումային աղերի դեպքում ացետիլենային իզոմերի եռակի կապը գտնվում է α-դիրքում, իսկ տրիբուտիլֆոսֆոնիումային աղերի դեպքում՝ β-դիրքում։

Հաստատված է, որ տրիբուտիլ- և տրիֆենիլ-3,3-դիմեթիլալենիլֆոսֆոնիում քլորիդները և տրիբուտիլ-1,1-դիմեթիլպրոպին-2-իլ ֆոսֆոնիում քլորիդը տաքացնելիս ամբողջապես իզոմերվում են 3-մեթիլբուտադիեն-1,3-իլ խումբ պարունակող աղերի։ Ալենիլֆոսֆոնիում բրոմիդների դեպքում նկատվում է իզոմերման արագության անկում։ Քննարկվում է իզոմերման քիմիզմը։

Ցույց է տրված նաև, որ տրիբուտիլֆոսֆինի և 1-բրոմ-3-մեթիլբուտադիեն-1,2-ի փոխազդեցությունը բերում է 3-մեթիլբուտադիեն-1,3 խումբ պարունակող աղերի առաջացմանը։

THE INTERACTION OF TERTIARY PHOSPHINES WITH 2-METHYL-3-BUTYN HALIDES

M. Zh. HOVAKIMIAN, R. K. LULUKIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown that the interaction of triphenyl and tributylphosphines with 2-chloro- and 2-bromo-2-methyl-3-butynes forms a mixture

of phosphonium salts containing allenic, acetylenic groups and conjugated double bonds where in the case of triphenylphosphonium salts the triple bond is found in the α-position, while in tributylphosphonium salts it is in β-position. It has been established that tributyl and triphenyl-3,3-dimethylallenylphosphonium chlorides and tributyl-1,1-dimethylpropyn-2-yl-phosphonium chloride are isomerized completely into salts containing 3-methylbutadien-1,3-yl groups.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Р. А. Хачатрян, А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 27, 682 (1974).
2. *Ж. А. Аклян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 29, 461 (1976).
3. *G. F. Hennion, Kenneth W. Nelson,* Am. Soc., 79, 2142 (1957).
4. *Thomas L. Jacobs, Walter L. Petty,* J. Org. Chem., 28, 1360 (1963).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

УДК 542.924+547.333+547.384

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CXXXI. СИНТЕЗ α-ДИАЛКИЛАМИНОАРИЛ(ФУРИЛ)КЕТОНОВ

В. С. ВОСКАНЯН, С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 XI 1976

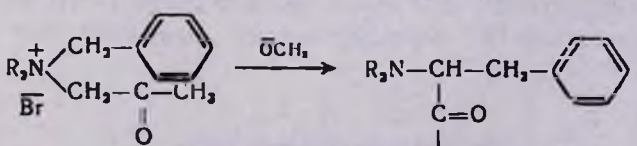
В результате стивенсовской перегруппировки аммониевых солей, содержащих наряду с ацетонильной бензильную или фурфурильную группу, получен ряд непредельных α-диалкиламиноарил(фурил)кетонов.
Табл. 2, библ. ссылок 6.

Ранее сообщалось [1, 2], что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа ацетонильную, под действием эфирной суспензии метилата натрия или порошкообразного едкого кали подвергаются стивенсовокой перегруппировке с образованием непредельных α-диалкиламинокетонов.

Стивенс с сотр. на примере хлористых солей диметилбензилацетонил-(I) [3] и диметил-α-метилбензилацетониламмония [4] изучали способность вовлечения ацетонильной группы в перегруппировку. Однако в работе [3] выход и физико-химические константы продукта перегруппировки не приводятся. В кратком сообщении [2] нами докладывалось, что в условиях, указанных в этих работах, сол ! образует продукт стивенсовской перегруппировки лишь с 24—34% выходом, в то время как в условиях [1, 2] выход продукта перегруппировки составляет 70—75%.

В продолжение этих исследований в перегруппировку нами вовлечены новые четвертичные аммониевые системы. Результаты перегруппировки солей I—VI приведены в табл. 1. Во всех случаях ацетонильная группа участвует в перегруппировке в качестве принимающей.

Аммониевые соли I—III, содержащие бензильную группу, образуют только продукт перегруппировки Стивенса.

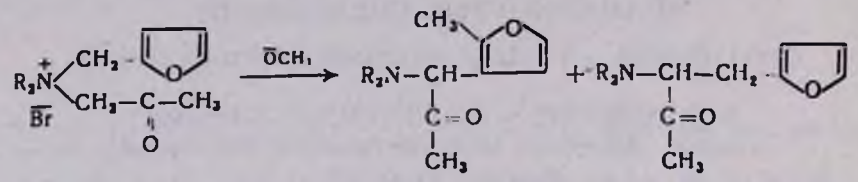


(I—III) (Ia—IIIa)

R_2=$(CH_3)_2$; $(C_2H_5)_2$; $(CH_2)_5$
(I) (II) (III)

Следует отметить, что карбалкоксиметильные аналоги этих солей в этих же условиях образуют смесь продуктов перегруппировок Стивенса и Соммеле, соотношение которых сильно зависит от природы алкильных групп у азота [5].

Замена бензильной группы на фурфурильную приводит к резкому изменению хода реакции. В этом случае основным продуктом реакции является продукт перегруппировки Соммеле.



(IV—VI) (IVa—VIa) (IVб—VIб)

R_2=$(CH_2)_2$; $(C_2H_5)_2$; $(CH_2)_5$
(IV) (V) (VI)

В зависимости от природы алкильных групп у азота процентное содержание продукта перегруппировки Стивенса в смеси составляет 5—20% (табл. 1). В случае диэтильного аналога (V) процент продукта перегруппировки Стивенса в смеси наибольший. Различие в поведении бензильной и фурфурильной групп, по-видимому, связано с различной ароматичностью бензольного и фуранового колец.

На примере соли VI изучено влияние основания, температуры и растворителя на относительные количества продуктов перегруппировок Стивенса и Соммеле (табл. 2). Повышение температуры приводит к увеличению относительного количества продукта стивенсовской перегруппировки в смеси.

В результате перегруппировки солей диалкилбензилацетониламмония (I—III) наряду с продуктами стивенсовской перегруппировки получается дибензил с 3—5% выходом. Строение последнего доказано встречным синтезом (т. пл. и ГЖХ). Почти с таким же выходом дибензил был выделен и при перегруппировке аналогичных систем, содержащих в качестве принимающей группы фенацильную [6] или карбалкоксиметильную [5]. В работе [6] авторами установлено, что перегруппировка происходит с промежуточным образованием ион-радикальной пары. А в работе [5] в ходе реакции методом ПМР было обнаружено образование радикалов. Имея ввиду сходство строения и условия проведения перегруппировки указанных солей и солей I—III можно предположить, что механизм перегруппировки одинаков для всех этих солей.

Экспериментальная часть

Общее описание: К 0,03 моля соли I—VI добавлялось 30—40 *мл* эфирной (или бензольной) суспензии, 0,06 моля алкоголята натрия

Таблица 1

Результаты взаимодействия солей I—VI с метилатом натрия в эфире при 35—40°

Исходная соль (т. пл., °С)	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, $см^{-1}$	Т. пл. пикрата, °С
					C	H	N	C	H	N		
I (—)	Ia	75	103—104/3	1,5110	74,97	8,68	7,54	75,38	8,90	7,52	700—750, 1600, 1720, 1880, 1950, 3010	152—153
II (117—118)	IIa	87	107—108/3	1,5040	76,77	9,43	6,09	76,71	9,59	6,39	700—740, 1600, 1725, 1805, 1870, 1950, 3035	—
III (159—161)	IIIa	86	140—141/5	1,5230	77,85	9,28	6,25	77,92	9,09	6,06	700—750, 1600, 1800, 1850, 1940	—
IV (92—93)	IVa*	80	77—78/3	1,4800	66,10	7,97	7,76	66,27	8,35	7,73	735, 1530, 1580, 1620 1720, 3125	137—138
V (115—116)	Va*	84	100—101/4	1,4810	69,16	9,29	6,98	69,30	9,57	6,70	730, 1520, 1620, 1722, 3130	—
VI (158—159)	VIa*	86	117—118/4	1,4985	69,81	9,38	6,47	70,27	9,50	6,35	730, 1525, 1620, 1720, 3120	156

* Содержание IVб, Vб и VIб составляет 5, 20 и 12%, соответственно (по ГЖХ),

или порошка едкого кали. Реакционная смесь время от времени встряхивалась и охлаждалась водой. По окончании экзотермической реакции реакционная смесь нагревалась при 35—40° 15—20 мин. Затем добавлялась вода, отделялся верхний эфирный слой, нижний дважды экстрагировался эфиром. Эфирная вытяжка высушивалась над $MgSO_4$ и перегонялась. После отгонки эфира перегонкой выделялись соответствующие α-диалкиламинокетоны (табл. 1).

Таблица 2

Влияние температуры и растворителя на относительные количества продуктов VIa и VIб

Растворитель	Температура, °С	Продолжительность, час	Общий выход, %	Соотношение продуктов, %	
				VIa	VIб
эфир	10	18	70	93	—
"	30—35	0,3	86 (69)*	88 (85)	12 (15)
бензол	10	18	65	90	10
"	30—35	0,3	75	85	15
"	60—65	0,4	68	70	30

* В скобках приводятся выходы продуктов перегруппировки под действием порошкообразного едкого кали.

ГЖ хроматографирование проводилось на приборе «Хром-31» (колонка апиезон 5%, твин 10% на целите, скорость He 60—80 *мл/мин*, l=1,2 *м*, d=6 *мм*).

Для некоторых продуктов приводятся ПМР спектры* (химические сдвиги приведены в миллионных долях от внешнего эталона ТМС).

α-Диметиламино-α-бензилацетон (Ia): 1,55 с (CH_3CO); 1,84 с [$(CH_3)_2N$]; 2,3—3,1 м ($CH—CH_2$); 6,8 м (C_6H_5).

α-Диметиламино-α-(2-метил-3-фурил)ацетон (IVa): 1,73 с ($CH_3C=$); 1,79 с [$(CH_3)_2N$]; 1,90 с (CH_3CO); 3,74 с (CHN); 6,05 д (β-CH=); 6,99 д (α-CH=); $J_{CH-CH} \approx 3{,}2 Hz$.

Смесь α-диэтиламино-α-(2-метил-3-фурил)ацетона (Va) и α-диэтиламино-α-фурфурилацетона (Vб). Va: 0,66 т ($\underline{CH_3}CH_2$); 1,80 с ($CH_3C=$); 1,94 с (CH_3CO); ~2,2 м ($CH_3\underline{CH_2}$); 3,93 с (CHN), 6,11 д (β-CH=); 7,00 д (α-CH=); $J_{CH_3CH_2} \approx 8 Hz$; $J_{CH-CH} \approx 2{,}2 Hz$. Vб: 0,71 т ($\underline{CH_3}CH_2$); 1,84 с ($CH_3CO$); ~2 м ($CH_3\underline{CH_2}$, CH_2CH); ~6 м (β-CH—CH=); ~7 м (α-CH_2=).

α-Пиперидино-α-(2-метил-3-фурил)ацетон (VIa): 1,2 неразрешенный М [β,γ-$(CH_2)_2$]; 1,84 с ($CH_3C=$); 2,00 с (CH_3CO); ~2 м [α-$(CH_2)_2$]; 3,50 с (CHN); 6,12 д (β-CH=); 7,08 д (α-CH=); $J_{CH-CH} \approx 2{,}2 Hz$.

* Снимались на приборе „Perkin-Elmer R-12B" (60 *мгц*).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXXXI. α-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈԱՐԻԼ(ՖՈՒՐԻԼ)ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ռ. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ացետոնիլ խմբի հետ մեկտեղ բենզիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը (I—III) նատրիումի մեթիլատի կամ փոշի կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցության տակ եթերային միջավայրում ենթարկվում են ստիվենսյան վերախմբավորման։ Նույն պայմաններում բենզիլ խմբի փոխարեն ֆուրֆուրիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը (IV—VI) հիմնականում ենթարկվում են Սոմմելեի վերախմբավորման։ Ստիվենսյան վերախմբավորման հարաբերական քանակությունները խառնուրդում կազմում են 5—20%։ Ուսումնասիրված է ջերմաստիճանի, լուծիչի և հիմքի ազդեցությունը նշված երկու պրոցեսների հարաբերական քանակությունների վրա։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXXXI. SYNTHESIS OF α-DIALKYLAMINOARYL(FURYL)KETONES

V. S. VOSKANIAN, S. T. KOCHARIAN and A. T. BABAYAN

Products of Stevens rearrangement have been obtained by the interaction of dialkylacetonylbenzylammonium salts (I—III) with sodium methoxide or powdered potassium hydroxide in ethereal solution.

The rearrangement of dialkylacetonylfurfurylammonium salts under the same conditions leads mainly to the formation of Sommelet rearrangement products.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, С. М. Оганджанян, А. Т. Бабаян,* Арм. хим. ж., 29, 421 (1976).
2. *А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян,* ДАН Арм. ССР, 46, 228 (1976).
3. *T. S. Stevens, N. W. Snedden, E. T. Stiller, T. Tomson,* J. Chem. Soc., 1930, 2119.
4. *B. J. Millard, T. S. Stevens,* J. Chem. Soc., 1963, 3397.
5. *А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, С. М. Оганджанян,* Арм. хим. ж., 29, 403 (1976).
6. *U. Schöllkopf, U. Ludwig, G. Osterman, M. Patsch,* Tetrah. lett., 1969, 3415.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՐՄԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

УДК 547.771

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

XV. ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРАЗИНОВ К ДИАЦЕТИЛЕНУ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМ

Э. Г. ДАРБИНЯН, Ю. Б. МИТАРДЖЯН, А. А. СААКЯН и С. Г. МАЦОЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VI 1976

Изучена циклизация диацетиленовых соединений с моноалкилгидразинами. Установлено, что при использовании безводных метил- и этилгидразинов реакция с диацетиленом преимущественно направляется в сторону образования 1-алкил-3-метилпиразолов; в водной среде основными продуктами являются 1-алкил-5-метилпиразолы. Циклоприсоединение β-оксиэтилгидразина к диацетилену приводит к 1-(β-оксиэтил)-5-метилпиразолу.

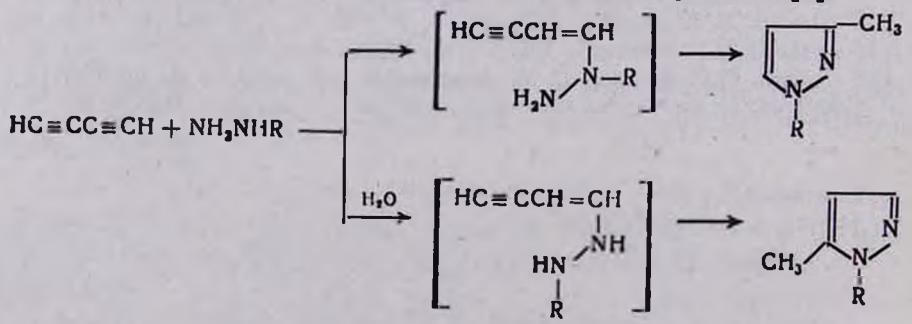
Библ. ссылок 8.

Циклоприсоединение гидразина к диацетиленовым соединениям с образованием пиразольных гетероциклов являлось предметом наших предыдущих исследований [1].

Настоящая работа посвящена изучению реакции метил-, этил- и β-оксиэтилгидразинов с диацетиленом и его производными.

Известно, что любая нуклеофильная атака направляется на крайний углеродный атом диацетиленовой системы [2]. Поскольку в моноалкилгидразинах вторичный атом азота более нуклеофилен, чем первичный [3], можно было ожидать образования 1-алкил-3-метилпиразолов в результате преимущественной атаки вторичного атома азота алкилгидразинов на диацетилен.

Действительно, исследование продуктов реакции показало, что при использовании безводных алкилгидразинов реакция направляется в сторону образования 1-алкил-3-метилпиразолов с незначительным содержанием изомерных 1-алкил-5-метилпиразолов [4].

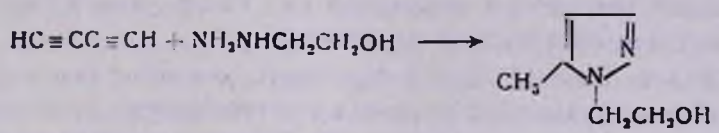


R = CH_3, C_2H_5.

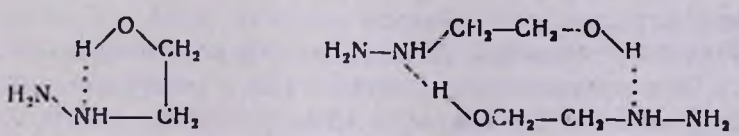
Картина совершенно меняется при проведении реакции в водной среде. Основными продуктами в этом случае являются 1-алкил-5-метилпиразолы.

Нужно полагать, что в присутствии воды замещенный атом азота алкилгидразинов гидратирован в аммониевое основание $R\overset{+}{N}H_2NH_2$ и поэтому преимущественная атака к крайнему углеродному атому диацетилена происходит за счет первичной NH_2-группы алкилгидразина, что приводит к образованию 1,5-диалкилпиразолов; при этом содержание изомерных 1,3-диалкилпиразолов, по данным ГЖХ, составляет ~10—15%.

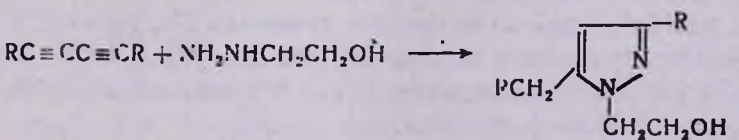
При изучении реакции β-оксиэтилгидразина с диацетиленом оказалось, что в отличие от алкилгидразинов циклоприсоединение как в водной, так и в безводной среде протекает однозначно и продуктом реакции является 1-(β-оксиэтил)-5-метилпиразол.



Такой аномальный ход циклизации в безводной среде, по-видимому, можно объяснить образованием внутри- и межмолекулярных водородных связей.



Нами показано, что с β-оксиэтилгидразином легко взаимодействуют также дизамещенные диацетиленовые соединения. При циклоприсоединении β-оксиэтилгидразина к симметричным дизамещенным диацетиленам—дифенилацетилену, гексадиин-2,4-диолу-1,6 и 2,7-диметилоктадиин-3,5-диолу-2,7, образуются соответствующие 3,5-замещенные пиразолы.



Строение полученных 1-(β-оксиэтил)пиразолов подтверждено данными ИК и УФ спектроскопии и встречным синтезом. Так, например, 1-(β-оксиэтил)-3-фенил-5-бензилпиразол был получен N-алкилированием 3(5)-фенил-5(3)-бензилпиразола с помощью окиси этилена; при этом оказалось, что ожидаемый кристаллический изомер получается в смеси с жидким изомером—1-(β-оксиэтил)-3-бензил-5-фенилпиразолом, в соотношении ~1:1.

Таким образом, найденная нами реакция циклизации диацетиленовых соединений с помощью монозамещенных гидразинов дает возможность получить различные функционально-замещенные пиразолы, которые являются ценными полупродуктами для органического синтеза и, в первую очередь, для создания мономерных N-винилпиразолов.

Экспериментальная часть

Чистота полученных соединений проверена с помощью ГЖХ. Хроматографические анализы выполнены на приборе «Хром-3» с пламенно-ионизационным детектором; неподвижная фаза—полиэтиленгликольсебацинат (3%) на целите-545, обработанном по [5]. Температура 150°; колонка 4 *м* × 0,4 *мм*; газ-носитель—азот, 50 *мл/мин*.

Метилгидразин получен нейтрализацией метилгидразинсульфата с последующей трехкратной перегонкой над едким кали. β-Оксиэтилгидразин получали по известной методике [6].

1,3-Диметилпиразол. В 5 *г* безводного метилгидразина при перемешивании пропускали 6 *г* диацетилена, температуру экзотермической реакции поддерживали в пределах 40—50° охлаждением водой. При разгонке реакционной смеси получено 7,2 *г* (65%) 1,3-диметилпиразола с т. кип. 138°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 0,9483, пикрат, т. пл. 135—136° (из этанола) [7]. ГЖХ показала наличие ~15,4% изомерного 1,5-диметилпиразола.

1-Этил-3-метилпиразол. Аналогично предыдущему из 10 *г* диацетилена и 20 *г* этилгидразина получено 14,3 *г* (60%) 1-этил-3-метилпиразола с т. кип. 150°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4700, d_4^{20} 0,9311; пикрат, т. пл. 114° (из этанола) [8]. ГЖХ показала наличие ~16,1% изомерного 1-этил-5-метилпиразола.

1,5-Диметилпиразол. 43 *г* метилгидразинсульфата нейтрализовали раствором 33,4 *г* едкого кали в 50 *мл* воды и в полученный раствор при 60° пропускали 10 *г* диацетилена. После охлаждения реакционная смесь расслоилась; верхний органический слой экстрагировали эфиром и сушили над безводным сульфатом магния. После удаления эфира остаток разгоняли при атмосферном давлении. Получено 12,3 *г* (64%) 1-этил-5-метилпиразола с т. кип. 165°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4800, d_4^{20} 0,9737, пикрат, т. пл. 142,5° (из этанола) [8]. ГЖХ показала наличие ~17,6% изомерного 1,3-диметилпиразола.

1-Этил-5-метилпиразол. Аналогично пропусканием 20 *г* диацетилена в раствор 20 *г* этилгидразина и 60 *мл* воды получено 23,7 *г* (54%) 1-этил-5-метилпиразола с т. кип. 165°/680 *мм*, n_D^{20} 1.4780, d_4^{20} 0,9522, пикрат, т. пл. 142,5° (из этанола) [8]. ГЖХ показала наличие ~17,6% изомерного 1-этил-3-метилпиразола.

1-(β-Оксиэтил)-5-метилпиразол. 1. В 40 *г* β-оксиэтилгидразина при перемешивании пропускали 30 *г* диацетилена и температуру экзотермической реакции поддерживали 50—60°, охлаждая колбу водой. Смесь

разгоняли в вакууме. Получено 60,4 *г* (80%) 1-(β-оксиэтил)-5-метилпиразола с т. кип. 100°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5049, d_4^{20} 1,0886. Найдено %: N 21,89, MR_D 34,42. $C_6H_{10}N_2O$. Вычислено %: N 22,19, MR_D 35,23. Пикрат, т. пл. 127—129° (из этанола).

ИК спектр. ν, *см*$^{-1}$: 1530, 1540 (пиразольное кольцо), 3230—3440 (ОН).

2. При пропускании 20 *г* диацетилена в раствор 20 *г* β-оксиэтилгидразина в 60 *мл* воды при 60° получено 46,8 *г* (62%) описанного выше 1-(β-оксиэтил)-5-метилпиразола, пикрат, т. пл. 127—129° не дает депрессии.

1-(β-Оксиэтил)-3-фенил-5-бензилпиразол. Смесь 7 *г* дифенилдиацетилена и 2,6 *г* β-оксиэтилгидразина нагревали при 120° 20 час. После разгонки в вакууме получено 7,9 *г* (85,8%) 1-(β-оксиэтил)-3-фенил-5-бензилпиразола с т. кип. 225°/3 *мм*, который при стоянии кристаллизуется, т. пл. 119—120° (из нонана). Найдено %: N 10,45. $C_{18}H_{18}N_2O$. Вычислено %: N 10,06.

Реакция 3(5)-фенил-5(3)-бензилпиразола с окисью этилена. 7,1 *г* 3(5)-фенил-5(3)-бензилпиразола, 1,6 *г* окиси этилена и 0,5 *мл* воды нагревали в запаянной ампуле на кипящей водяной бане 10 час. Прибавлением к смеси четыреххлористого углерода осаждали кристаллический 1-(β-оксиэтил)-3-фенил-5-бензилпиразол, выход 4 *г* (47,6%), т. пл. 118—120°, не дает депрессии температуры плавления с образцом, полученным из дифенилдиацетилена и β-оксиэтилгидразина.

Из фильтрата после удаления четыреххлористого углерода выделили изомерный 1-(β-оксиэтил)-3-бензил-5-фенилпиразол, который перегналося в вакууме в виде вязкой некристаллизующейся массы, т. кип. 235°/4 *мм*, n_D^{20} 1,6160, выход 3,5 *г* (41,6%). Найдено %: N 10,35. $C_{18}H_{18}N_2O$. Вычислено %: N 10,06.

1-(β-Оксиэтил)-3-(α-оксиметил)-5-(β-оксиэтил)пиразол. Смесь 8 *г* гексадиина-2,4-диола-1,6, 6 *г* β-оксиэтилгидразина в 30 *мл* метилового спирта нагревали до кипения 15 час. После удаления метанола остаток разогнали в вакууме. Получено 8,5 *г* (82,5%) 1-(β-оксиэтил)-3-(α-оксиметил)-5-(β-оксиэтил)пиразола с т. кип. 230°/2 *мм*, в виде стекловидной некристаллизующейся массы. Найдено %: N 14,80. $C_8H_{14}N_2O_3$. Вычислено %: N 15,05.

1-(β-Оксиэтил)-3-(α-окси-α-метилэтил)-5-(β-окси-β-метилпропил)пиразол. Смесь 16,6 *г* 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7 и 7,6 *г* β-оксиэтилгидразина нагревали при 130° 10 час. Получено 13,4 *г* (55,3%) 1-(β-оксиэтил)-3-(α-окси-α-метилэтил)-5-(β-окси-β-метилпропил)пиразола с т. кип. 186°/1 *мм* в виде стекловидной некристаллизующейся массы. Найдено %: N 11,69. $C_{12}H_{22}N_2O_3$. Вычислено %: N 11,55.

ԱԶՈԼՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XV. ՄԵԿ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՀԻԴՐԱԶԻՆՆԵՐԻ ՑԻԿԼՈՄԻԱՑՈՒՄԸ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻՆ ԵՎ ՆՐԱ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻՆ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Յու. Բ. ՄԻՏԱՐՋՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիացետիլենային միացությունների մոնոալկիլ հիդրազինների ցիկլման հնարավորությունը։ Հաստատված է, որ անջուր մեթիլ- և էթիլհիդրազինների ռեակցիան դիացետիլենների հետ հանգեցնում է 1-ալկիլ-3-մեթիլպիրազոլների, իսկ ջրային միջավայրում հիմնականում ստացվում են 1-ալկիլ-5-մեթիլպիրազոլներ։ β-Օքսիէթիլհիդրազինի ցիկլոմիացումը դիացետիլենին բերում է 1-(β-օքսիէթիլ)-5-մեթիլպիրազոլի։

SYNTHESIS OF AZOL DERIVATIVES AND POLYMERS

XV. THE CYCLOADDITION OF MONOSUBSTITUTED HYDRAZINES TO DIACETYLENE AND ITS DERIVATIVES

E. G. DARBINIAN, Yu. B. MITARJIAN, A. A. SAHAKIAN and S. G. MATSOYAN

The possibility of cyclization of diacetylenic compounds with monoalkylhydrazines has been studied. It has been established that when anhydrous methyl and ethylhydrazines were used the reaction with diacetylene mainly lead to the formation of 1-alkyl-3-methylpyrazoles, while in the aqueous medium the main products were 1-alkyl-5-methylpyrazoles. The cycloaddition of β-hydroxyethylhydrazine to diacetylene leads to the formation of 1-(β-oxyethyl)-5-methylpyrazole.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян,* Арм. хим. ж., 21, 998 (1970); *Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, С. Г. Мацоян,* Арм. хим. ж., 23, 640 (1970); *С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян,* ЖПХ, 46, 1921 (1971); *С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян,* Авт. свид. № 237905, Бюлл. изобр. № 9, 1969.
2. *М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова,* Химия диацетилена. Изд. «Наука», М., 1971.
3. *Ч. Оверберггер, Ж. Ашем, Дж. Ломбартино,* Органические соединения со связями азот-азот, Изд. «Химия», 1970, стр. 25.
4. *Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Г. А. Элиазян, С. Г. Мацоян,* Арм. хим. ж., 24, 743 (1971).
5. *И. И. Грандберг, А. П. Краснощек, Л. Б. Дмитриев,* Изв. ТСХ, 2, 224 (1969).
6. *И. И. Грандберг, Г. И. Шарова,* ХГС, 1968, 326.
7. *В. Быстров, И. И. Грандберг, Г. И. Шарова,* ЖОХ, 35, 293, (1965); *Б. В. Иоффе, Н. Л. Зеленкина,* ХГС, 1970, 1414. *K. Auwers, H. Hollmann,* Ber., 59, 606 (1926).
. *K. Auwers, H. Hollmann,* Ber., 59, 601, 1282, 605 (1926).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

УДК 647+678.675+01.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАНГИДРИДОВ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ-4,6-*бис*(*п*-КАРБОКСИФЕНОКСИ)-s-ТРИАЗИНОВ И НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Г. М. ПОГОСЯН, И. А. АСАТУРЯН, В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ и Э. Б. БОХЯН

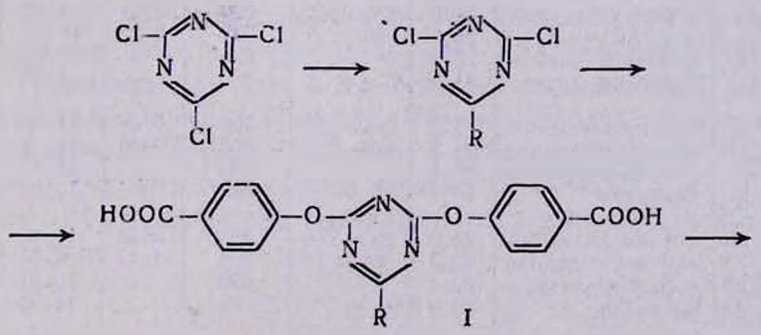
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VII 1976

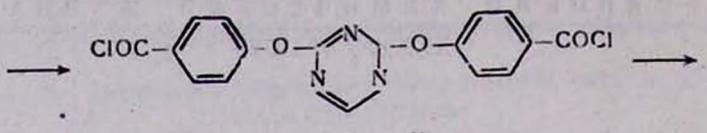
Осуществлен синтез ароматических полиамидов на основе хлорангидридов 2-замещенных-4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазинов и некоторых ароматических диаминов. Показано, что термостойкость полученных полиамидов повышается в зависимости от природы диамина в ряду *о*-<*м*-<*п*-фенилендиамины < бензидин, а наиболее высокой термостойкостью обладает полимер на основе хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазина и бензидина.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 6.

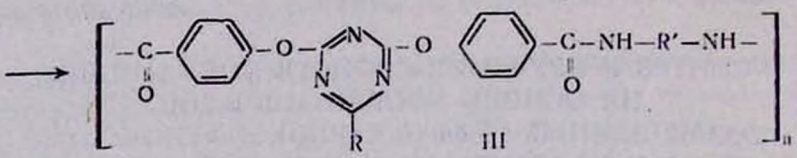
Ранее [1, 2] нами был осуществлен синтез полиамидов на основе хлорангидридов 2-замещенных-4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазинов и некоторых алифатических диаминов. Было показано, что с увеличением длины радикала диамина в цепи повышается термостойкость полученных полиамидов. С целью придания жесткости полимерной цепи и получения термостойких полиамидов представлялось интересным осуществить синтез полиамидов на основе указанных хлорангидридов и ароматических диаминов. С этой целью нами синтезирован ряд хлорангидридов 2-замещенных-4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазинов и изучена их межфазная поликонденсация с некоторыми ароматическими диаминами по схеме



I

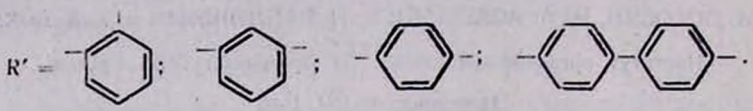


R II



III

где $R = OC_2H_5$; $N(C_2H_5)_2$; NHC_2H_5; $N(C_4H_5)_2$; $N(CH_2)_4O$.



I и II получали по [1]. Поликонденсацию хлорангидридов II и ароматических диаминов осуществляли межфазным методом в системе органический растворитель— вода [1]. Выходы и некоторые свойства синтезированных таким путем ароматических полиамидов приведены в таблице.

Таблица

Некоторые свойства полиамидов на основе хлорангидридов 2-R-4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазинов и ароматических диаминов

R	Диамин	Выход, %	Т. разм., °С	T*. разл., °С	η пр., дл/г	N, % вычислено	N, % найдено
OC_2H_5	*о*-Фенилендиамин	75,2	245–255	270	0,31	14,91	14,36
OC_2H_5	*м*-Фенилендиамин	70,7	290–295	315	0,83	14,91	15,17
OC_2H_5	*п*-Фенилендиамин	87,1	314–318	330	—	14,91	14,70
OC_2H_5	Бензидин	91,6	320–330	340	—	12,83	12,39
NHC_2H_5	*о*-Фенилендиамин	75,4	260–265	310	0,62	17,94	17,43
NHC_2H_5	*м*-Фенилендиамин	65,3	270–275	330	0,48	17,94	17,49
NHC_2H_5	*п*-Фенилендиамин	80,8	—	310	—	17,94	17,62
NHC_2H_5	Бензидин	77,0	—	380	—	15,43	14,94
$N(C_2H_5)_2$	*о*-Фенилендиамин	54,0	295–300	320	0,24	16,92	16,70
$N(C_2H_5)_2$	*м*-Фенилендиамин	58,6	300–305	335	0,72	16,92	16,80
$N(C_2H_5)_2$	*п*-Фенилендиамин	75,5	—	365	—	16,92	16,71
$N(C_2H_5)_2$	Бензидин	81,2	—	380	—	14,67	14,90
$N(C_6H_5)_2$	*о*-Фенилендиамин	79,5	245–280	300	0,38	14,18	14,09
$N(C_6H_5)_2$	*м*-Фенилендиамин	74,9	320–330	350	0,40	14,18	13,95
$N(C_6H_5)_2$	*п*-Фенилендиамин	80,1	—	360	—	14,18	14,11
$N(C_6H_5)_2$	Бензидин	90,0	—	380	—	12,56	12,50
$N(CH_2)_4O$	*о*-Фенилендиамин	75,5	265–275	305	0,58	16,46	16,21
$N(CH_2)_4O$	*м*-Фенилендиамин	80,3	286–315	320	1,14	16,46	16,08
$N(CH_2)_4O$	*п*-Фенилендиамин	89,4	—	330	—	16,46	16,45
$N(CH_2)_4O$	Бензидин	90,0	—	345	—	14,32	14,40

* Т. разл. из данных ДТГА.

Следует отметить, что несмотря на варьирование условий поликонденсации нам не удалось получить полиамиды на основе меламина и II указанным методом.

Из таблицы видно, что температуры размягчения полученных полиамидов в ряду R′ возрастают в последовательности: *о*-фенилендиамин < *м*-фенилендиамин < *п*-фенилендиамин < бензидин. На рисунке представлены кривые динамического термогравиметрического анализа (ДТГА) полученных полимеров. Из рисунка видно, что термостойкость повышается в зависимости от природы диамина в ряду: *о*-фенилендиамин < *м*-фенилендиамин < *п*-фенилендиамин < бензидин. Все синтезированные полимеры обладают хорошей термостойкостью и теряют в весе не более 6% при 300° и 40% при 450°. Наиболее термостойким оказался полиамид на основе хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазина и бензидина. Как видно из рисунка (кр. 3), полимер теряет в весе при 300° 1,5—2%. Но нагревание этого образца полимера в течение 10 час. при 300° не приводит к изменению структуры полимера (по данным ИКС и элементного анализа). Потери веса при этом можно объяснить удалением влаги и низкомолекулярных продуктов. Синтезированные полимеры представляют собой порошкообразные вещества от белого до оранжевого цвета с достаточно высокими значениями приведенной вязкости ($\eta_{пр}$). Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что полимеры обладают аморфной структурой. Средневесовой молекулярный вес ($\overline{M}_w$) полиамида на основе 2-морфолил-4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазина и *м*-фенилендиамина (светорассеянием) равен 230000. Полиамиды на основе *о*- и *м*-фенилендиаминов хорошо растворимы в диметилформамиде (ДМФА), N-метилпирролидоне, *м*-крезоле и серной кислоте. Полиамиды на основе *п*-фенилендиамина и бензидина растворимы только в конц. серной кислоте. Полиамиды *о*- и *м*-фенилендиаминов и II из ДМФА при высыхании образуют эластичные прозрачные пленки.

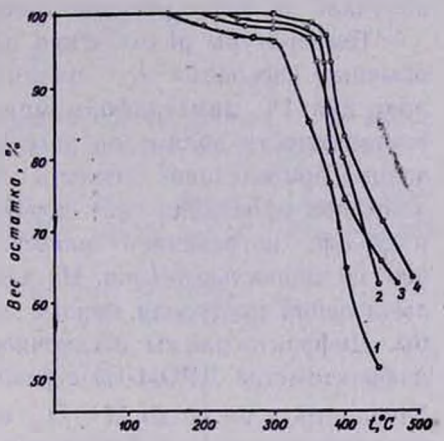


Рис. Динамические термогравиметрические кривые полиамидов на основе хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-*бис*-(*п*-карбоксифенокси)-s-триазина и ароматических диаминов: 1 — *о*-фенилендиамин, 2—*м*-фенилендиамин, 3—*п*-фенилендиамин, 4 — бензидин.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Цианурхлорид перекристаллизовали из четыреххлористого углерода (т. пл. 144—146°). 2,4-Дихлор-6-замещенные s-триазины получали по [3—6]. *о-*, *м-*, *п*-Фенилендиамины и бензидин очищали по [7, 8]. 2-Замещенные 4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазины, соответствующие хлорангидриды и полимеры на их основе получали по ранее разработанной методике [1].

Температуры размягчения полимеров определяли в капиллярах обычным способом. $\eta_п$ полимеров определяли в вискозиметре Уббелоде для 1% диметилформамидных растворов при 20°. Ввиду плохой растворимости полимеров на основе II и *п*-фенилендиамина или бензидина приведенная вязкость для них не определена. ДТГА полиамидов проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей, нагреванием навески полимера на воздухе от 20 до 500° со скоростью 5°/мин. Из данных ДТГА путем соответствующих вычислений построили кривые зависимости потери веса от температуры. Дифрактограммы всех очищенных образцов полимеров сняты на дифрактометре ДРОН-1,5 с режимом трубки 30 *kv*, 20 *mA*, Cukα с Ni-фильтром от 10 до 77°. $\overline{M}_w$ определяли на приборе ФПС-2 для 2% раствора полимера в ДМФА при 20°.

2–ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ–4,6–բիս(պ–ԿԱՐԲՕՔՍԻՖԵՆՕՔՍԻ)–s–ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՆՀԻԴՐԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄՆ ՈՒ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Ի. Հ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ, Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ և Է. Բ. ԲՈԽՅԱՆ

Նպատակ ունենալով ստանալ ջերմակայուն պոլիմերներ իրականացված է 2–տեղակալված–4,6–բիս(պ–կարբօքսիֆենօքսի)–s–տրիազինների քլորանհիդրիդների և մի քանի արոմատիկ դիամինների հիման վրա պոլիմերների ստացումը։ Ցույց է տրված, որ պոլիմերների ջերմակայունությունը կախված դիամինների բնույթից աճում է հետևյալ շարքում՝ օ–ֆենիլենդիամին < մ–ֆենիլենդիամին < պ–ֆենիլենդիամին < բենզիդին։ Սինթեզված պոլիմերներից առավելագույն ջերմակայունը հանդիսանում է 2–դիֆենիլամինո–4,6–բիս(պ–կարբօքսիֆենօքսի)–s–տրիազինի և բենզիդինի հիման վրա ստացված պոլիամիդը։

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYAMIDES OBTAINED ON THE BASIS OF 2-SUBSTITUTED-4,6-*bis*(*p*-CARBOXYPHENOXY)-*s*-TRIAZINES AND SOME AROMATIC DIAMINES

G. M. POGHOSSIAN, I. H. ASSATURIAN, V. N. ZAPLISHNY and E. B. BOKHIAN

The synthesis of some polyamides has been carried out on the basis of 2-substituted-4,6-*bis*(*p*-carboxyphenoxy)-*s*-triazine acid chlorides and some aromatic diamines with the purpose of preparing thermostable polymers.

It has been found that the thermostability of the polyamide obtained increases in the following order: *o*-phenylenediamine < *m*-phenylenediamine < *p*-phenylenediamine < benzidine, depending on the nature of the diamine. From all synthesized polyamides the highest thermostability exhibits that obtained on the basis of 2-diphenylamino-4,6-*bis*-(*p*-carboxyphenoxy)-S-triazine and benzidine.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный,* Арм. хим. ж., 29, 597 (1976).
2. *Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный,* Арм. хим. ж., 29, 963 (1976).
3. *Г. И. Браз,* ЖОХ, 25, 1413 (1955).
4. *Gack T. Thurston, Games R. Dudley, Donald W. Kaiser, Ingenuin Heehnbleikner Frederic C. Schaeffer, Dagfrid Holm-Hansen,* J. Am. Chem. Soc., 73, 2981 (1951).
5. *Т. В. Девдериани, Д. Ф. Кутепов,* Высокомол. соед., Б11, 788 (1969).
6. *Г. И. Браз, В. К. Антонов, К. Н. Курдюмова,* ЖОХ, 28, 2972 (1958).
7. Синтез орг. препаратов, сбор. 2. ИЛ, М., 1949, стр. 509.
8. Препарат орг. химия, Изд. «Химия» М., 1964, стр. 748.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

УДК 54.547/541.6:678.6

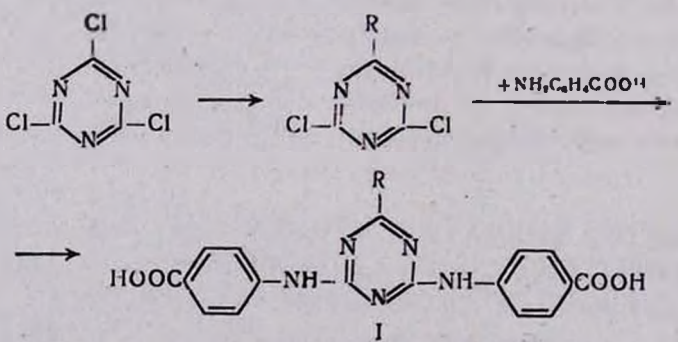
СИНТЕЗ 2-R-4,6-*бис*(*п*-КАРБОКСИФЕНИЛАМИНО)-s-ТРИАЗИНОВ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Г. М. ПОГОСЯН, В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ и И А. АСАТУРЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XII 1976

Осуществлен синтез 2-R-4,6-*бис*(*п*-карбоксифениламино)-s-триазинов. На примере хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-*бис*(*п*-карбоксифениламино)-s-триазина и 2,2-ди(4-оксифенил)пропана, *п*-фенилендиамина, гексаметилендиамина и этиленгликоля получены соответствующие полимеры с хорошей термостойкостью.
Рис. 1, табл. 2, библ. ссылок 10.

Ранее [1—3] нами синтезированы полиэфиры на основе 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов и некоторых гликолей и *бис*-фенолов. Алифатические полиэфиры [1] устойчивы на воздухе до 200—225°, а интенсивная термоокислительная деструкция ароматических полиэфиров [3] начинается после 250—275°. Вместе с тем известно [4], что введение ароматических колец в полимерную цепь повышает термостойкость полимеров. В связи с этим представлялось интересным заменить остатки глицина в *симм*-триазиновом цикле на остатки *п*-аминобензойной кислоты. С этой целью цианурхлорид и его монозамещенные производные сочетались с ароматическими кольцами остатков *п*-аминобензойной кислоты.



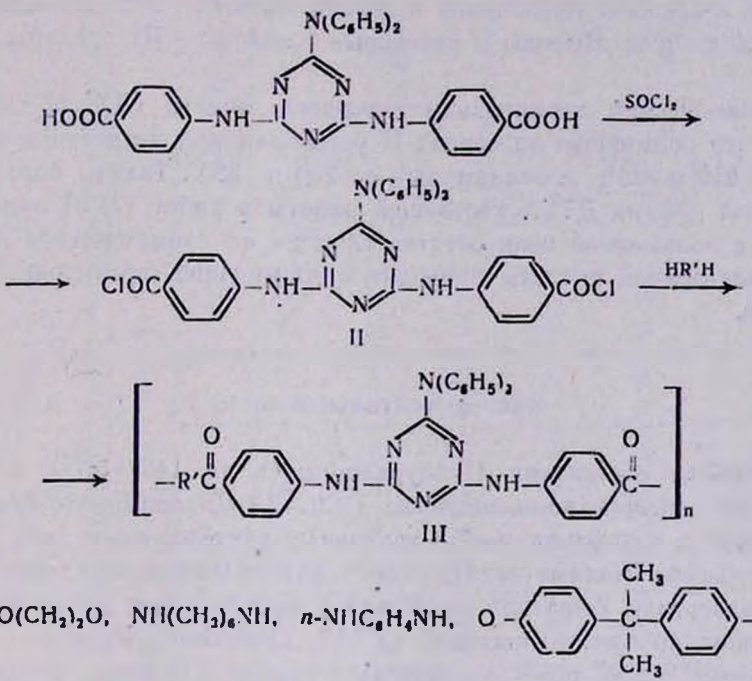
I

R=Cl, OCH_3, $N(C_2H_5)_2$, $N(C_6H_5)_2$, NHC_6H_4COOH.

Синтез I осуществляли взаимодействием цианурхлорида или его монозамещенных производных с водно-щелочным раствором *п*-аминобензойной кислоты в ацетоне. Строение I подтверждено данными элементного и спектрального анализов (табл. 1). Полученные кислоты

представляют собой белые или слегка желтоватые тугоплавкие порошки, не растворимые в обычных органических растворителях, растворимые в диметилформамиде (ДМФА), N-метилпирролидоне, мало растворимые в нитробензоле. I, $R=N(C_6H_5)_2$ растворима также в горячем диоксане и нитробензоле. Синтезированные кислоты I могут служить мономерами для поликонденсации с различными бифункциональными соединениями.

На примере 2-дифениламино-4,6-*бис*(*n*-карбоксифениламино)-s-триазина синтезировали соответствующий хлорангидрид II, который использовали для синтеза полимеров.



Синтез полимеров III на основе II и этиленгликоля, гексаметилендиамина и *n*-фенилендиамина осуществляли низкотемпературной поликонденсацией в нитробензоле в присутствии триэтиламина как акцептора хлористого водорода. В ИК-спектрах III обнаружены области поглощения, характерные для триазинового цикла (1500—1600 $см^{-1}$), а также в случае полиамидов для $\overset{N}{\overset{|}{C}}=O$ группы (1640—1660 $см^{-1}$), а в случае полиэфиров для $\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C$ группы (1740, 1280—1180 $см^{-1}$).

В III на основе 2,2-ди(4-оксифенил)пропана(диана), полученного высокотемпературной поликонденсацией в дитолилметане, также обнаружено поглощение в области 1680 $см^{-1}$, характерное для $\overset{N}{\overset{|}{C}}=O$ группы.

Это, по-видимому, связано с протеканием побочной реакции между COCl и NH группами в таких жестких условиях. В случае низкотемпературной поликонденсации II с этиленгликолем в образовавшемся продукте обнаружено поглощение в области, характерной для NH группы. При низкотемпературной поликонденсации II и диана в нитробензоле III имел аномально низкую температуру размягчения (150—165°) и низкую термостойкость.

Все III представляли собой порошки белого, серого и светло-коричневого цвета, не растворимые в обычных органических растворителях; полиэфиры растворимы в N-метилпирролидоне, ДМФА, нитробензоле, *м*-крезоле, муравьиной и серной кислотах, а полиамиды лишь в последних трех. Выходы и некоторые свойства III представлены в табл. 2.

Динамический термогравиметрический анализ (ДТГА) показал (рис.), что полиэфиры на основе II устойчивы при нагревании на воздухе до 250 и 325°, а полиамиды—до 300 и 350°. Таким образом, из сравнения данных ДТГА настоящей работы и работ [1, 3] видно, что замена в полимерной цепи остатка глицина на ароматический остаток *п*-аминобензойной кислоты приводит к повышению термостойкости полимеров.

Экспериментальная часть

Исходные соединения. Цианурхлорид (т. пл. 146—147°) очищали 2-кратной перекристаллизацией из CCl_4. 2,4-Дихлор-6-метокси-, 6-диэтиламино- и 6-дифениламино-*s*-триазины синтезировали по [5—7]. Этиленгликоль, гексаметилендиамин и дитолилметан перед употреблением подвергали 2-кратной перегонке с эффективным дефлегматором. Диан очищали кристаллизацией из 20% уксусной кислоты с активированным углем, затем из толуола с окисью алюминия (бесцветные игольчатые кристаллы с т. пл. 155—156°). *п*-Фенилендиамин (т. пл 140°) очищали перекристаллизацией из воды с активированным углем в токе азота. *п*-Аминобензойную кислоту получали восстановлением *п*-нитробензойной кислоты по [8]. Хлороформ, нитробензол и ДМФА очищали известными методами [9].

2-R-4,6-бис(п-Карбоксифениламино)-s-триазин (I). К раствору 0,1 моля монозамещенного производного цианурхлорида (или цианурхлорида при $R=NHC_6H_4COOH$) в 150 *мл* ацетона при перемешивании и температуре 25° прикапали раствор 0,2 моля *п*-аминобензойной кислоты в 150 *мл* 2,7 *н* едкого натра в воде (при $R=NHC_6H_4COOH$ 0,3 моля *п*-аминобензойной кислоты в соответствующем количестве 2,7 *н* раствора едкого натра в воде). Перемешивали еще 1 час при этой температуре и 3 часа при 35—40°. Отгоняли ацетон, а остаток подкисляли соляной кислотой до pH 5. Выпавшие хлопья отфильтровали, промыли водой и высушили при 80°.

Таблица 1

Свойства некоторых 2-R-4,6-*бис*-(*п*-карбоксифениламино)-s-триазинов (I)

R	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %			ИКС	
			C	H	N	C	H	N	группа	ν, $см^{-1}$
Cl	92,4	345—348	52,56	3,43	18,26	52,93	3,13	18,15	C=O C=N сопр. и фенил OH кисл.	1720 1610, 1560, 1530 3100—3300
OCH_3	83,3	369—371	56,90	4,32	18,44	56,69	3,96	18,35	C=O C=N сопр. и фенил OH кисл.	1740, 1710 1610, 1590, 1550, 1510 3200—3500
$N(C_2H_5)_2$	75,6	335—337	59,24	5,60	20,08	59,70	5,24	19,89	C=O C=N сопр. и фенил OH кисл.	1710 1600, 1570, 1530, 1510 3100—3400
$N(C_6H_5)_2$	80,6	363—364	67,42	4,57	16,01	67,17	4,27	16,20	C=O C=N сопр. и фенил OH кисл.	1690 1610, 1580, 1560, 1510 3100—3300
NHC_6H_4COOH	66,7	378—381	59,14	3,81	17,53	59,25	3,73	17,27	C=O C=N сопр. и фенил OH кисл.	1700 1610, 1580, 1560, 1520 3100—3300

2-Хлор-4,6-бис(п-карбоксифениламино)-s-триазин (I). К раствору 9,25 *г* (0,05 моля) цианурхлорида в 75 *мл* ацетона при перемешивании и температуре не выше +4° прикапали раствор 13,74 *г* (0,1 моля) *п*-аминобензойной кислоты в 75 *мл* 2,7 *н* едкого натра в воде. Прибавили 50 *мл* ледяной воды, перемешивали смесь еще 1 час при этой температуре, 6 час. при комнатной и отгоняли ацетон при пониженном давлении. Дальнейшую обработку проводили как и в случае других кислот. Все полученные кислоты очищали многократным кипячением их натриевых солей с активированным углем в воде с последующим подкислением и тщательной промывкой водой. Выходы и некоторые свойства кислот I приведены в табл. 1.

Хлорангидрид 2-дифениламино-4,6-бис(п-карбоксифениламино)-s-триазина (II). Смесь 5,2 *г* (0,01 моля) 2-дифениламино-4,6-*бис*(*п*-карбоксифениламино)-s-триазина, 23,8 *г* (0,2 моля) свежеперегнанного тионилхлорида, 20 *мл* сухого хлороформа и 2—3 капель пиридина кипятили 18 час. Смесь фильтровали, вещество на фильтре промывали последовательно петролейным эфиром, сухим хлороформом и петролейным эфиром до исчезновения запаха тионилхлорида и высушили в вакуум-эксикаторе при 60°. Получено 4,83 *г* (87,0%) II, кремового цвета мелкокристаллический порошок с т. пл. 267—269°. Найдено %: C 62,25; H 3,25; Cl 12,95; N 14,95. $C_{29}H_{20}Cl_2N_6O_2$. Вычислено %: C 62,71; H 3,63; Cl 12,76; N 15,13. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: $\overset{Cl}{\underset{|}{C}}=O$ 1780, 1750; C=N— сопр. и фенил 1590, 1560, 1540, 1510; NH 3110, 3200. Наличие поглощения в области, характерной для NH группы, свидетельствует об отсутствии процесса солеобразования с хлористым водородом, по-видимому, благодаря сильному экранированию аминогруппы.

Таблица 2

Свойства полимеров на основе хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-*бис*(*п*-карбоксифениламино)-s-триазина при низкотемпературной поликонденсации в растворителе

Второй компонент	Выход полим., %	Т. разм., полим., °С	[η] полим., *дл/г* 20°С	N, % найдено	N, % вычислено	Потеря веса, % при 350°С (ДТГА)
Этиленгликоль	64,3	205—220	0,14	15,87	15,43	40,0
Диан**	54,5	275—280	0,11*	12,31	11,82	15,0
Гексаметилендиамин	81,7	305—315	0,21	19,15	18,62	20,0
л-Фенилендиамин	63,7	350—360	0,18	19,12	18,71	2,0

* [η] определена в ДМФА.

** Поликонденсацию осуществляли высокотемпературным методом в дитолилметане при 180—260°.

Низкотемпературная поликонденсация в растворителе. 0,1 М раствор II в нитробензоле при перемешивании и 60° быстро прибавили к

смеси соответствующих количеств свежеприготовленного триэтиламина [10] с гликолем или диамином в минимальном количестве нитробензола. Смесь перемешивали 1 час при этой температуре, охлаждали, разбавляли эфиром и фильтровали. Вещество на фильтре тщательно промывали при 80° до постоянного веса.

Синтез и обработку III на основе диана проводили высокотемпературной поликонденсацией в дитолилметане при 180—260° по [2].

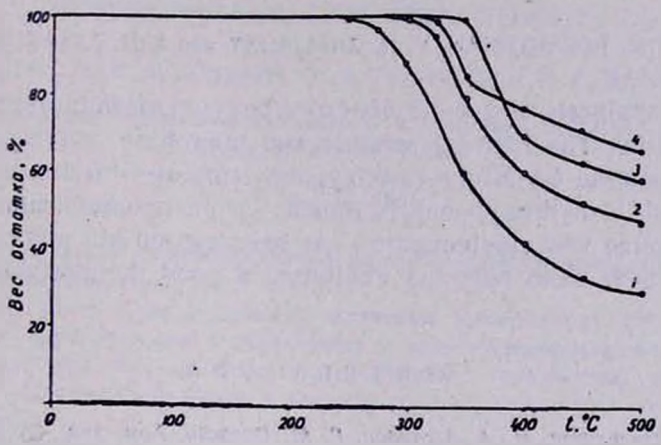
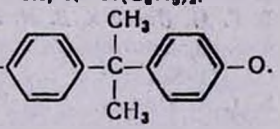


Рис. Динамические термогравиметрические кривые III, $R=N(C_6H_8)_2$;

R' = 1. $O(CH_2)O$, 2. $NH(CH_2)_6NH$, 3. n-NHC_6H_4NH, 4. 

Выходы и некоторые свойства полученных таким образом полимеров приведены в табл. 2. Т. разм. III определяли в капиллярах обычным способом, т. пл. I, II—в азоте в запаянных капиллярах. Характеристические вязкости ([η]) III определяли капиллярным вискозиметром Уббелоде для полимера на основе диана в ДМФА, а для остальных образцов—в муравьиной кислоте при 20°. ИК спектры I—III сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле и брикетах с KBr. ДТГА выполняли на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей нагреванием навески полимера на воздухе (5°/*мин*) от 20 до 500°. Из данных ДТГА путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери веса от температуры (рис.).

2-R-4,6-ԲԻՍ-(-Պ-ԿԱՐԲՕՔՍԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆՈ)-S-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Վ. Ն. ՋԱԳԼԻՇՆԻ և Ի. Հ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ

Իրականացված է 2-R-4,6-բիս-(պ-կարբօքսիֆենիլամինո)-s-տրիազինների սինթեզը: Իրականացված է 2-դիֆենիլամինո-4,6-բիս-(պ-կարբօքսիֆե-

կիլամինո)-s-տրիազինի քլորանհիդրիդի և 2,2-դի(4-օքսիֆենիլ)պրոպանի, պ-ֆենիլենդիամինի, հեքսամեթիլենդիամինի, էթիլենգլիկոլի բարձր ջերմաստիճանային և միջֆազ պոլիկոնդենսացումը։ Ստացված են համապատասխան պոլիմերներ համեմատաբար լավ ջերմակայունությամբ։

SYNTHESIS OF 2-R-4,6-*bis*-(*p*-CARBOXYPHENYLAMINO)-*s*-TRIAZINES AND PREPARATION OF POLYMERS ON THEIR BASIS

G. M. POGHOSSIAN, V. N. ZAPLISHNY and I. H. ASSATURIAN

The synthesis of 2-R-4,6-*bis*-(*p*-carboxyphenylamino)-*s*-triazines has been realized. The high-temperature and interphase polycondensation of 2-diphenylamino-4,6-*bis*-(*p*-carboxyphenylamino)-s-triazine acid chloride with 2,2-di-(4-hydroxyphenyl)-propane, *p*-phenylenediamine, hexamethylenediamine and ethyleneglycol has been carried out and corresponding polymers have been obtained exhibiting a good thermostability.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Г. М. Погосян,* Арм. хим. ж., 29, 505 (1976).
2. *В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Г. М. Погосян,* там же, 29, 717 1976).
3. *Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян,* там же, 30, 74 (1977).
4. *J. M. Lancaster, B. A. Wright, W. W. Wright,* J. Appl. Polymer. Sci., 9, 1955 (1965).
5. *J. R. Dudley, J. T. Thurston, F. C. Schaeffer, H. H. Dagfrid, J. H. Clarence A. Pierreponf,* J. Am. Chem. Soc., 73, 2986 (1951).
6. *J. T. Thurston, J. R. Dudley, D. W. Kaiser, J. Hechenlolhner. F. C. Schaeffer, D. Holm-Hansen,* там же, 73, 2981 (1951).
7. *Т. В. Девдериани. Д. Ф. Кутепов,* Высокомол. соед., Б11, 788 (1969).
8. Синтез. орг. преп. ИЛ, М., 1949, сб. I, стр. 36.
9. *А. Гордон, Р. Форд,* Спутник химика, Изд. «Мир», М., 1976, стр. 439, 441, 443.
10. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев,* Высокомол. соед. 10, 11, 1329 (1968).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

УДК 541.54+542.944+546.14

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

IV. БРОМИРОВАНИЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВ

Э. С. ВОСКАНЯН, Н. К. МЕЛКОНЯН, С. М. ГАСПАРЯН и Н. Г. КАРАПЕТЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 2 IX 1976

Изучено бромирование полихлоропреновых каучуков-наиритов молекулярным бромом в различных растворителях.

Показано, что имеет место в основном аддитивное бромирование, сопровождающееся частичным заместительным бромированием с выделением бромистого водорода и деструкцией полимера. Изучено влияние растворителей, температуры, концентрации полимера в растворе на характер и скорость реакции. Определены оптимальные параметры процесса.

Рис. 5, библ. ссылок 10.

Бромированию ненасыщенных полимеров посвящены многочисленные работы в связи с применением этой реакции для аналитических целей [1, 2]. Лишь для бутилкаучука эта реакция приобрела промышленное значение [1, 3].

Поскольку введение атома галогена, как правило, приводит к продуктам с повышенной адгезией, особенно по отношению к металлическим поверхностям, систематическое изучение процесса бромирования поли-2-хлорбутадиена-1,3 (полихлоропренов) представляет не только теоретической, но и определенный практический интерес. В литературе имеются лишь скудные патентные сведения по бромированию поли-2-хлорбутадиена-1,3 [4] и применению полученного продукта в клеевых композициях [5].

В настоящей работе приведены результаты бромирования полихлоропренов элементарным бромом, определены его оптимальные условия.

Экспериментальная часть

Каучук перед бромированием пластицирован на лабораторных холодных вальцах до желаемой пластичности (обычно 10 мин., пластичность 0,69—0,72 по Карреру, зазор между валками 0,5 *мм*). Использовали наириты марок «П» и «НП», имеющие более регулярное строение и приводящие при хлорировании к продуктам с лучшими адгезион-

ными свойствами [6]. Вискозиметрический [7] молекулярный вес (МВ) наиритов составлял 170000—210000.

Бромирование проводили при различных температурах бромом в четыреххлористом углероде (ЧХУ), хлороформе, перхлорэтилене. К раствору каучука при перемешивании прибавляли раствор брома в том же растворителе и после завершения процесса дегазировали раствор азотом при комнатной температуре для удаления образовавшегося бромистого водорода. Количество выделившегося бромистого водорода определяли поглощением 2N раствором едкого натра и титрованием избытка щелочи 0,2N раствором соляной кислоты.

Бромированный полимер из раствора выделяли этиловым спиртом, многократно промывали водой, сушили в вакуум-шкафу при 40—45° и остаточном давлении 10—15 *мм*. Совместное определение хлора и брома проводили по [8].

Для изучения влияния растворителя, температуры, концентрации полимера в растворе на скорость бромирования, а также изменения МВ полимера во времени (от содержания связанного брома) через определенные промежутки времени определяли кинематическую вязкость, концентрацию (сухой остаток) и вязкость растворов бромированных образцов.

Кинематическая вязкость 10% растворов бромированных полихлоропренов в кислоте при 20° условно названа стандартной вязкостью.

Весовые соотношения каучук: бром изменяли от 1:0,14 до 1:1,5 (в основном брали соотношения 1:0,45—0,42, представляющие практический интерес). Проведение реакции со стехиометрическим соотношением реагентов приводит к образованию не растворимых в обычных растворителях продуктов или фракций, не представляющих технического интереса.

Результаты и их обсуждение

Данные по влиянию растворителей на процесс бромирования представлены на рис. 1. Как видим, процесс в ЧХУ и перхлорэтилене протекает примерно с одинаковой скоростью. При этом наблюдается деструкция полимера и реакция присоединения сопровождается замещением с выделением бромистого водорода (16—20% от веса взятого количества брома). В обоих растворителях деструкция полимера протекает примерно одинаково и полученные продукты мало отличаются по стандартной вязкости.

Применение полярных растворителей (хлороформ) значительно ускоряет реакцию (рис. 1.) и одновременно подавляет заместительное бромирование (образуются только следы бромистого водорода). Полученные в хлороформе образцы имеют заметно высокую стандартную вязкость (и МВ), что свидетельствует о протекании деструкции в значительно меньшей мере. Так, бромирование наирита в ЧХУ и хлороформе при одинаковых условиях (50°, соотношение каучук:бром = 1:0,45,

начальная концентрация 6%) приводит к бромнаириту со стандартными вязкостями 12—16 и 40—45 *сст*, соответственно.

На рис. 2 представлены кинетические кривые бромирования при различных температурах. Так как во всех случаях в начальной стадии бромирование протекает с большой скоростью, то во избежание побочных реакций (сшивание и др. с образованием частично растворимых или нерастворимых продуктов) и для получения более однородного продукта целесообразно реакцию в начальной стадии проводить при 20—25° (1,5—2 часа) с дальнейшим повышением температуры до 40—50° (3—4 часа).

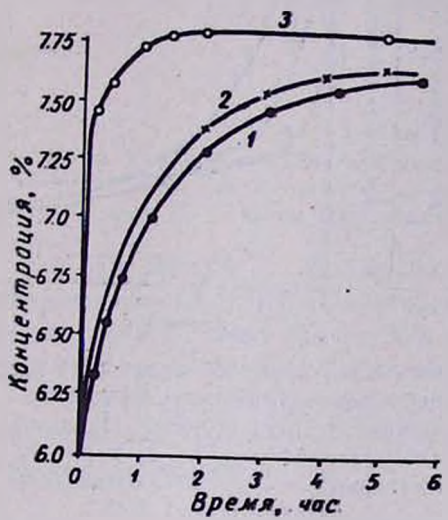


Рис. 1. Изменение концентрации полимера в процессе бромирования в зависимости от растворителя: 1 — ЧХУ, 2 — перхлорэтилен, 3 — хлороформ. Исходная концентрация полимера—6%; температура 50°, соотношение каучук : бром = 1 : 0,45.

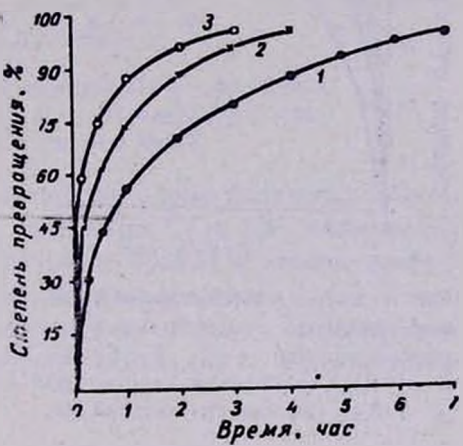


Рис. 2. Влияние температуры на скорость бромирования полихлоропрена: 1 — 30, 2 — 50, 3 — 65°. Исходная концентрация полимера в растворе 10%, соотношение каучук : бром = 1 : 0,45.

Влияние концентрации полимера в растворе на скорость бромирования изучалось в пределах 3—15 вес.% в растворе ЧХУ (рис. 3). Более концентрированные растворы нами не изучались, т. к. они высоковязки и трудно перемешиваемы. Как видно из рис. 3, с увеличением концентрации полимера в растворе (3—10 вес.%), в отличие от хлорирования НК, СКИ [9] и этилен-пропиленового эластомера [10] скорость бромирования увеличивается. Это можно объяснить сравнительно низкой вязкостью раствора полихлоропрена по сравнению с растворами других каучуков, сильной деструкцией полихлоропрена и хорошей растворимостью брома. Дальнейшее увеличение концентрации полихлоропрена (15% раствор) уже приводит к замедлению скорости бромирования.

Изменения кинематической вязкости раствора в процессе бромирования и стандартной вязкости полимера приведены на рис. 4, из ко

торой видно, что при бромировании вязкость раствора полихлоропрена (а также стандартная вязкость частично бромированных образцов) в начальной стадии (до 7—10% содержания связанного брома) увеличивается, что, по-видимому, объясняется повышением жесткости цепей с возрастанием степени бромирования. С увеличением процентного содержания брома вязкость реакционной смеси несколько понижается.

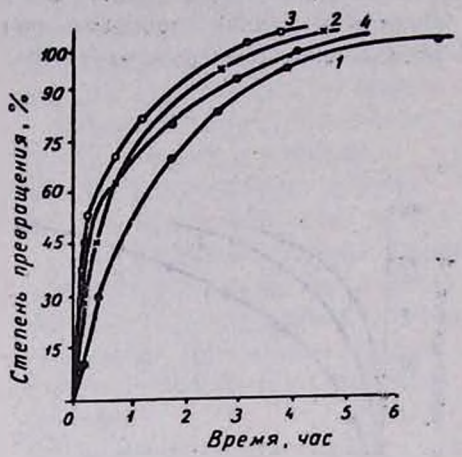


Рис. 3. Влияние концентрации полимера в растворе на скорость бромирования полихлоропрена: 1 — 3, 2 — 6, 3 — 10, 4 — 15%. Соотношение каучук : бром = 1 : 0,42, температура реакции 50°.

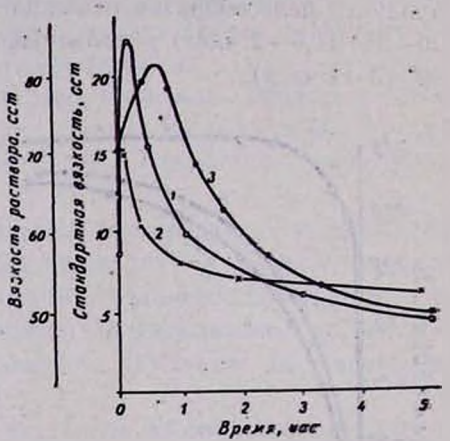


Рис. 4. Изменение кинематической вязкости реакционной смеси (1, 2) и стандартной вязкости полимера (3) в процессе бромирования: 1 — 3, 2, 3 — 6%. Растворитель ЧХУ, 40°, соотношение каучук : бром = 1 : 0,42.

Дальнейшее увеличение содержания связанного брома приводит к деструкции макромолекул со снижением вязкости раствора и молекулярного веса полимера.

Деструкция полимера особенно интенсивна при дневном освещении, большом содержании связанного брома и проведении процесса в разбавленных растворах. Например, бромирование 3, 5, 10 и 15% растворов наирита в ЧХУ при одинаковых условиях (50°, соотношение каучук: бром, 1:0,42) приводит к конечным продуктам со стандартными вязкостями 8, 11, 15 и 23 *сст*, соответственно.

Изменения стандартных и характеристических вязкостей бромированных полихлоропренов в зависимости от содержания связанного брома приведены на рис. 5.

Надо отметить, что вязкость исходного раствора наирита, ее изменение в процессе бромирования и скорость реакций сильно зависят от степени кристалличности полимера. Так, например, если кинематическая вязкость 6% раствора свежепластицированного наирита «П» (пластичность 0,72) колеблется в пределах 35—45 *сст* (ксилол, 20°), то для раствора, приготовленного через 7—10 дней после пластикации (закристаллизованный), она равна 75—85 *сст*. Бромирование этих

растворов (ЧХУ, соотношение каучук:бром = 1:0,42, 50°, исх. конц. 10%) приводит к бромнаиритам со стандартными вязкостями 12—15 и 33—37 *сст*, соответственно

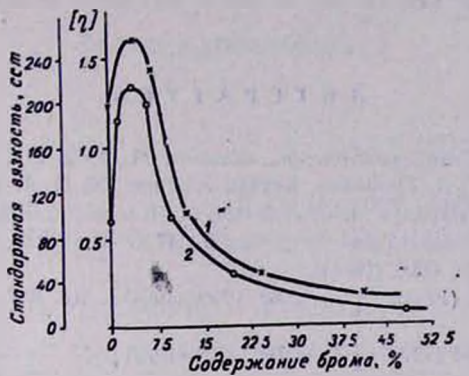


Рис. 5. Зависимость характеристической (1) и стандартной вязкостей (2) частично бромированных образцов полихлоропрена от количества связанного брома.

В зависимости от содержания связанного брома полученные бромнаириты изменяют свои свойства от эластомера (до 30% содержания брома) до пластиков (более 30% связанного брома) и хорошо растворяются в ароматических и хлорированных углеводородах.

Полученные таким путем бромнаириты испытаны в клеевых композициях для горячего крепления резины к металлу и дали положительные результаты.

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

IV. ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԲՐՈՄԱՑՈՒՄԸ

Է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ն. Ք. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ և Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պոլիքլորոպրենային կաուչուկների՝ նաիրիտների, բրոմացումը էլեմենտար բրոմով տարբեր լուծիչներում։ Ցույց է տրված, որ ադդիտիվ բրոմացումը մասնակիորեն ուղեկցվում է տեղակալումով՝ բրոմաջրածնի անջատումով և պոլիմերի դեստրուկցիայով։ Ուսումնասիրված է լուծիչի, ջերմաստիճանի և լուծույթում պոլիմերի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը ռեակցիայի արագության և բնույթի վրա։ Որոշված են ռեակցիայի օպտիմալ պայմանները։

CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF POLYMERS

IV. BROMINATION OF POLYCHLOROPRENE

E. S. VOSKANIAN, N. K. MELKONIAN, S. M. GASPARIAN and N. G. KARAPETIAN

The bromination of polychloroprene rubbers „Nairits" with elementary bromine in different solutions has been investigated. It has been

shown that in the course of bromination besides the addition reaction substitution reaction and destruction of the polymer occurred. The influence of the solvent reaction of temperature and concentration of the polymer on the rate of the reaction has been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Б. А. Догадкин*, Химия эластомеров, «Химия», М., 1972, стр. 159.
2. *Г. Т. Даровских, Т. А. Трофимов*, Каучук и резина, № 11, 48 (1963). *С. А. Селивановский, Ю. М. Яковлев, А. В. Лебедев, Н. А. Фермор*, Зав. лаб., 32, 198 (1966).
3. *R. T. Morrisey*, Industr. and Eng. Chem., 47, 1562 (1955); Пат. США 2962482, (1960); [C. A., 55, 6008 (1961)].
4. Брит. пат., 930.762 (1963); [C. A., 60, 3199 (1964)]. Яп. пат., 48. 42475; РЖХим, 18С398 (1974).
5. Брит. пат., 1, 194. 883 (1970); [C. A., 76, 75879 (1972)].
6. *Э. С. Восканян, К. А. Торосян, Л. А. Аматуни, Г. М. Мкрян, Н. Г. Карапетян*, Новые хлоропреновые каучуки и латексы, их применение в народном хозяйстве, Ереван, 1973, стр. 11.
7. *А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян*, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
8. *А. Абрамян*, Количественный микроэлементарный анализ органических соединений, Ереван, 1964.
9. *К. А. Торосян, Э. С. Восканян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Карапетян*, Арм. хим. ж., 26. 413, 872 (1973).
10. *Н. М. Сеидов, Ц. М. Найберг, М. А. Далин*, ДАН Азерб. ССР, 22, 34 (1966).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК (547.333+547.745):678—13

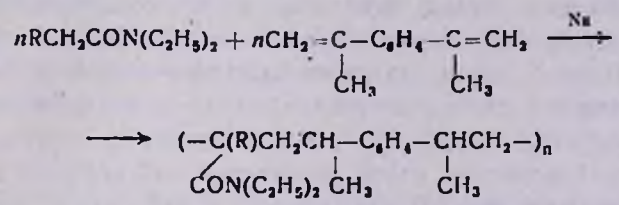
ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЕ *м*- и *п*-ДИИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛОВ К N,N-ДИЭТИЛАМИДАМ КИСЛОТ И N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНУ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Г. Г. СУКИАСЯН, С. Ь. САЯДЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

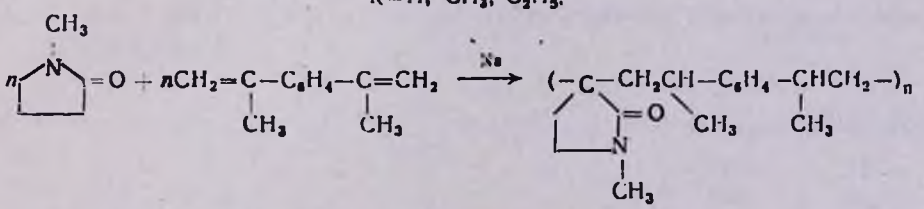
Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 3 XII 1976

При изучении алкилирования N,N-диэтиламидов уксусной, пропионовой, масляной кислот и N-метилпирролидона *м*- и *п*-диизопропенилбензолами (ДИБ) в присутствии каталитических количеств натрия [1] нами было замечено, что наряду с α-С-алкилированными продуктами в ощутимых количествах образуются олигомеры с характеристической вязкостью 0,023—0,061. Учитывая наличие двух подвижных атомов водорода в молекулах амидов и двух активных кратных связей в молекулах изомерных ДИБ, можно было предположить, что в условиях реакции имеет место политрисоединение по схеме.



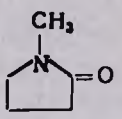
R=H, CH_3, C_2H_5;



В подтверждение этому показано, что в отличие от гомополимеров *м*- и *п*-ДИБ полученные олитомеры хорошо растворяются в органических растворителях. В ИК спектрах обнаружена полоса поглощения, характерная для карбонильной группы, и отсутствуют полосы поглощений, присущие концевой винильной группе. Приведенное строение олигомеров подтверждается также элементным анализом.

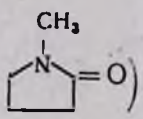
С целью увеличения выходов олигомеров процесс проведен в апротонном биполярном растворителе — гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА). Как видно из таблицы, при этом выход олигомера увеличивается приблизительно в 1,5 раза.

Таблица

Исходный амид	Изомерный ДИБ	Растворитель, объем, *мл*	Выход, %	Агрегатное состояние (т. размягчения, °С)	$[\eta]^{20}_{\text{бензол}}$	N, % найдено	N, % вычислено
$CH_3CON(C_2H_5)_2$	*м-*	бензол, 20	60	вязкое	0,041	5,19	5,13
	м-	ГМФТА, 10	86	вязкое	0,060	5,11	5,13
	п-	ГМФТА, 10	88	вязкое	0,061	5,10	5,13
$CH_3CH_2CON(C_2H_5)_2$	*м-*	бензол, 20	62	твердое (110—113)	0,042	4,94	4,88
$CH_3CH_2CH_2CON(C_2H_5)_2$	*м-*	бензол, 20	65	твердое (110—115)	0,040	4,21	4,65
	*м-*	ГМФТА, 10	90	вязкое	0,023	5,42	5,48
	п-	ГМФТА, 10	93	вязкое	0,025	5,37	5,48

По предварительным данным, полученные олигомеры являются весьма эффективными стабилизаторами для хлоропреновых латексов.

Экспериментальная часть

Смесь 0,05 моля амида, 0,05 моля *м-* или *п-*ДИБ, 0,02 *г* натрия, 10—20 *мл* растворителя перемешивали при 80°. Через полчаса температура реакционной смеси самопроизвольно поднялась до 120—125°. После прекращения саморазогревания смесь декантировали с натрия и олигомер осаждали водой. Полученный олигомер многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушили в вакуум-эксикаторе при 30° в среде очищенного сухого азота до постоянного веса. ИК спектры олигомеров, ν, $см^{-1}$: 1650 ($\rangle C{=}O$ в $RCH_2CON(C_2H_5)_2$) и 1690 ($\rangle C{=}O$ в ).

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян,* Арм. хим. ж., 29, 537 (1976).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

УДК 547.314′ 188:547.624

КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

М. Х. ГРИГОРЯН и И. С. КОЛОМНИКОВ

Интситут элементоорганических соединений АН СССР, Москва

Поступило 30 VI 1976

Известно, что $AlCl_3$ катализирует реакцию карбоксилирования ароматических соединений (бензол, толуол)углекислым газом. Авторы [1] полагают, что эта реакция протекает через образование промежуточного: Бензол·$AlCl_3$·CO_2. В химии переходных металлов распространены комплексы типа бензол·$AlCl_3$·MX (M—переходный металл, X—галоид) [2—4].

Учитывая способность соединений переходных металлов активировать ароматические соединения в реакциях с разрывом C—H [5] и углекислый газ [6]; а также переносить группу COO^- на ароматические соединения [7], можно было ожидать, что введение переходного металла в систему $AlCl_3$—бензол—CO_2 увеличит ее каталитическую активность.

При исследовании карбоксилирования бензола углекислым газом в присутствии $AlCl_3$ оказалось, что добавка алюминиевого порошка повышает выход бензойной кислоты в полтора раза (при мольном соотношении Al:$AlCl_3$=3:1) (табл.).

Таблица

Карбоксилирование бензола углекислым газом (P_{CO_2} 40 *атм*; *t* 120°; 7 час)

Катализатор	Мольное соотношение компонентов			Выход бензойной кислоты	
	Al	$AlCl_3$	MX	на бензол, %	на $AlCl_3$, %
$AlCl_3$	—	1	—	1,48	13,5
Al + $AlCl_3$	3	1	—	2,50	22,8
Al + $AlCl_3$ + $MoCl_5$	3	1	0,03	3,55	32,3
Al + $AlCl_3$ + $PdCl_2$	3	1	0,1	2,55	23,2
Al + $AlCl_3$ + WCl_6	3	1	0,03	2,20	20,1
Al + $AlCl_3$ + $CuCl_2$	3	1	0,03	1,94	17,7

Что касается введения в карбоксилирующую систему солей переходных металлов, то только в случае пятихлористого молибдена выход бензойной кислоты увеличивается более чем на 40% по сравнению с системой $AlCl_3$—Al—бензол.

Из-за сложности каталитической системы с участием переходного металла однозначная интерпретация полученных результатов, приведенных в таблице, для каждого случая весьма затруднительна. В этой связи отметим только, что, например, при действии углекислого газа на индивидуальные комплексы палладия [2] и меди [4] с бензолом в используемых условиях (табл.) бензойная кислота не образуется.

Экспериментальная часть

В работе использован углекислый газ, высушенный над хлористым кальцием. Треххлористый алюминий («чд.а.») возогнан в вакууме (чистота 99,99%). Соли переходных металлов ($MoCl_5$, WCl_6, $PdCl_2$, $CuCl_2$) применялись марки «х.ч.». Алюминий в виде порошка сушили прокаливанием под аргоном.

Общее описание опытов: В автоклав емкостью 50 *см*³ помещали смесь 2,23 *г* (0,016 моля) $AlCl_3$, 1,35 *г* (0,05 моля) Al и 0,15 *г* (0,0005 моля) $MoCl_5$ в 15 *мл* сухого бензола, заполняли углекислым газом (давление 40 *атм*) и нагревали при 120° 7 час. при перемешивании на механической качалке. Содержимое автоклава после охлаждения гидролизовали смесью соляной кислоты (1:1) со льдом. Продукт гидролиза тщательно экстрагировали эфиром, упаривали досуха, сухой остаток обрабатывали избытком CH_2N_2 в эфире, эфир упаривали.

Метиловый эфир бензойной кислоты определяли количественно на хроматографе марки «ЛХМ-8МД» (апиезон «L» на хромосорбе «W», l=2,5 *м*, t 115°, N_2 60 *мл/мин*) с использованием в качестве внутреннего стандарта метилового эфира *п*-толуиловой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Г. Гоникберг, А. Е. Гаврилов*, ЖОХ, 22, 1388 (1952).
2. *G. Ablegra, A. Immizzi, L. Porri*, J. Am. Chem. Soc., 87, 1394 (1965).
3. *A. Martin, F. Vohwinkel*, Ber., 94, 2416 (1961).
4. *R. W. Turner, E. L. Amma*, J. Am. Chem. Soc., 85, 4046 (1963).
5. *И. С. Коломников, В. П. Куксев, М. Е. Вольпин*, Усп. хим., 5, 903, (1974).
6. *M. E. Vol'pin, I. S. Kolomnikov*, Organometal. Reactions, v5, 313 (1975).
7. *T. Sakakibara, S. Nishimura, Y. Odaira*, Tetrah. Lett., 1969, 1919.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 4, 1977

УДК 547.538.141+678.7

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КЛЕЕВ

В последнее время большое распространение получил способ отверждения клеевых композиций под действием облучения [1]. Применение ионизирующих излучений дает возможность строго контролировать получение продуктов с нужной степенью отверждения, с повышенной чистотой, однородностью и более высокой теплостойкостью [2].

Нами впервые изучено влияние предварительного рентгеновского облучения на адгезионные свойства клеевых композиций. Облучению подвергались как органические составляющие, так и вся композиция в целом.

Дозы облучения от 3000 до 15000 *рентген.* В качестве субстрата использовали сталь-3.

Результаты исследований при оптимальных дозах облучения приведены в таблице.

Таблица

Зависимость предела прочности на равномерный отрыв склеенных образцов от состава композиций при оптимальных дозах облучения

№№ п/п	Состав клея	Адгезионная прочность на равномерный отрыв, *кгс/см²*	№№ п/п	Состав клея	Адгезионная прочность на равномерный отрыв, *кгс/см²*
1	1_{100} 5_{10} 9_{50}	359	11	2_{100} 6_{40} 9_{40}	134
2	(1_{100} 5_{10} 9_{50})	594	12	(2_{100} 6_{40} 9_{40}	364
3	(1_{100}) 5_{10} 9_{50}	567	13	2_{100} 5_{10} 9_{40}	69
4	1_{100} (5_{10}) 9_{50}	604	14	(2_{100} 5_{10} 9_{40})	207
5	1_{100} 5_{10} (9_{50})	553	15	3_{100} 7_{10} 11_{60}	15
6	(1_{100}) (5_{10}) (9_{50})	593	16	3_{100} (7_{10}) 11_{60}	68
7	1_{100} (5_{10} 9_{50})	617	17	4_{100} 8_{11} 10_3	76
8	1_{100} (5_{10}) (9_{50})	473	18	4_{100} (8_{11}) 10_3	121
9	1_{100} 6_{40} 9_{50}	307	19	4_{100} 8_{11} (10_3)	138
10	(1_{100} 6_{40} 9_{50})	549	20	4_{100} (8_{11} 19_3)	124

где 7—ЭД-20; 2—Т-III; 3—фенол-формальдегидная смола; 4—полипропилен-гликоль; 5—дициандиамид; 6—фталевый ангидрид; 7—уротропин; 8—ТТ-75, 9—MgO; 10—ZnO; 11—нитрид бора.

Нижние индексы у чисел указывают на соответствующие весовые части. В скобках заключены отдельно или совместно облученные составляющие. Для композиций 2, 6, 9 и 1, 6, 9 оптимальные дозы облучения 3000, для 2, 5, 9—8000, в остальных случаях—5000 *рентген*.

Как видно из таблицы, адгезионные прочности клеевых композиций значительно увеличиваются после предварительного облучения клеевых компонентов. Интересным является тот факт, что эффект увеличения адгезионных прочностей сохраняется и качественно и количественно при составлении композиции через 10—15 дней после облучения. В результате предварительного облучения наблюдается также значительное повышение теплостойкости клеевого шва.

Однако результаты опытов по предварительному облучению дибутилфталата, вводимого в качестве пластификатора в состав клеевой рецептуры (соотношения компонентов даются в весовых частях)

ЭД-20	— 100
Дибутилфталат	— 15
Полиэтиленполиамин	— 10
MgO	— 50,

показывают резкое снижение адгезионной прочности на равномерный отрыв от 220 (контрольные образцы) до 45 *кгс/см²* (облучение).

Полученные результаты не объясняются в рамках обычных представлений теории адгезии и явления ионизирующего облучения на вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. Lunlewski*, „Plast Technol.", 1970, № 11, 16, стр. 35—39.
2. *М. А. Амелина, Г. Ф. Макашов, И. П. Хорошилова, В. К. Бочарников, В. А. Бублик.* Пласт. массы, № 4, 5 (1971).

Г. А. КАЗАРЯН,
Г. А. АЙРАПЕТЯН,
И. О. НАУМОВА,
В. А. САРКИСЯН,
Т. Н. НАВАСАРДЯН

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна
Кировакан

Поступило 6 XII 1976

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

էջ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Դաղիմանյան Ա. Կ., Ավոյան Ռ. Ս., Մուշեղյան Ա. Վ., Աղասարյան Վ. Ցու. — *Կոորդինացման մեծամոլ կարգը և լուծիչի ակտիվությունը* 279

Մատնիշյան Հ. Ա., Ալեքսանյան Ռ. Զ. — *պ-Բենզոխինոնի և գվանիդինիումային աղերի ռեակցիայի օրինաչափությունների մասին* 284

Հարությունյան Ռ. Ս., Փեմրեջյան Ա. Լ., Արամասյան Ե. Ն., Մելքոնյան Լ. Գ. — *Յուղալույծ հարուցիչների կոնցենտրացիայի ազդեցությունը մի քանի մոնոմերների սոլյուբիլման վրա* 288

Դինգչյան Հ. Է., Վարդանյան Ռ. Լ., Վարդանյան Մ. Գ., Խանուկաև Բ. Բ. — *Խոլեստերիլ ֆորմիատի օքսիդացման կինետիկ օրինաչափությունները* . . . 295

Օրգանական քիմիա

Զուխաջյան Գ. Ա., Կուկոլև Վ. Պ., Մելիքյան Ռ. Հ., Զոքանյան Մ. Մ., Գևորգյան Ն. Ա. — *Երկրորդային ամինների հոմոգեն դիսպրոպորցիոնացումը անցումային մետաղների կոմպլեքսների ներկայությամբ* 301

Խրիմյան Ա. Պ., Կարապետյան Ա. Վ., Բադանյան Շ. Հ. — *Չհագեցած միացությունների ռեակցիաներ. XXXIX. Ալկենիլալլենների սինթեզ ենին-ալլենային զույգով ենինային քլորիդների վերականգնումով* 306

Հասրաթյան Լ. Վ., Մալխասյան Ա. Ց., Ռեազովա Լ. Վ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *N-Բենզիլիդենբենզիլամինի փոխազդեցությունը չհագեցած միացությունների հետ* 313

Ղազարյան Հ. Ց., Միսարյան Ս. Օ., Ռեազովա Լ. Վ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *N-Բենզիլ-N-ցիկլոպենտիլիդեն- և N-ցիկլոհեքսիլիդենամինների ալկիլումը ստիրոլով նատրիումի ներկայությամբ* 316

Հովակիմյան Մ. Ժ., Լուլուկյան Ռ. Կ., Ինճիկյան Մ. Հ. — *Երրորդային ֆոսֆինների փոխազդեցությունը 2-մեթիլբութին-3-հալոգենիդների հետ* 320

Ոսկանյան Ո. Ս., Քոչարյան Ս. Տ., Բաբայան Ա. Թ. — *Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում.* CXXXI. *α-Դիալկիլամինոալկիլ(ֆուրիլ)կետոնների սինթեզը* 327

Դարբինյան Է. Գ., Միտարջյան Յու. Բ., Սաճակյան Ա. Ա., Մացոյան Ս. Գ. — *Ազոլների ածանցյալները և նրանց հիման վրա պոլիմերների սինթեզ.* XV. *Մեկ տեղակալված հիդրազիդների ցիկլոմիացումը դիացետիլենին և նրա ածանցյալներին* 332

Գողոսյան Գ. Մ., Ասատուրյան Ի. Հ., Զավլիշին Վ. Ն., Բոխյան Է. Բ. — *2-Տեղակալված 4,6-բիս(պ-կարբօքսիֆենօքսի)-s-տրիազինների քլորանհիդրիդների և մի քանի արոմատիկ դիամինների հիման վրա պոլիմերների ստացումն ու ուսումնասիրումը* 337

Գողոսյան Գ. Մ., Զավլիշին Վ. Ն., Ասատուրյան Ի. Հ. — *2-R-4,6-բիս(պ-կարբօքսիֆենիլամինո)-s-տրիազինների սինթեզ և պոլիմերներ նրանց հիման վրա* 342

Ոսկանյան Է. Ս., Մելքոնյան Ն. Ք., Գասպարյան Ս. Մ., Կարապետյան Ն. Գ. — *Պոլիմերների քիմիական փոխարկումներ.* IV. *Պոլիքլորոպրենի բրոմացումը* 349

Կարճ հաղորդումներ

Մալխասյան Ա. Ց., Սուքիասյան Գ. Դ., Սայադյան Ս. Վ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *Թթուների N,N-դիէթիլամիդներից և N-մեթիլպիրոլիդոնից ու մ- կամ պ-դիիզոպրոպենիլբենզոլներից սոպոլիմերների ստացում* 355

Գրիգորյան Մ. Խ., Կոլոմնիկով Ի. Ս. — *Բենզոլի կարբօքսիլացումը ածխաթթու գազով անցողիկ մետաղների կոմպլեքսների ներկայությամբ* 357

Նամակներ խմբագրությանը

Ղազարյան Հ. Ա., Հայրապետյան Հ. Ա., Նաումովա Օ. Ի., Սարգսյան Վ. Ա., Նավասարդյան Տ. Ն. — *Ռենտգենյան ճառագայթների նախնական ազդեցությունը սոսինձների ադհեզիոն հատկությունների վրա* 359

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Дадаванян А. К., Авоян Р. С., Мушегян А. В., Агасарян В. Ю. — Ближний ориентационный порядок и активность растворителя 279

Матнишян А. А., Алексанян Р. З. — О закономерностях реакции *п*-бензохинона с солями диазония 284

Арутюнян Р. С., Пембеджян А. Л., Атанасян Е. Н., Мелконян Л. Г. — Влияние концентрации маслорастворимых инициаторов на солюбилизацию некоторых мономеров 288

Дингчян Г. Э., Варданян Р. Л., Варданян М. Г., Ханукаев Б. Б. — Кинетические закономерности окисления холестерилформиата 295

Органическая химия

Чухаджян Г. А., Куколев В. П., Меликян Р. А., Чобанян М. М., Геворкян Н. А. — Гомогенное диспропорционирование вторичных аминов в присутствии комплексов переходных металлов 301

Хримян А. П., Карапетян А. В., Баданян Ш. О. — Реакции непредельных соединений. XXXIX. Синтез алкенилалленов восстановлением енииновых хлоридов цинк-медной парой 306

Асратян Л. В., Малхасян А. Ц., Ревазова Л. В., Мартиросян Г. Т. — Взаимодействие N-бензилиденбензиламина с ненасыщенными соединениями 312

Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Ревазова Л. В., Мартиросян Г. Т. — Алкилирование N-бензил-N-циклопентилиден- и N-циклогексилиденаминов стиролом в присутствии натрия 316

Овакимян М. Ж., Лулукян Р. К., Инджикян М. Г. — Взаимодействие третичных фосфинов с галоидными 2-метилбутинами-3 320

Восканян В. С., Кочарян С. Т., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CXXXI. Синтез α-диалкиламиноарил(фурил)кетонов 327

Дарбинян Э. Г., Митарджян Ю. Б., Саакян А. А., Мацоян С. Г. — Синтез азолов и полимеров на их основе. XV. Циклоприсоединение монозамещенных гидразинов к диацетилену и его производным 332

Погосян Г. М., Асатурян И. А., Заплишный В. Н., Бохян Э. Б. — Синтез и изучение свойств полиамидов на основе хлорангидридов 2-замещенных-4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазинов и некоторых ароматических диаминов 337

Погосян Г. М., Заплишный В. Н., Асатурян И. А. — Синтез-2-R-4,6-*бис*(*п*-карбоксифениламино)-s-триазинов и полимеры на их основе . . . 342

Восканян Э. С., Мелконян Н. К., Гаспарян С. М., Карапетян Н. Г. — Химические превращения полимеров. IV. Бромирование полихлоропренов 349

Краткие сообщения

Малхасян А. Ц., Сукиасян Г. Г., Саядян С. В., Мартиросян Г. Т. — Полиприсоединение *м*- и *п*-диизопропенилбензолов к N,N-диэтиламидам кислот и N-метилпирролидону 355

Григорян М. Х., Коломников И. С. — Карбоксилирование бензола углекислым газом в присутствии соединений переходных металлов 357

Письма в редакцию

Казарян Г. А., Айрапетян Г. А., Наумова И. О., Саркисян В. А., Навасардян Т. Н. — Влияние предварительного рентгеновского излучения на адгезионные свойства клеев 359

CONTENTS

General and Physical Chemistry

Dudlvanian A. K., Avoyan R. S., Musheghian A. V., Aghassarian V. Yu. — Short-Range Orientation Order and Solvent Activity 279

Matnishian H. A., Alexanian R. Z. — Regularities Observed in the Reaction between *p*-Benzoquinone and Diazonium Salts 284

Haroutyunian R. S., Pembejian A. L., Atanassian E. N., Melkonian L. G. — The Effect of Oil-Soluble Initiators on the Solubilization of Some Monomers 288

Dingchian H. E., Vardunian R. L., Vardanian M. G., Khanukaev B. B. — Kinetic Regularities of Cholesteryl Formiate Oxidation 295

Organic Chemistry

Chukhajian G. A., Kukolev V. P., Meliklan R. H., Chobanian M. M., Guevorkian N. A. — Homogeneous Disproportionation of Secondary Amines in the Presence of Transition Metal Complexes 301

Khrimian A. P., Karapetian A. V., Badanian Sh. H. — Reactions of Unsaturated Compounds. XXXIX. Synthesis of Alkenylallenes by Reductions of Enynic Chlorides with Zinc-Copper Pair 306

Hasratian L. V., Malkhassian A. Ts., Revazova L. V., Martirossian G. T. — Interaction of N-Benzylidenebenzylamine with Unsaturated Compounds 312

Kazarian H. Ts., Missarian S. O., Revazova L. V., Martirossian G. T. — Alkylation of N-Benzyl-N-cyclopentylidene- and N-Cyclohexylidenamines with Styrene in the Presence of Sodium 316

Hovakimian M. Zh., Lulukian R. K., Infikian M. H. — The Interaction of Tertiary Phosphines with 2-Methyl-3-butyn Halides 320

Voskanian V. S., Kocharian S. T., Babayan A. T. — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXXXI. Synthesis of α-Dialkylaminoaryl(Furyl)Ketones 327

Darbinian E. G., Mitarjian Yu. B., Saliakian A. A., Matsoyan S. G. — Synthesis of Azol Derivatives and Polymers. XV. The Cycloaddition of Monosubstituted Hydrazines to Diacetylene and Its Derivatives . . . 332

Poghossian G. M., Assaturian I. H., Zaplishny V. N., Bokhian E. B. — Synthesis and Properties of Polyamides Obtained on the Basis of 2-Substituted-4,6-*bis*(*p*-carboxyphenoxy)-s-triazines and Some Aromatic Diamines 337

Poghossian G. M., Zaplishny V. N., Assaturian I. H. — Synthesis of 2-R-4,6-*bis*-(*p*-carboxyphenylamino)-s-triazines and Preparation of Polymers on Their Basis 342

Voskanian E. S., Melkonian N. K., Gasparian S. M., Karapetian N. G. — Chemical Transformations of Polymers. IV. Bromination of Polychloroprene 349

Short Communications

Maikhassian A. Ts., Sukiassian G. G., Sayadian S. V., Martirossian G. T. — The Production of Copolymers N,N-Diethyl Amides of Acids and N-Methyl Pyrrolidone from *m*- and *n*-Diisopropenyl Benzenes 355

Grigorian M. Kh., Kolomnikov I. S. — Carboxylation of Benzene with Carbon Dioxide in the Presence of Transition Metal Complexes 357

Letters to the Editor

Ghazarian H. A., Hayrapetian H. A., Naumova O. I., Sarkissian V. A., Navassardian T. N. — Influence of Preliminary X-Rays on Adhesion Properties of Adhesives 359