

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.
Выходит 12 раз в год
на русском языке

Կ Ր Ր Ա Չ Դ Ր Ա Վ Ա Ն Կ Ո լ Ե Չ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Յ. Քառայան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մառնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Յեր-Ղանիկյան (պատ. խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадалян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,
А. А. Матнишян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

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

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.6+547.361+547.292

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ АМИНОВ
И АМИНОСПИРТОВ НА КИНЕТИКУ И
ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ АКТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛАЦЕТАТА В МАССЕ

I. МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ТРИЭТАНОЛАМИНА

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Р. Г. МЕЛКОНЯН, С. Л. МХИТАРЯН и Ж. Н. ЧОБАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 IX 1977

Изучено влияние триэтанолamina (ТРЕА) на элементарные акты полимеризации винилацетата (ВА) в массе, инициированной фоторазложением динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 20, 25, 30 и 35°. Установлено, что ТРЕА уменьшает скорость процесса и среднюю степень полимеризации. Кроме этого, он практически не влияет на скорость инициирования. Его влияние сказывается на элементарных актах роста, обрыва и передачи цепи. В присутствии ТРЕА механизм квадратичного обрыва цепи не меняется. Определены абсолютные значения K_p и K_o , которые в присутствии ТРЕА меньше, чем в его отсутствие. Влияние ТРЕА на K_p и K_o объясняется комплексообразованием между молекулой ТРЕА и растущим радикалом. Выведена температурная зависимость K_p , K_o и $K_{пер}$ (ТРЕА).

$$K_p (\lambda=0) = 2,9 \cdot 10^6 \exp(-4800/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_o (\lambda=0) = 7,1 \cdot 10^7 \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_p (\text{ТРЕА}) = 0,4 \cdot 10^6 \exp(-4100/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_o (\text{ТРЕА}) = 2,6 \cdot 10^7 \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_{пер} (\text{ТРЕА}) = 2 \cdot 10^9 \exp(-10800/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Изучение систем амин—перекись в качестве инициаторов радикальной полимеризации виниловых мономеров привело к заключению, что амин участвует не только в акте инициирования, но и в последующих актах образования макромолекул. Для количественного изучения влияния аминов и аминокислот на все элементарные акты формирования макромолекул нами использован метод фотохимического инициирования

полимеризации. В качестве фотоинициатора выбран ДАК, на скорость разложения которого не влияют амины и аминспирты [1]. Установлено также, что эти аминсоединения не влияют и на полимеризацию стирола, инициированную ДАК [2]. Выбор данного метода обоснован следующими обстоятельствами: а) исключается непосредственное окисление аминов перекисью, т. к. продукты окисления, также азотсодержащие соединения, не могут быть безразличны к радикально-цепным процессам; б) полимеризация ведется с измеримой скоростью при сравнительно низких температурах; если действительно образуется комплекс между амином и растущим радикалом, то его устойчивость будет увеличиваться с понижением температуры; в) становится возможным применение метода вращающегося сектора для определения абсолютных значений K_p и K_0 в отсутствие и в присутствии аминов.

Литературные данные [1—6], касающиеся изучения влияния аминов различного строения на кинетику полимеризации виниловых мономеров, инициированной термо- и фоторазложением ДАК, показывают, что авторы ограничиваются изучением влияния аминов только на суммарную скорость полимеризации и элементарный акт инициирования. Данные этих исследований недостаточны для понимания механизма действия аминов на кинетические закономерности полимеризационного процесса в целом. В данном сообщении будут изложены кинетические данные, касающиеся влияния ТРЭА на кинетику и элементарные акты полимеризации ВА в массе, инициированной фоторазложением ДАК при 20, 25, 30 и 35°.

Экспериментальная часть

Методы очистки ВА и ТРЭА и проведения опытов подробно описаны в работе [7]. ДАК марки «ч.» перекристаллизовывался из раствора абс. метанола и сушился в вакууме до постоянного веса. Область поглощения ДАК лежит в интервале 365—366 мμ, что является прозрачной для винилацетата. Для выделения этой области света в качестве светофильтра использован 10% водный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в оптической цилиндрической кювете толщиной 10 см в сочетании с простым стеклом толщиной 0,5 см.

Полученные результаты и их обсуждение

Скорость полимеризации определялась dilatометрически. Поскольку скорость инициирования в присутствии ТРЭА и в его отсутствие одинакова, то изменение скорости полимеризации в присутствии ТРЭА должно быть обусловлено его влиянием на $K_p/\sqrt{K_0}$. Таким образом,

$$K_{зф} = K_p/\sqrt{K_0} \cdot \sqrt{K_{ин}} = W_{пол}/[I]^{0.5} \cdot [M] = f([ТРЭА]_0) \quad (1)$$

Эта зависимость изображена на рис. 1. Скорость инициирования в присутствии и в отсутствие ТРЭА определена методом ингибирования. В качестве ингибитора использован 2,2,4,4-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-

оксил, концентрация которого варьировалась в пределах $(1-4) \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}$ при 35° . Значения скорости иницирования в отсутствие ($W_{\text{ин}} = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{сек}^{-1}$) и при наличии ТРЭА ($W_{\text{ин}} = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{сек}^{-1}$) в пределах погрешности определений совпадают. По уравнению (1) рассчитаны значения $K_p/\sqrt{K_o}$ в отсутствие и в присутствии ТРЭА при 20, 25, 30 и 35° .

$$K_p/\sqrt{K_o} = 2,5 \cdot 10^3 \exp(-6000/RT) \quad (2)$$

$$K_p/\sqrt{K_o(\text{ТРЭА})} = 1,9 \cdot 10^3 \exp(-6000/RT) \quad (3)$$

Порядок полимеризации по интенсивности света в присутствии ТРЭА определен с помощью калиброванных медных сеток. Он равен 0,5.

Средняя продолжительность жизни полимерных радикалов (τ) при указанных температурах определена методом вращающегося сектора. Его наиболее точное определение подробно описано в [8]. Оно связано с величиной K_p/K_o следующим уравнением:

$$\tau = K_p/K_o \cdot [M]/W_{\text{пол}} \quad (4)$$

где $W_{\text{пол}}$ — стационарная скорость полимеризации при непрерывном освещении. Из этого уравнения рассчитаны значения K_p/K_o и вместе со значениями τ приведены в табл. 1. На основании данных этой таблицы получены следующие уравнения:

$$K_p/K_o = 5,6 \cdot 10^{-2} \exp(-5000/RT) \quad (5)$$

$$K_p/K_o(\text{ТРЭА}) = 3,5 \cdot 10^{-2} \exp(-5500/RT) \quad (6)$$

В присутствии ТРЭА абсолютные значения K_p и K_o , уменьшаются, однако K_o уменьшается намного больше, что приводит к возрастанию K_p/K_o . Из значений $K_p/\sqrt{K_o}$ и K_p/K_o при указанных температурах рассчитаны абсолютные значения K_p/K_o и определены температурные зависимости этих величин.

$$K_p(\lambda=0) = 2,9 \cdot 10^8 \exp(-4800/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (7)$$

$$K_p(\text{ТРЭА}) = 0,4 \cdot 10^8 \exp(-4100/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (8)$$

K_o в присутствии и в отсутствие ТРЭА практически не зависит от температуры.

$$K_o(\lambda=0) = 7,1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (9)$$

$$K_o(\text{ТРЭА}) = 2,6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (10)$$

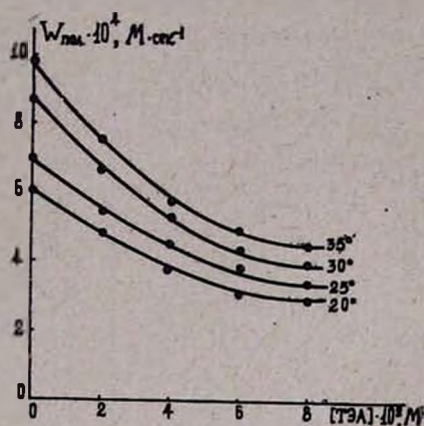


Рис. 1. Зависимость $W_{\text{пол}}$ от начальных концентраций триэтаноламина при 20, 25, 30 и 35° .

Изучалось также влияние ТРЭА на среднюю степень полимеризации. Для этой цели использовано уравнение Майо (рис. 2). На основании данных рис. 2 выведена температурная зависимость коэффициента передачи цепи через молекулу ТРЭА ($C_{\text{ТРЭА}}$).

$$C_{\text{ТРЭА}} = K_{\text{пер}}(\text{ТРЭА})/K_p(\text{ТРЭА}) = 5 \cdot 10^3 \exp(-6700/RT) \quad (11)$$

Таблица 1

Значения $K_p/\sqrt{K_o}$, K_p/K_o , τ и K_p , K_o в присутствии и в отсутствие ТРЭА при 20, 25, 30 и 35°

$t, ^\circ\text{C}$	20	25	30	35
$K_p/\sqrt{K_o}$	0,09	0,11	0,128	0,149
$K_p/\sqrt{K_o}(\text{ТРЭА})$	0,07	0,08	0,088	0,108
$10^4 \cdot K_p/K_o$	11,80	12,30	15,00	17,40
$10^4 \cdot K_p/K_o(\text{ТРЭА})$	13,00	15,80	18,00	20,00
τ , сек	0,25	0,22	0,22	0,21
$\tau_{\text{ТРЭА}}$, сек	0,39	0,38	0,38	0,35
$K_p(\lambda=0)$	840	950	1100	1290
$K_p(\text{ТРЭА})$	370	410	470	580
$10^{-7} \cdot K_o(\lambda=0)$		7,1		
$10^{-7} \cdot K_o(\text{ТРЭА})$		2,62		

Подстановкой (8) в (11) нами определены абсолютное значение константы передачи цепи через ТРЭА и ее температурная зависимость.

$$K_{\text{пер}}(\text{ТРЭА}) = 2 \cdot 10^9 \exp(-10800/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (12)$$

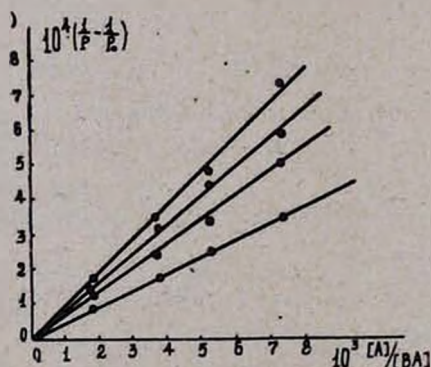


Рис. 2. Зависимость $(1/\bar{p} - 1/\bar{p}_0)$ от молярного отношения $[\text{ТРЭА}]/[\text{ВА}]$ при 20, 25, 30 и 35°.

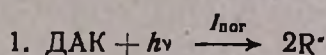
В табл. 2 приведена концентрационная зависимость K_p и K_o от ТРЭА при 35°.

Таблица 2

$[\text{ТРЭА}] \cdot 10^2, \text{ моль/л}$	0	2	3	4
K_p	1290	580	520	520
$10^{-7} \cdot K_0$	7,3	2,9	2,5	2,5

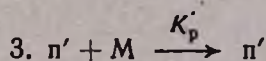
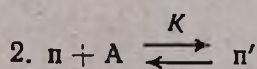
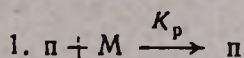
На основании приведенных данных можно полагать, что гипотеза об образовании комплекса между растущим радикалом и молекулой ТРЭА $\equiv A$ правдоподобна. Кроме того, наличие такого комплекса подтверждается еще и тем, что средняя продолжительность жизни полимерных радикалов в присутствии ТРЭА почти в 2 раза больше, чем в его отсутствие (табл. 1). На основании полученных данных предложена кинетическая схема, описывающая механизм влияния ТРЭА на элементарные акты полимеризации винилацетата.

Акт инициирования



$$W_{\text{ин}} = \beta I_{\text{пор}} \cdot [\text{ДАК}] \quad (13)$$

А к т ы р о с т а



$$\text{п} = \text{п}' / K [A] \quad (14)$$

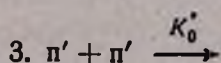
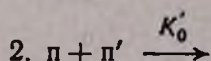
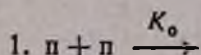
В данном случае для скорости полимеризации получим

$$W_{\text{пол}} = K_p [\text{п}'] [M] + K_p' [\text{п}] [M] \quad (15)$$

Подставляя значение п из (14) в (15), получим

$$W_{\text{пол}} = K_p' [\text{п}'] [M] + K_p / K [A] \cdot [\text{п}'] [M] \quad (16)$$

А к т ы о б р ы в а



Для скорости обрыва полимерных радикалов получим

$$W_0 = K_0 [n]^2 + K_0' [n] [n'] + K_0'' [n']^2 \quad (17)$$

При условии $(TR\Delta) \geq 0,03$ моль/л можно полагать, что $K_0' \ll K_0''$; $K_0' \ll K_0''$

Тогда получим

$$W_0 = K_0'' [n']^2 \quad (18)$$

Из условия квазистационарности процесса получается

$$W_0 \simeq W_{ин}; \quad W_{ин} = K_0' [n']^2 \quad (19)$$

Откуда

$$n' = \sqrt{W_{ин}/K_0'} \quad (20)$$

Подставляя (20) в (16), получим

$$W_{пол} = K_p / \sqrt{K_0'} \sqrt{W_{ин}} \cdot [M] + K_p / K [A] \sqrt{K_0'} \sqrt{W_{ин}} \cdot [M] \quad (21)$$

Обозначим

$$K_{эфф} = K_p / \sqrt{K_0'} + K_p / K [A] \sqrt{K_0'} \quad (22)$$

$$\alpha \equiv K_p / \sqrt{K_0'}; \quad \beta \equiv K_p / K \sqrt{K_0'};$$

тогда для $W_{пол}$ и $K_{эфф}$ получим

$$W_{пол} = [M] \sqrt{W_{ин}} [\alpha + \beta [A]] \quad (23)$$

$$K_{эфф} = \alpha + \beta/[A] \quad (24)$$

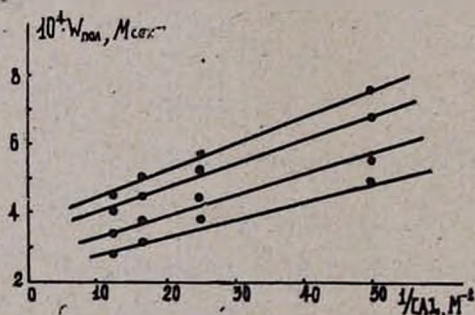


Рис. 3. Зависимость $K_{эфф}$ от $1/[A]$ при 20, 25, 30 и 35.

На рис. 3 изображена зависимость $K_{эфф}$ от $1/[A]$ при 20, 25, 30 и 35°. На основании рисунка определены значения α и β при указанных температурах, которые дают возможность оценить значение константы равновесия комплексообразования при этих температурах и ее температурную зависимость.

$$K = 4,5 \exp (1300/RT) \quad (25)$$

ՀԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ԱԽԿԵՆԻ ԶՈՏՈՔԱՅՔԱՅՈՒՄՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՏԱՐԱԿԱՆ
ԱԿՏԵՐԻ ՎՐԱ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

I. ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԿՈՆԻԱՆ, Ս. Լ. ՄԿԻՏՐԻԱՆ և Ժ. Ն. ՉՈԲԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիէթանոլամինի ազդեցության մեխանիզմը և ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՖԻՆԱՆՍԻՐՈՒՄԻ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՎԵՐԱԶԿԱԾՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԱՌՈՒՄԻ ՆԵՐԱՏԱՐԱԿԱՆ ԱԿՏԵՐԻ ՎՐԱ 20÷35 ջերմաստիճանային տիրույթում: Ցույց է տրված, որ տրիէթանոլամինը փոքրացնում է պոլիմերման ընդհանուր արագությունը և միջին աստիճանը, գործնականորեն չի ազդում հարուցման արագության վրա: Նրա ազդեցությունը դրսևորվում է շղթայի զարգացման, հատման և փոխանցման վրա: Նրա ազդեցությունը շղթայի զարգացման և հատման ալտերի վրա պայմանավորված է տրիէթանոլամինի մոլեկուլի և աճող ռադիկալների միջև համեմատաբար նվազ կապուն կոմպլեքսի առաջացմամբ: Ստացված տվյալների հիման վրա առաջարկված է մեխանիզմ:

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF AMINES AND
AMINOALCOHOLS ON THE KINETICS AND THE ELEMENTARY
STEPS OF VINYLACETATE BULK POLYMERIZATION

I. THE ACTION OF TRIETHANOLAMINE

N. M. BEYLERIAN, P. G. MELKONIAN, S. L. MKHITARIAN
and E. N. CHOBANIAN

The effect of triethanolamine on vinylacetate bulk polymerization kinetics has been investigated in a temperature range of 20—35. Triethanolamine has no action on the initiation rate, but diminishes the overall rate.

It has been shown that triethanolamine decreases both K_p and K_t . A complex was assumed to have been formed between an aminoalcohol molecule and a growing radical.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, А. К. Авакян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 72 (1970).
2. M. Simonyi, F. Tudos, Kinetics and Mechanism of Polyreactions, 5/29, 119 (1969).
3. C. H. Bamford, F. T. White, Trans. Faraday Soc., 52, 716 (1956).
4. M. Imoto, K. Takemoto, J. Polymer Sci., 19, 579 (1956).
5. M. Imoto, T. Otsu, T. Ota, H. Takatasugi, M. Matsuda, J. Polymer Sci., 22, 137 (1956).
6. А. М. Дубинская, П. Д. Бутягин, Р. Р. Одинцова, А. А. Берлин, ВМС, А10, 410 (1968).
7. Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 25 (1970).
8. Г. П. Гладышев, Полимеризация виниловых мономеров, Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1964 стр. 103.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ АМИНОВ И АМИНОСПИРТОВ НА КИНЕТИКУ И ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ АКТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В МАССЕ

II. МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ТРИЭТИЛАМИНА

Р. Г. МЕЛКОНЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Ж. Н. ЧОБАНЯН и С. Л. МХИТАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 IX 1977

Изучен механизм влияния триэтиламина (ТЭА) на кинетику и элементарные акты полимеризации винилацетата (ВА) в массе, инициированной фоторазложением динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК) в интервале $20 \div 35^\circ$. Установлено, что ТЭА уменьшает скорость полимеризации ВА. Установлено также его ингибирующее действие на скорость иницирования. В присутствии ТЭА не меняется механизм квадратичного обрыва цепи. Он также влияет на элементарные акты роста, обрыва и передачи цепи. Выведена температурная зависимость констант скоростей указанных элементарных актов.

$$K_p (A=0) = 2,9 \cdot 10^6 \exp(-4800/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_o (A=0) = 7,1 \cdot 10^7 \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_p (\text{ТЭА}) = 0,1 \cdot 10^6 \exp(-3200/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_o (\text{ТЭА}) = 3,7 \cdot 10^7 \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_{\text{пер}} (\text{ТЭА}) = 2,3 \cdot 10^{13} \exp(-15200/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Показано образование малоактивного комплекса между молекулой ТЭА и растущим радикалом.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылки 3.

В работе [1] было изучено влияние триэтиламина на кинетику и элементарные акты полимеризации винилацетата в массе, инициированной фоторазложением ДАК. Естественно, характер влияния различных веществ, в частности аминов и аминокислот, на процесс полимеризации меняется в зависимости от их строения. С этой целью изучено влияние триэтиламина на указанный процесс.

Методы очистки исходных веществ и проведения опытов подробно описаны в [1, 2].

Полученные результаты и их обсуждение

Скорость полимеризации определялась dilatометрически. В присутствии ТЭА уменьшается скорость процесса (рис. 1).

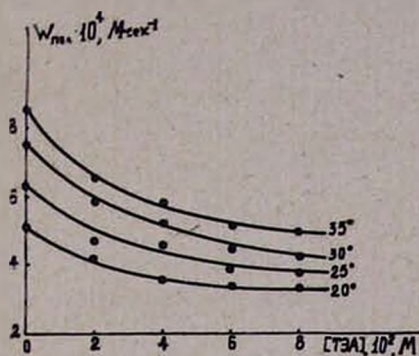


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации винилацетата от начальной концентрации триэтаноламина при 20, 25, 30 и 35°.

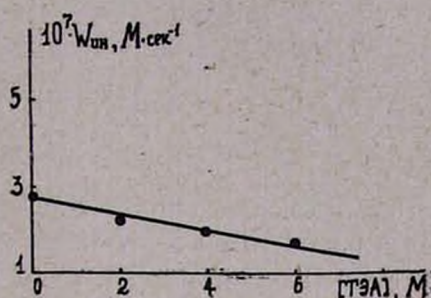


Рис. 2. Зависимость скорости иницирования от начальных концентраций триэтаноламина в присутствии постоянного количества ингибитора $[In] = 1 \cdot 10^{-4}$ M при 35°.

Определена скорость иницирования методом ингибирования. В качестве ингибитора использован 2,2,4,4-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксид. На рис. 2 приведена зависимость $W_{ин}$ от $[A]_0$ в присутствии постоянного количества ингибитора $[In] = 1 \cdot 10^{-4}$ M при 35°. Из этого рисунка следует, что ТЭА является малоэффективным ингибитором для полимеризации винилацетата в указанных условиях. Механизм ингибирования на основании экспериментальных данных и работы [3] описывается следующей схемой:

Акт иницирования

1. $DAK + h\nu \xrightarrow{I_{пор}} 2R\cdot$
2. $R\cdot + M \xrightarrow{K_1} п$
3. $R\cdot + A \xrightarrow{K_2} R_n + A\cdot$
4. $R\cdot + A\cdot \xrightarrow{K_3} \text{продукты рекомб.}$

Стехиометрический коэффициент ($\mu_{ТЭА}$) ингибирования равен $2,2 \cdot 10^{-4}$. Из этого следует, что, действительно, ТЭА в данном случае является малоэффективным ингибитором. Из указанной кинетической схемы выведено уравнение, объясняющее механизм влияния ТЭА на акт иницирования.

$$W_{\text{ин}} = \beta I_{\text{пог}} [\text{ДАК}]; \quad W_{\text{ин}} = \frac{I_{\text{пог}} [\text{ДАК}] \cdot K_1 [M]}{K_1 [M] + 2K_2 [A]}; \quad (1)$$

$$\beta = \frac{K_1 [M]}{K_1 [M] + 2K_2 [A]}$$

Используя значение $W_{\text{ин}}$ в присутствии ТЭА и в его отсутствие, рассчитали значения $K_p/\sqrt{K_o}$ при 20, 25, 30 и 35°.

$$K_p/\sqrt{K_o} = 2,5 \cdot 10^3 \exp(-6000/RT) \quad (2)$$

$$K_p/\sqrt{K_o(\text{ТЭА})} = 1,3 \cdot 10^3 \exp(-5700/RT) \quad (3)$$

Порядок полимеризации по интенсивности света в присутствии ТЭА равен 0,5. Методом вращающегося сектора рассчитаны значения K_p/K_o (табл. 1) и выведена их температурная зависимость.

$$K_p/K_o = 5,6 \cdot 10^{-2} \exp(-5000/RT) \quad (4)$$

$$K_p/K_o(\text{ТЭА}) = 3,5 \cdot 10^{-2} \exp(-4600/RT) \quad (5)$$

Из значений $K_p/\sqrt{K_o}$ и K_p/K_o при 20, 25, 30 и 35° рассчитаны абсолютные значения K_p и K_o и определены температурные зависимости

$$K_p(\Lambda=0) = 2,9 \cdot 10^6 \exp(-4800/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (6)$$

$$K_p(\text{ТЭА}) = 0,1 \cdot 10^6 \exp(-3200/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (7)$$

Таблица 1

Значения $K_p/\sqrt{K_o}$, K_p/K_o , τ , K_p и K_o в присутствии
и в отсутствие ТЭА при 20, 25, 30 и 35°

$t, ^\circ\text{C}$	20	25	30	35
$K_p/\sqrt{K_o}$	0,09	0,110	0,13	0,149
$K_p/\sqrt{K_o(\text{ТЭА})}$	0,08	0,104	0,12	0,140
$10^6 \cdot K_p/K_o$	11,80	12,30	15,00	17,40
$10^6 \cdot K_p/K_o(\text{ТЭА})$	14,80	16,40	18,50	23,00
$\tau, \text{сек}$	0,25	0,22	0,22	0,21
$\tau(\text{ТЭА}), \text{сек}$	0,43	0,41	0,33	0,35
$K_p(\Lambda=0)$	840	950	1100	1290
$K_p(\text{ТЭА})$	480	650	760	770
$10^{-7} \cdot K_o(\Lambda=0)$		7,1		
$10^{-7} \cdot K_o(\text{ТЭА})$		3,7		

Из данных табл. 1 видно, что в присутствии ТЭА, несмотря на уменьшение абсолютных значений K_p и K_o , K уменьшается намного больше, что приводит к возрастанию K_p/K_o .

K_0 в присутствии и в отсутствие ТЭА практически не зависит от температуры.

$$K_0 (A=0) = 7,1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_0 (\text{ТЭА}) = 3,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (9)$$

Изучалось также влияние ТЭА на среднюю степень полимеризации. Для этой цели использовано уравнение Майо (рис. 3). На основании рис. 3 выведена температурная зависимость коэффициента передачи цепи через молекулы ТЭА ($C_{\text{ТЭА}}$).

$$C_{\text{ТЭА}} = K_{\text{пер}} (\text{ТЭА}) / K_p (\text{ТЭА}) = 2,3 \cdot 10^8 \exp (-12000/RT) \quad (10)$$

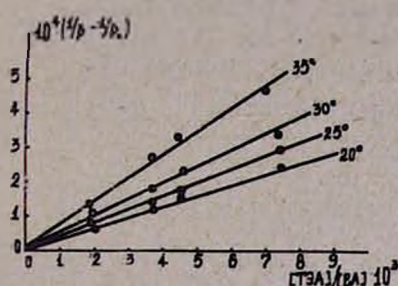


Рис. 3. Зависимость $(1/\bar{p} - 1/\bar{p}_0)$ от молярного отношения $[ТЭА]/[ВА]$ при 20, 25, 30 и 35°.

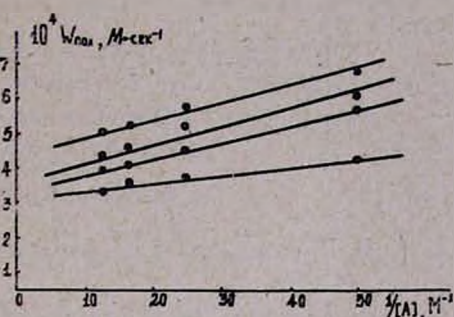


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации винилацетата от обратной величины начальной концентрации ТЭА при 20, 25, 30 и 35°.

Подставляя (7) в (10), определили абсолютное значение константы передачи цепи через ТЭА и ее температурную зависимость.

$$K_{\text{пер}} (\text{ТЭА}) = 2,3 \cdot 10^{13} \exp (-15200/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (11)$$

В табл. 2 приведена концентрационная зависимость K_p и K_0 от ТЭА при 35°.

Таблица 2				
$[ТЭА] \cdot 10^3 \text{ M}$	0	2	3	4
K_p	1290	770	760	780
$10^{-7} \cdot K_0$	7,1	3,6	3,6	3,6

На основании приведенных данных и работы [1] можно полагать, что, действительно, между молекулой ТЭА и растущим радикалом образуется малоактивный комплексованный радикал. Исходя на указанных данных предложена кинетическая схема, учитывающая (1) и эле-

ментарные акты, предложенные в работе [1]. Для скорости стационарной области получается следующее уравнение:

$$W_{\text{пол}} = aK_p/K_p + a/K \cdot 1/[A] \quad (12)$$

где $a = K_p/V \cdot \overline{K_o} \cdot V \sqrt{I_{\text{пог}} [\text{ДАК}]} \cdot [M]$

Уравнение (12) объясняет механизм действия ТЭА на элементарные акты инициирования, роста и обрыва цепи.

В заключение следует отметить, что ТЭА, меняя абсолютные значения констант скоростей роста и обрыва, создает возможность регулирования процесса.

ՋԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ԱԻԿԴՆ-Ի ՖՈՏՈՔԱՅՔԱՑՈՒՄՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՏԱՐՐԱԿԱՆ
ԱԿՏԵՐԻ ՎՐԱ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱԶԻՑՈՒԹՅԱՆ
ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

II. ՏՐԻԷԹԻԼԱՄԻՆԻ ԱԶԻՑՈՒԹՅԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Ռ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ժ. Ն. ՉՈԲԱՆՅԱՆ և Ս. Լ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիէթիլամինի ազդեցության մեխանիզմը ԱԻԿԴՆ-ի ֆոտոքայքայումով հարուցված զանգվածում վինիլացետատի պոլիմերման կինետիկայի և նրա տարրական ակտերի վրա 20, 25, 30 և 35°, Պարզված է, որ տրիէթիլամինը փոքրացնում է պոլիմերման ընդհանուր արագությունը և պոլիմերման միջին աստիճանը, այսինքն նա հանդես է գալիս որպես շղթայի փոխանցող, Հաստատված է նաև, որ նա թույլ ինհիբիցիոն ազդեցություն ունի հարուցման արագության վրա: Նրա ներկայությամբ փոխվում են $K_p/V \cdot \overline{K_o}$; K_p/K_o և K_p , K_o , որոնք պայմանավորված են մակրոռադիկալի բնույթի (ռեակցիոնունակության) փոփոխմամբ: Ստացված տվյալների հիման վրա առաջարկված է կինետիկ սխեմա, որը բացատրում է տրիէթիլամինի ազդեցության մեխանիզմը շղթայի զարգացման և հատման տարրական ակտերի վրա: Այդ սխեմայից դուրս է բերված հավասարում, որը լավ համընկնում է փորձնական տվյալների հետ:

$$W_{\text{пол}} = aK_p/K_p + a/K \cdot 1/[A]$$

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF AMINES AND AMINOALCOHOLS ON THE KINETICS AND THE ELEMENTARY STEPS OF VINYLACETATE BULK POLYMERIZATION

II. THE ACTION OF TRIETHYLAMINE

R. G. MELKONIAN, N. M. BEYLERIAN, E. N. CHOBANIAN
and S. L. MKHITARIAN

The mechanism of the effect of triethylamine on the kinetics and the elementary steps of vinylacetate bulk polymerization at 20, 25, 30,

and 35° has been investigated. It has been established that triethylamine causes a decrease in the polymerization overall rate and the mean polymerization degree, i. e. it exhibits retarding and chain transferring properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, С. Л. Мхитарян, Ж. Н. Чобанян, Арм. хим. ж., 32, 349 (1980).
2. Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 25 (1970).
3. Э. А. Тросман, М. В. Базилевский, Кин. и кат., 9, 684 (1968).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.18+535.24

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МОЛИБДЕНОФОСФОРНОЙ
 ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С ОСНОВНЫМ
 КРАСИТЕЛЕМ—МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

Ф. В. МИРЗОЯН, В. М. ТАРАЯН и З. А. КАРАПЕТЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 V 1979

Исследовано влияние кислотности, концентрации молибдат-иона и самой фосфорной кислоты на число внешнесферных реакционноспособных атомов водорода в молекуле молибденофосфорной гетерополикислоты (МФК), способных замещаться катионами основного красителя—метилового зеленого (МЗ).

Показано, что с понижением кислотности и концентрации фосфат-иона это число возрастает с 3 до 5 и 7, т. е. в соответствующих условиях выделяются твердофазные соединения различного состава: $(\text{МЗ})_3\text{МФК}$, $(\text{МЗ})_5\text{МФК}$ и $(\text{МЗ})_7\text{МФК}$. Внутрисферный состав при этом остается неизменным— $\text{P} : \text{Mo} = 1 : 12$.

Рис. 4, табл. 1, библиографических ссылок 18.

Согласно координационной теории [1], состав молибденофосфорной гетерополикислоты можно выразить формулой $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$. Эта кислота в свободном виде не получена, но экспериментально получены ее трехзамещенные соли [2], в которых степень замещенности совпадает с основностью координационно-ненасыщенной $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ кислоты. Результаты рентгенографических исследований солей молибденофосфорной гетерополикислоты, как правило, говорят в пользу последней [3].

Применение основных красителей (ОК) в качестве реактивов на МФК позволило получить только лишь трехзамещенные соли. В соответствии с этим были выделены ОК·МФК соединения с молярным коэффициентом погашения $1,7 \cdot 10^5$ — $2,7 \cdot 10^5$ (в зависимости от природы ОК) [4—9].

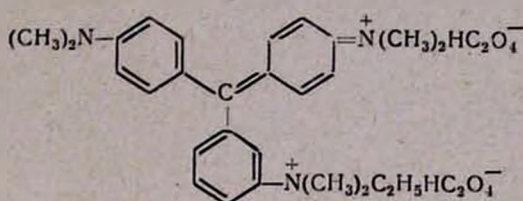
Тем не менее в литературе упоминаются и высокозамещенные соли МФК, в которых степень замещенности достигает семи [2], хотя, согласно современной теории образования гетерополикислот (ГПК), такая возможность сомнительна [10, 11].

Следует отметить, что в каждой из изученных систем исследований в широком интервале концентрации компонентов не было проведено.

хотя очевидно, что состав образующихся разноразмещенных солей МФК должен определяться в основном этим фактором.

Ранее при изучении взаимодействия МФК с основным красителем—кристаллическим фиолетовым, нами было установлено, что в зависимости от концентрационных условий возможно образование соединений различного состава, содержащих 3, 5 и 7 молекул реагента-красителя [12—13].

В данной статье приводятся результаты, полученные при изучении взаимодействия МФК с основным красителем—метиловым зеленым (МЗ).



Соответствующие твердофазные соединения МЗ-МФК отделяли и далее обрабатывали согласно ранее разработанной методике [13]. О степени связывания фосфат-иона в соединениях МЗ-МФК и о характере полученных соединений судили по оптической плотности (ОП) ацетоновых растворов выделившихся осадков МЗ-МФК соединения.

Экспериментальная часть

Применяли следующие реагенты: 0,5 М водный раствор $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.), стандартизированный весовым методом [14]; 0,02 М раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.); HNO_3 (ос. ч.); 0,1% водный раствор красителя метилового зеленого (С. Ж. № 42590)* и ацетон (ч.д.а.). Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде.

ОП ацетоновых растворов выделенных ионных ассоциатов измеряли спектрофотометром СФ-4А ($\lambda = 640 \text{ нм}$), а рН водных растворов—рН-метром ЛПУ-0,1 со стеклянным электродом.

Влияние кислотности, концентрации МЗ и MoO_4^{2-} -иона на полноту образования соединения МЗ-МФК.

В литературе нет единого мнения об оптимальной для образования МФК кислотности.

Согласно авторам работы [15], устойчивость МФК с кристаллическим фиолетовым обеспечивается при рН 1,0—2,0 по HNO_3 . Авторами работы [5] ионный ассоциат МФК с кристаллическим фиолетовым был получен при рН 0,2—0,5. Применена также 0,5—0,7 м по соляной или серной кислоте кислотность [8]. Во всех случаях влияние кислотности на степень образования МФК изучалось независимо от концентрации молибдат-иона. Известно, что на процесс образования «желтой формы» МФК или соответствующей «сини» кислотность и концентрация молибдат-иона действуют взаимосвязанно [16, 17]. Эта закономерность наб-

* Reanal.

людалась и нами при изучении оптимальных условий образования молибденофосфата кристаллического фиолетового [13].

Поэтому зависимость ОП ацетоновых растворов соединения МЗ-МФК от кислотности была изучена при различной концентрации молибдат-иона (рис. 1).

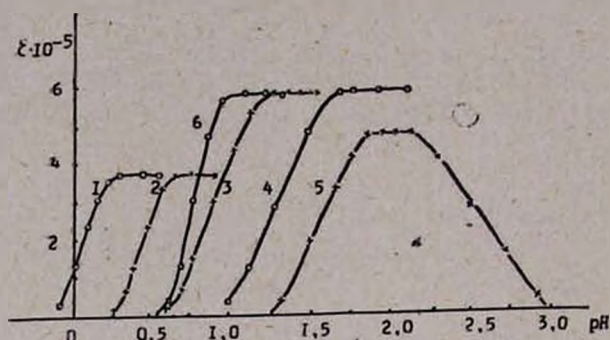


Рис. 1. Зависимость ОП исследуемых ацетоновых растворов от кислотности при различных исходных концентрациях молибдата натрия $[\text{NaH}_2\text{PO}_4] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{MЗ}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Na}_2\text{MoO}_4]$, $\text{M} \cdot 10^3$: 1 — 18, 2 — 9,6, 3 — 2,4, 4 — 1,2, 5 — 0,6, 6 — 1,2 (Cl^- -форма МЗ).

Из представленных на рис. 1 данных следует, что максимальное связывание фосфат-иона в соединение МЗ-МФК находится в четкой зависимости от кислотности и концентрации молибдат-иона.

Последовательное снижение кислотности при каждой отдельной концентрации молибдат-иона привело к повышению значения ОП «холостых» растворов, поэтому в каждом отдельном случае исследование проводили в области кислотности, где значение ОП «холостых» не превышало 0,05. Кривые 1 и 2 (рис. 1) свидетельствуют о том, что коэффициент молярного погашения ацетоновых растворов МЗ-МФК соединения, полученного в интервале pH 0,3—0,75, равен примерно $3,6 \cdot 10^5$. Это значение в 3 раза больше в ацетонового раствора реагента-красителя ($1,24 \cdot 10^5$).

Ранее нами было показано, что определенное таким способом отношение ОК к МФК подтверждает результаты изомолярных серий [13]. Следовательно, молибденофосфат-анион взаимодействует с тремя молекулами красителя МЗ. В этих концентрационных условиях ОК-МФК соединения такого же состава были выделены и при использовании других основных красителей [4—9,13].

Снижение кислотности и одновременное уменьшение концентрации молибдат-иона (кр. 3 рис. 1) приводят к повышению ϵ исследуемых ацетоновых растворов до значения примерно $5,8 \cdot 10^5$, которое можно объяснить выделением в системе $(\text{МЗ})_3\text{МФК}$ соединения. Аналогичного состава соединение было получено ранее, при использовании кристаллического фиолетового [13]. Вышеприведенные значения ϵ исследуемых соединений сохраняются и при варьировании концентрации МЗ в интервале $(2-5) \cdot 10^{-4} \text{ M}$ независимо от использованной кислотности. Дальнейшее уве-

личение концентрации реагента, практически не влияя на ОП «холостых» растворов, подавляет образование самих исследуемых соединений. При $6 \cdot 10^{-1}$ М концентрации молибдат-иона количественное связывание фосфат-иона в МЗ-МФК соединения не обеспечивается (кр. 5 рис. 1). Последнее, по-видимому, вызвано не снижением кислотности, а, скорее, сравнительно низкой концентрацией молибдат-иона*.

Графические зависимости рис. 1, по сравнению с соответствующими кривыми, полученными при использовании кристаллического фиолетового [12, 13] и некоторых других примененных нами основных красителей, заметно смещены в сторону менее кислых сред. Это следует объяснить одновременным действием содержащегося в молекуле продажного препарата МЗ оксалат-иона. Последний, по-видимому, частично маскируя изополимолибдат-ионы, препятствует образованию изополимолибдатов МЗ и тем самым позволяет выделить исследуемые соединения в сравнительно менее кислых растворах.

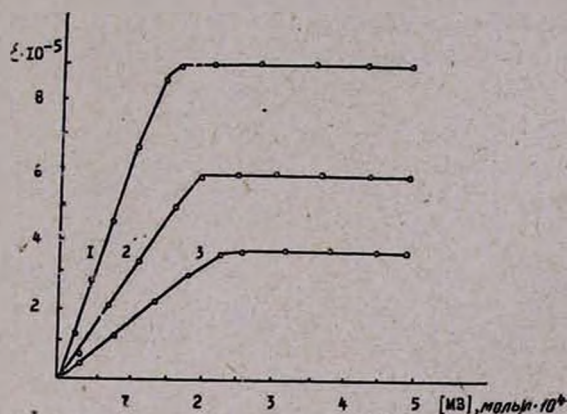


Рис. 2. Зависимость ОП исследуемых ацетоновых растворов от концентрации МЗ при различной исходной концентрации фосфат-иона. $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$ М $\cdot 10^3$: 1 — 0,1, 2 — 1,0, 3 — 4,0. $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 2,4 \cdot 10^{-3}$ М, pH 1,3.

Изменение состава МЗ-МФК соединения наблюдается не только при изменении кислотности, но и концентрации фосфат-иона. Согласно данным рис. 2, снижение концентрации фосфат-иона до $1 \cdot 10^{-6}$ М при постоянной кислотности и концентрации молибдата натрия приводит к резкому возрастанию значения ϵ исследуемых ацетоновых растворов (в среднем $9 \cdot 10^5$, кр. 1), что может быть объяснено лишь образованием и выделением при этом семизамещенной соли МФК. Увеличение же концентрации фосфат-иона до $4 \cdot 10^{-6}$ М способствует образованию трехзамещенной соли МФК (кр. 3).

* Во избежание образования изополимолибдатов МЗ при повышенном значении pH следует уменьшить концентрацию молибдат-иона.

Опыты по установлению состава МЗ-МФК соединений методом изомолярных серий, в отличие от ранее описанных, не привели к определенным результатам. Последнее обстоятельство также можно объяснить разрушающим МФК действием содержащегося в молекуле МЗ биоксала-т-иона. Для экспериментального подтверждения такого предположения краситель МЗ предварительно был переведен в Cl^- -форму путем осаждения оксалат-иона хлоридом кальция.

Использование полученной Cl^- -формы МЗ позволило устранить все вышеизложенные особенности, связанные с действием оксалат-иона. Так, например, зависимость ОП исследуемых растворов от кислотности, установленная при $1,2 \cdot 10^{-3}$ М концентрации MoO_4^{2-} -иона (кр. 6 рис. 1), по сравнению с соответствующей зависимостью, полученной с МЗ в его биоксала-тной форме (кр. 4 рис. 1), как и следовало ожидать, смещена в сторону более кислых сред и включает практически ту же область оптимальной кислотности, которая была установлена ранее, при использовании кристаллического фиолетового [13]. Значение ϵ исследуемых ацетоновых растворов не зависит от формы МЗ и равно в среднем $5,6 \cdot 10^5$, что свидетельствует о постоянстве состава МЗ-МФК соединения в этих условиях.

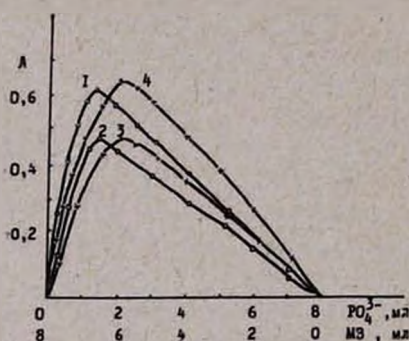


Рис. 3. Изомолярные серии системы МЗ—МФК. $b=0,1$ см, pH: 1, 2—0,5; 3, 4—1,0. $[\text{Na}_2\text{MoO}_4]$, $\text{M} \cdot 10^3$: 1, 2—9,6; 3, 4—1,2. $\sum [\text{МЗ}] + [\text{SiO}_3^{-2}]$, $\text{M} \cdot 10^4$: 1, 4—1,6; 2, 3—0,8.

Кривые изомолярных серий, полученные при двух различных суммарных концентрациях МЗ (в его Cl^- -форме), фосфата натрия, кислотности и концентрации молибдат-иона, приведены на рис. 3. Согласно кр. 1 и 2, полученным при $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 9,6 \cdot 10^{-3}$ М и pH 0,5, в образующемся твердофазном соединении соотношение компонентов (МЗ и МФК) равно 3:1, т. е. состав исследуемого соединения можно выразить $(\text{МЗ})_3\text{МФК}$ -формулой. При pH 1,0 и $1,2 \cdot 10^{-3}$ М концентрации молибдат-иона образуется соединение с соотношением компонентов МЗ:МФК=5:1, т. е. соединение состава $(\text{МЗ})_5\text{МФК}$ (кр. 3, 4).

Согласно вышеприведенным результатам, при связывании МЗ в соединения МЗ-МФК его спектральные характеристики сохраняются и происходит возрастание в МЗ-МФК соединений в соответствии с их составом, установленным методом изомолярных серий. Это свидетельствует о практически количественном выделении фосфат-иона в виде соответствующего МЗ-МФК соединения. Количественность выделения МЗ-МФК

соединения была установлена также несколько иным способом. Осадки МЗ-МФК соединений после их выделения при соответствующих оптимальных условиях разрушали и растворяли в 0,5 мл конц. HNO_3 , после чего в полученном растворе заново создавали оптимальные условия для выделения соответствующего МЗ-МФК соединения; полученные при этом осадки после их отделения центрифугированием растворяли в ацетоне и фотометрировали. При этом были получены те же значения ОП, что и при первоначальном выделении МЗ-МФК соединения.

Для выяснения состава внутренней координационной сферы исследуемых соединений был проведен их анализ на содержание молибдена. Осадок МЗ-МФК соединения, полученный при соответствующих оптимальных условиях, после отделения центрифугированием в той же пробирке растворяли в 2,5 мл конц. H_2SO_4 . Полученный раствор осторожно переносили в 25 мл мерную колбу. Пробирку несколько раз промывали небольшими порциями дистиллированной воды и перенесли в мерную колбу. Молибден в полученном растворе определяли роданидным методом [18].

Во избежание наложения полос поглощения реагента-красителя и роданида молибдена последний отделяли экстракцией 10 мл бутилацетата и фотометрировали при 465 м. Одновременно проводили «холостой» опыт. Содержание молибдена определяли по предварительно построенному градуировочному графику. Результаты анализа приведены в таблице.

Таблица

Результаты анализа МЗ-МФК соединений

рН при выделении	PO_4^{3-} , г-ион $\cdot 10^7$	МЗ*, г-моль $\cdot 10^7$	Мо (VI), г-ион $\cdot 10^7$	МЗ : PO_4^{3-} : MoO_4^{2-}
0,6	1,0	3,0	$12 \pm 0,2$	3 : 1 : 12
1,3	1,0	5,0	$12 \pm 0,1$	5 : 1 : 12
1,3	0,3	2,1	$3,6 \pm 0,15$	7 : 1 : 12

* Дается на основании физико-химического анализа этих соединений в растворе.

Независимо от концентрации фосфат-иона, молибдата натрия и оптимальной кислотности, т. е. независимо от внешнесферного состава МЗ-МФК соединения, соотношение $\text{Mo(VI)} : \text{PO}_4^{3-}$ получается постоянным и равным 12 : 1.

Образование МЗ-МФК соединений в зависимости от концентраций фосфат-иона. Из вышеизложенного следует, что образование МЗ-МФК соединения того или иного состава обуславливается как кислотностью раствора, так и концентрацией фосфат-иона. Для выяснения оптимальных условий образования одного из МЗ-МФК соединений постоянного состава была изучена зависимость ОП исследуемых ацетоновых растворов от концентрации фосфат-иона при постоянной кислотности и кон-

центрации молибдат-иона (рис. 4). О составе образующихся твердофазных соединений судили по значениям ϵ их ацетоновых растворов.

При pH 0,3 соединение $(\text{MЗ})_3\text{МФК}$ выпадает в довольно широком интервале концентрации фосфат-иона ($5 \cdot 10^{-7} - 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ М}$) (кр. 1 рис. 4).



Рис. 4. Зависимость ОП исследуемых ацетоновых растворов от концентрации фосфат-иона при различной кислотности и концентрации молибдат-иона.

$[\text{МЗ}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, pH: 1 — 0,3, 2 — 1,3, $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] \cdot \text{М} \cdot 10^3$: 1 — 18, 2 — 2,4.

Соединение $(\text{МЗ})_5\text{МФК}$ образуется при pH 1,3 в интервале концентрации фосфат-иона $5 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ (кр. 2 рис. 4). Уменьшение концентрации фосфат-иона до $4 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ (при той же кислотности) приводит к образованию $(\text{МЗ})_7\text{МФК}$ соединения, которое не претерпевает изменения при последующем уменьшении концентрации фосфат-иона до $2 \cdot 10^{-7} \text{ М}$. В условиях образования последнего воспроизводимость результатов заметно падает. На рис. 4 приводятся средние результаты трех параллельно поставленных опытов.

Таким образом, применение метилового зеленого в качестве реагента на МФК, в основном, подтверждает ранее установленные нами закономерности образования ОК-МФК соединений различного состава, а именно: $(\text{МЗ})_3\text{МФК}$, $(\text{МЗ})_5\text{МФК}$ и $(\text{МЗ})_7\text{МФК}$, ацетоновые растворы которых характеризуются величиной коэффициента молярного погашения $3,6 \cdot 10^5$, $5,8 \cdot 10^5$ и $9 \cdot 10^5$, соответственно.

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ՝ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶԻ ՀԵՏ ՄՈԼԻԲԴԵՆԱՅՈՍՅՈՐԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹՔՎԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Յ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Զ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է թթվության, մոլիբդատ և ֆոսֆատ-իոնների կոնցենտրացիաների ազդեցությունը մոլիբդենաֆոսֆորական հետերոպոլիթթվի (ՄՖՔ) աղազոյացման ընդունակության վրա:

Պարզվել է, որ թթվության և ֆոսֆատ-իոնի կոնցենտրացիայի նվազմանը զուգընթաց ՄՖՔ-ի մոլեկուլում մեթիլային կանաչ (ՄԿ) ներկանյութի կատիոններով տեղակալվելու ընդունակ ջրածնի ատոմների թիվը աճում է 3-ից մինչև 5 և 7, այսինքն սիստեմում առաջանում են $(\text{ՄԿ})_3\text{ՄՖՔ}$, $(\text{ՄԿ})_5\text{ՄՖՔ}$ և $(\text{ՄԿ})_7\text{ՄՖՔ}$ իոնական ասոցիատների նստվածքները: Վերջիններիս անալիզով պարզվել է, որ $\text{P}:\text{Mo}$ հարաբերությունը անկախ է համապատասխան ասոցիատի արտաքին ոլորտի բաղադրությունից և հավասար է 1:12:

INTERACTION BETWEEN MOLYBDOPHOSPHORIC HETEROPOLYACID AND THE BASIC DYE METHYL GREEN

F. V. MIRZOYAN, V. M. TARAYAN and Z. A. KARAPETIAN

The influence of medium acidity, concentration of molybdate and phosphate ions on the salts formation ability of molybdophosphoric heteropolyacid (MPA) has been investigated. The number of hydrogen atoms in the MPA molecule able to be substituted by Methyl Green dye (MG) cations has been found to increase from 3 up to 5 and 7, with a decrease in the acidity and phosphate ion concentration, and solid phase compounds of different composition such as $(\text{MG})_3\text{MPA}$, $(\text{MG})_5\text{MPA}$, and $(\text{MG})_7\text{MPA}$ are precipitated out under proper conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Ripan, K. Luteanu, C. A., 50, 1650 (1956); 51, 3339 (1957).
2. Е. А. Никитина, Гетерополисоединения, Госхимиздат, М., 1962, стр. 286.
3. П. П. Казанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицин, Усп. хим., 43, 1137 (1974).
4. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, В. И. Кулик, ЖАХ, 21, 196 (1966).
5. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, Е. М. Ивашкович, Укр. хим. ж., 33, 956 (1967).
6. А. С. Бабенко, Т. Т. Володченко, ЖАХ, 23, 1237 (1968).
7. Ю. Ф. Шкаравский, Е. М. Ивашкович, Укр. хим. ж., 35, 961 (1969).
8. В. П. Живописцев, В. А. Истомина, ЖАХ, 25, 1166 (1970).
9. В. П. Живописцев, В. А. Истомина, Уч. зап. Перм. ун-та, № 289, 285 (1973).
10. Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш, Комплексные соединения в аналитической химии, Изд. «Мир», М., 1975, стр. 323, 408.
11. Р. Реми, Курс неорганической химии, Изд. «Мир», М., т. 2, 1974, стр. 187.
12. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, З. А. Карапетян, ДАН Арм. ССР, 63, 168 (1976).
13. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, З. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 30, 25 (1977).
14. Г. Шарло, Методы аналитической химии, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 1081.
15. К. Я. Шапиро, С. Н. Суворова, И. В. Волк-Карачевская, Науч. тр. Всес. ин-та по проекту ин-т тугоплавк. мет. и тверд. сплавов, № 15, 262 (1975).
16. Г. А. Ситникова, Г. Ф. Проскурякова, Тр. Свердл. с.-х. ин-та, 1969, 15. стр. 349; РЖХим, 20В, 107 (1969).
17. L. Duval, Chim. analyt., 45, 237 (1963); РЖХим. 1Г90 (1964).
18. Л. Б. Зайчикова, Зав. лаб., 15, 1025 (1949).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.253.3+547.281+547.288.2+547.333.31+547.298+
 +547.538.141+547.345.224+542.952.53

КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ОСНОВНЫМИ АГЕНТАМИ
 АЛКИЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ NH- И
 CN-КИСЛОТ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН, Л. В. АСРАТЯН, и Э. М. АСАТЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 20 III 1980

В в е д е н и е

Катализируемая основными агентами реакция присоединения нитрилов, амидов, эфиров карбоновых кислот, кетонов, аминов и других органических CN- и NH-кислот к активированным двойным связям известна под названием реакции Михаэля [1]. Скорость реакции зависит как от подвижности C-H (или N-H) связи субстрата, так и от поляризуемости двойной связи акцептора и характера основного агента. Поэтому в роли субстрата чаще всего выступают метиленовые и метиновые соединения, активированные двумя соседними акцепторными группами, например, β-дикетоны, β-кетозэфиры, диалкилмалонаты, α-формилкетоны и сложные эфиры, α-циано- и α-нитрозэфиры и др. Для осуществления реакции требуется также наличие электроноакцепторных заместителей, сопряженных с кратной связью (NO₂, CN, COOR, COR, COOH и т. д.). В качестве основных агентов применяются щелочи, амиды и алкоголяты щелочных металлов, амины и т. д. Реакция Михаэля осуществляется в присутствии как эквимольных, так и каталитических количеств оснований.

Впоследствии, благодаря использованию сильноосновных агентов, удалось значительно расширить область применения этой интересной реакции, включая относительно слабые CN- и NH-кислоты, а также менее активированные и неактивированные ненасыщенные соединения. Эти работы оказались весьма ценными, т. к. металлизированные производные различных классов органических соединений были успешно применены для синтеза большого числа функциональных соединений.

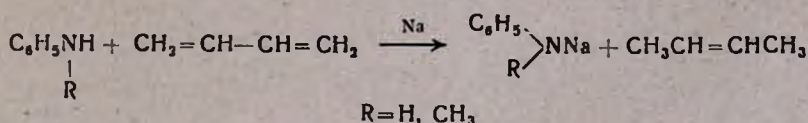
Настоящий обзор посвящен анализу литературного материала последних 15 лет по алкилированию органических CN- и NH-кислот акти-

вированными непредельными соединениями в присутствии каталитических количеств основных агентов. В обзоре не обсуждаются классические реакции присоединения по Михаэлю, которые подробно изложены в [2, 3]. Кроме того, исследования по углеородалкилированию непредельными углеводородами в присутствии как эквимольных, так и каталитических количеств основных катализаторов, обобщены в обзорах Пайнса и Кауфмана [4, 5].

1,3-Диеновые углеводороды

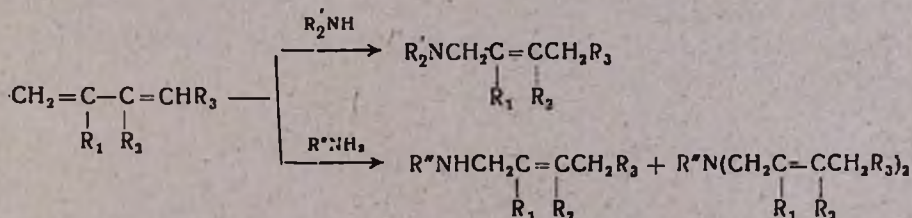
Первые сведения по присоединению аммиака и аминов к 1,3-диенам и замещенным олефинам появились в 1929—1931 гг. [6—23]. При взаимодействии 1,3-бутадиена с аммиаком в основном был получен триалкилированный продукт. По данным [15], при нагревании в автоклаве смеси 1,3-бутадиена и первичного или вторичного амина при 70—130° в присутствии щелочных металлов образуются бутениламин. Согласно другому патенту, при этом происходит образование продуктов теломеризации [24].

Противоречивые данные имелись и по аминированию 1,3-бутадиена ароматическими аминами. Так, по данным американского патента [25], при многочасовом нагревании под давлением смеси анилина, 1,3-бутадиена и натрия получается алкилированный амин. В другой работе показано [26], что при этом происходит гидрирование бутадиена и образуется ариламид натрия.



Во всех приведенных работах по аминированию диенов нет никаких сведений о порядке присоединения, т. е. о строении полученных аддуктов. Это и послужило поводом для начала систематических исследований по изучению строения продуктов аминирования.

Было установлено, что при аминировании сопряженных диенов первичными и вторичными алифатическими и гетероциклическими аминами в присутствии каталитических количеств щелочных металлов в умеренных условиях (0—+20°, в воздухе) образуются продукты 1,4-присоединения с выходами до 90—95% [27—31].

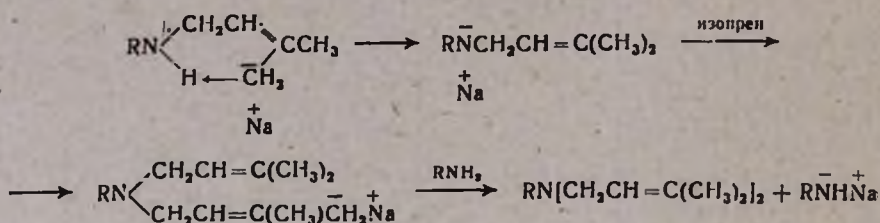


$\text{R}_1=\text{H}, \text{R}_2=\text{H}, \text{R}_3=\text{H}; \text{R}_1=\text{H}, \text{R}_2=\text{CH}_3, \text{R}_3=\text{H}; \text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{CH}_3, \text{R}_3=\text{H};$
 $\text{R}_1=\text{H}, \text{R}_2=\text{H}, \text{R}_3=\text{CH}_3.$

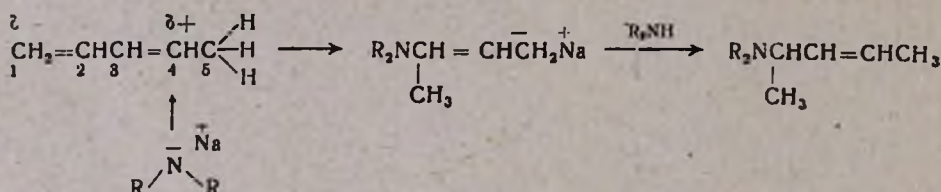
$\text{R}_2'=(\text{CH}_3)_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2, (\text{C}_4\text{H}_9)_2, (\text{CH}_3)_2, (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_5, \text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2.$

$\text{R}''=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9.$

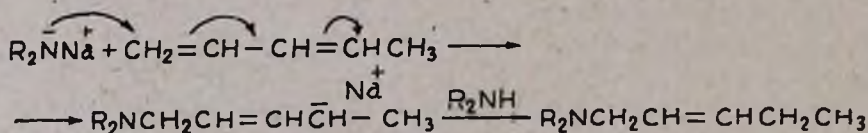
Интересно отметить, что при аминировании изопрена первичными моно- и диаминами даже при многократном избытке амина в качестве основного продукта реакции получают соответствующие третичные амины [27, 29]. В то же время моноалкилированный продукт весьма пассивно реагирует со второй молекулой изопрена. На основании полученных данных было сделано предположение, что, наряду с межмолекулярным, происходит и внутримолекулярное переметаллирование по шестичленному циклическому механизму.



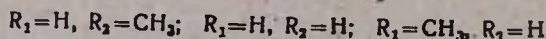
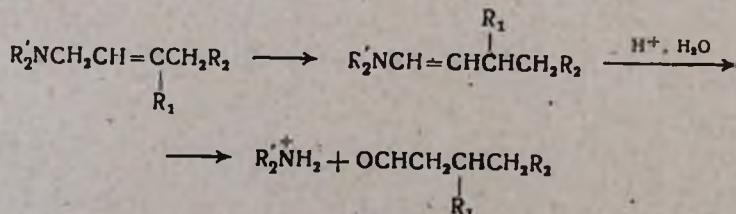
В молекуле пиперилена благодаря индукционному и мезомерному эффектам метильной группы для нуклеофильной атаки благоприятным становится углеродный атом 4. В соответствии с этим естественно было ожидать образования третичных аминов, содержащих α -метилкритильную группу.



Однако экспериментальные данные показали, что реакция протекает исключительно по другому направлению, включающему атаку нуклеофила по 1 углеродному атому с образованием продуктов 1,4-присоединения [31].



При аминировании 1,3-диенов вторичными аминами в отдельных случаях в процессе происходит изомеризация β, γ -непредельных аминов в енамины по схеме [32—35]

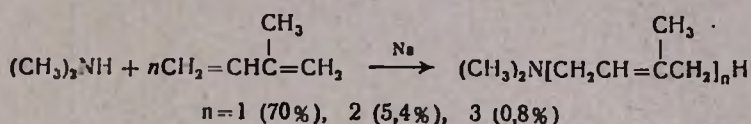


Установлено влияние N-алкильных заместителей, а также температуры процесса, времени взаимодействия и количества катализатора на ход изомеризации. Так, понижение температуры реакции и увеличение N-алкильной группировки способствует уменьшению выхода енамина.

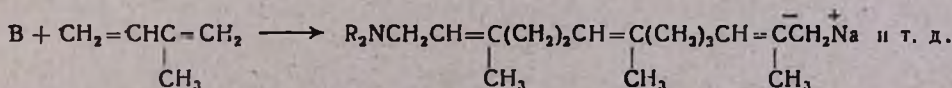
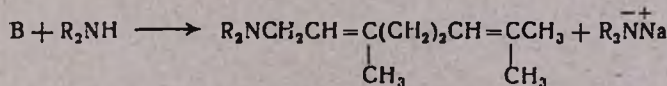
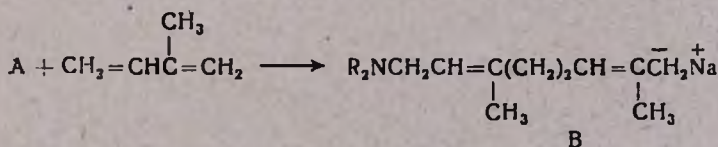
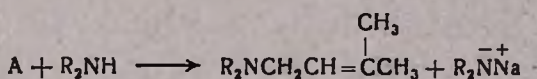
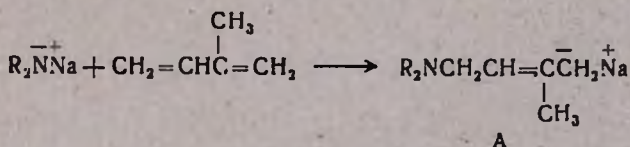
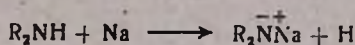
Наличие в молекуле 2,3-диметил-1,3-бутадиена двух CH_3 -групп увеличивает электронную плотность у концевых метиленовых групп, в результате чего аминирование в этом случае протекает вяло и образования енамина не наблюдается [30].

На примере алкилирования 1,3-диенами бензил- и циклогексиламинов недавно было показано, что наряду с 1,4-присоединением происходит и 4,1-присоединение (в соотношении 3,5 : 1) [36].

Интересный факт был обнаружен при изучении влияния условий эксперимента на алкилирование диметиламина изопреном [27, 29]. При проведении реакции в эфире при $0-+10^\circ$ образуется только продукт 1,4-присоединения с выходом 82%, в отсутствие же растворителя, наряду с указанным соединением, получается смесь трех теломерных аминов.



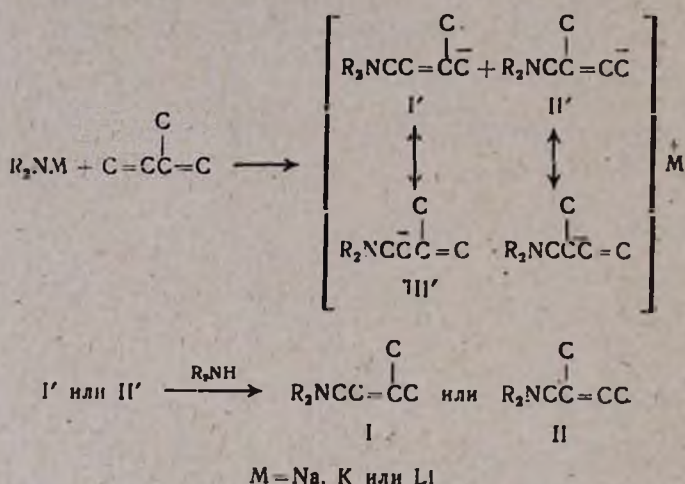
Предложен механизм образования продуктов теломеризации.



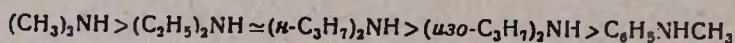
В дальнейшем эта реакция была подробно изучена Дж. Танакой с сотр. [37, 38]. Было показано, что при нагревании изопрена и димети-

лампа до 40° при соотношениях 1:1 или 1:2 в присутствии натрия или калия получается смесь N,N-диметил(3-метил-2-бутенил)- (I) и N,N-диметил(2-метил-2-бутенил)- (II) аминов с высокими выходами. Отношение I/II не меняется при увеличении времени взаимодействия от 15 мин. до 2,5 час., составляя в случае натрия 6,5, а калия—2,8. При соотношении изопрен/амин 2÷4 уже образуется смесь четырех теломерных аминов с $n=1, 2, 3$ и 4. Теломер с $n=2$ представляет собой смесь N,N-диметил-(3,7-диметилокта-2,6-диенил)- (III) и N,N-диметил(2-изопропенил-5-метил-4-гексенил)- (IV) аминов с преобладанием последнего (III : IV = 1 : 4). В случае теломеров с $n=3$ получена смесь трех изомерных изопреноидных аминов.

Как полагают авторы, механизм теломеризации диеновых соединений схож с механизмом алкилирования алкилароматических соединений изопреном [39, 40].

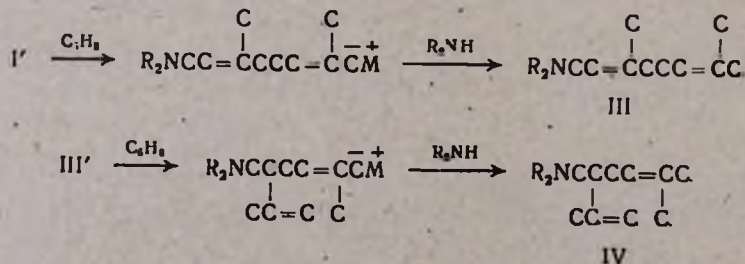


Из приведенной схемы видно, что предпочтительное образование I является следствием большей стабильности карбаниона I' по сравнению с II'. Кроме того, показано, что отношение III/IV зависит от кислотности вторичного аммина (телогена) [41, 42]. Реакционная способность изученных аминов при этом падает в ряду:

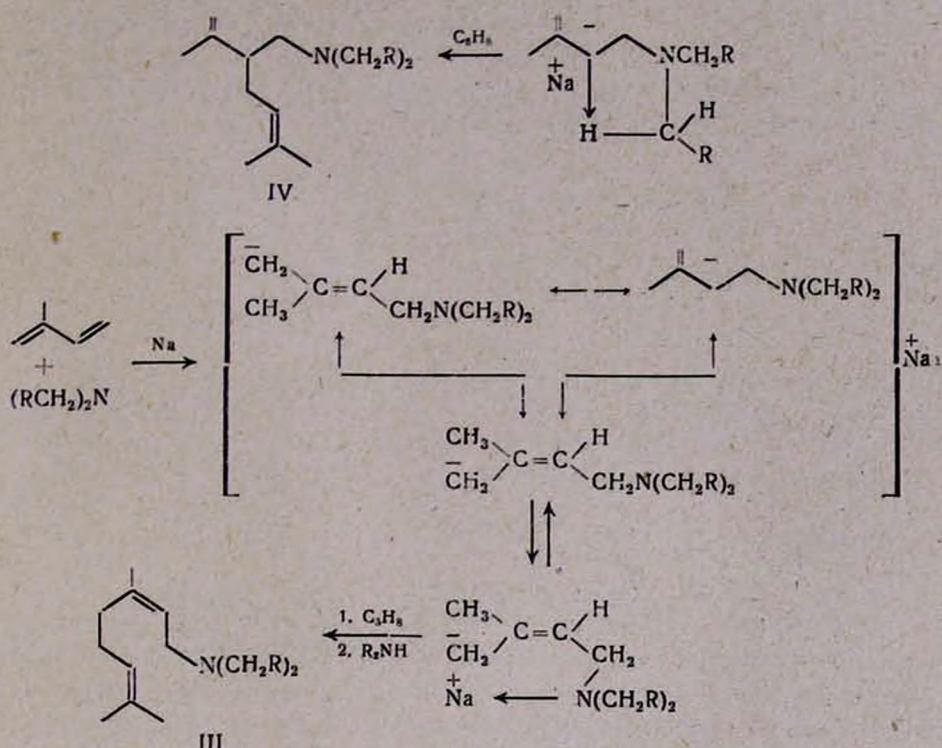


Одновременно в этом ряду увеличивается доля продукта III.

Образование теломеров III и IV представляется схемой



Образование теломеров с $n=2$ происходит по схеме:



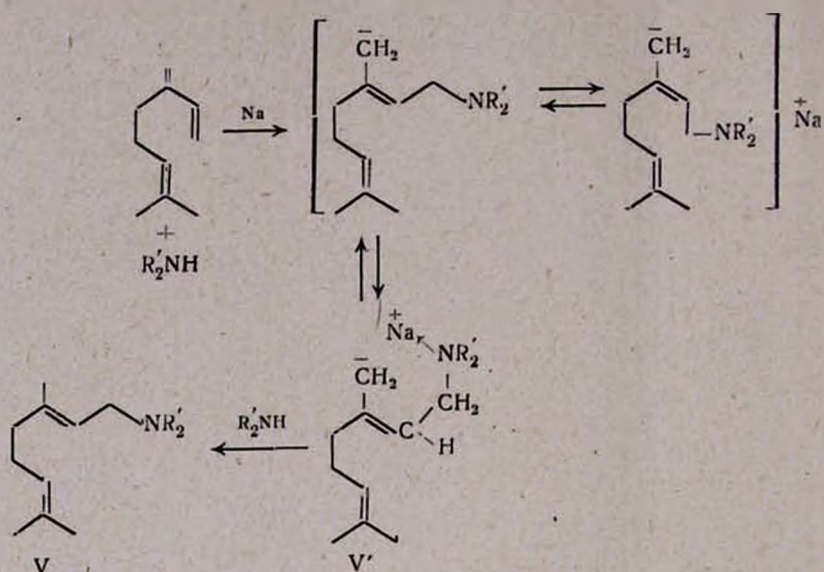
Как видно из приведенной схемы, образованию IV предшествует промежуточное циклическое соединение, вероятность получения которого сильно зависит от стерических факторов амина, поэтому в случае ди-*n*-пропиламина оно образуется значительно труднее, чем в случае диметиламина ($III/IV=0,2$).

Кроме того, III может иметь два стереоизомера—с *цис*- и *транс*-конфигурациями. Для установления пространственной структуры III авторы сравнили продукты аминирования мирцена диэтиламиноом (V) и продукт III. Как было установлено, III представляет собой *цис*-изомер—нерил-амин, а V—*транс*-изомер—гераниламин, (см. схему на стр. 376).

Большой интерес к изопреноидным аминам, по всей вероятности, вызван их ценными свойствами. Так, в одном из патентов [43] описаны изопреноидные амины формулы $H[CH_2C(CH_3)=CHCH_2]_nNRR'$, где $n=1\div 3$, обладающие противоязвенным, обезболивающим, противовоспалительным и спазмолитическим папавериноподобным действием.

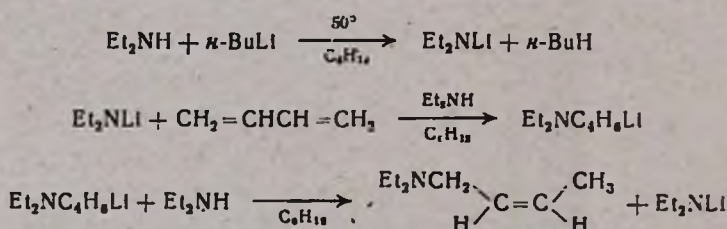
Во всех работах по аминированию диеновых углеводов в присутствии каталитических количеств щелочных металлов предлагаются схемы, согласно которым, аминирующим агентом является диалкиламид щелочного металла. В соответствии с этим следовало ожидать образования продуктов N-алкилирования и при применении непосредственно диалкиламидов щелочных металлов, а также протекания реакции и в

присутствии таких сильноосновных агентов, какими являются металло-органические соединения щелочных металлов.



И действительно, начиная с 1971 года, ведутся интенсивные исследования по применению сильноосновных катализаторов (амиды, нафталениды щелочных металлов, бутиллитий и др.) в реакциях аминирования диенов и активированных олефинов.

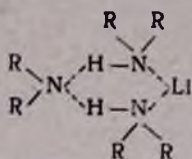
О применении бутиллития в качестве катализатора аминирования 1,3-диенов вторичными аминами впервые сообщил Цурута с сотр. [44]. Им было показано, что аминирование 1,3-бутадиена диэтил-, диизопропил- и диизобутиламинами в циклогексане при 50° в присутствии бутиллития протекает стереоспецифично. Так, в случае диэтиламина с высоким выходом образуется фактически только *цис*-продукт с селективностью 98—99%.



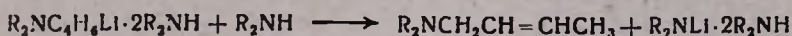
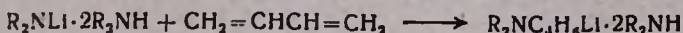
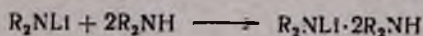
В случае диизопропиламина продукты присоединения вообще не обнаружены.

Интересно отметить, что аминирование 1,3-бутадиена не имеет места как под действием диалкиламида лития, так и в присутствии вторичного амина в соотношении бутиллитий:амин, 1:2 [45] даже при применении полярных растворителей (триэтиламин, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин).

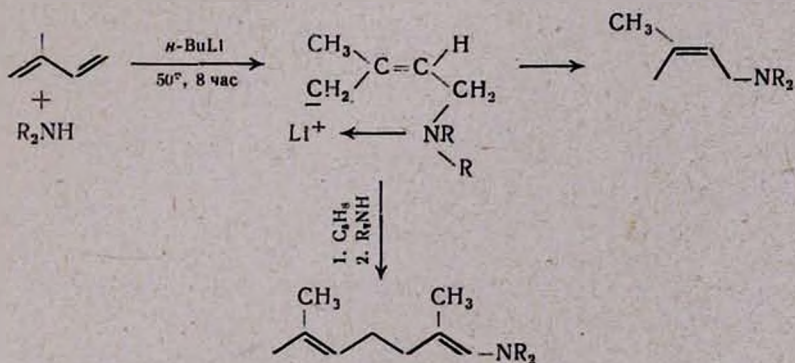
На основании спектроскопических и кинетических исследований было показано, что в реакциях нуклеофильного присоединения аминов к диеновым углеводородам наличие промежуточного комплекса типа амид металла—диалкиламинов в соотношении 1 : 2 играет значительную роль. Как предполагают авторы, эти реакции протекают через промежуточное образование



Именно этим можно объяснить отсутствие взаимодействия в случае диизопропиламина, что сопряжено с пространственными затруднениями изопропильных групп при образовании этого комплекса. На основании этих данных авторами предлагается следующий механизм присоединения аминов к диенам:



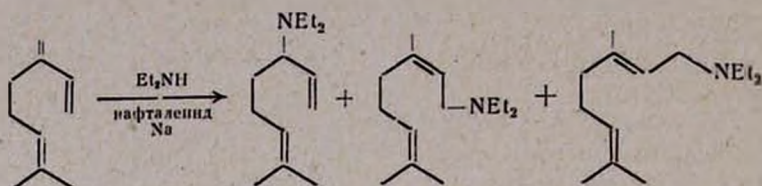
В одной из работ [46] описано применение бутиллития в качестве катализатора стереоселективной теломеризации 1,3-диенов со вторичными аминами, приводящей к образованию N,N-диалкил (окта-*цис*-2,6-диен-ил) аминов. В случае изопрена образуется нериламин с выходом 20%.



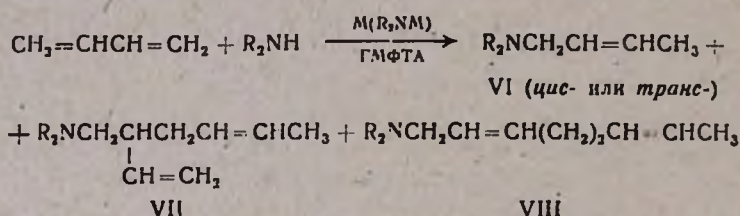
Применение в этих условиях натрия резко снижает селективность процесса образования N,N-диалкил (окта-*цис*-диен-2,6-ил) аминов с одновременным увеличением доли теломера с $n=3$.

Ватанабэ с сотр. [47] было обнаружено, что в системе ТГФ—диэтиламин при комнатной температуре в присутствии нафталида натрия происходит не димеризация изопрена, а алкилирование последним диэтиламина с образованием продукта 1,4-присоединения с выходом 70% [48]. Применение в этой реакции нафталида калия незначительно влияет на выход продукта, в то время как в случае нафталида лития выход резко падает.

При детальном изучении алкилирования аминов 1,3-бутадиеном в присутствии нафталинидов щелочных металлов было показано, что получается смесь бутениламинов с преобладанием продуктов 1,4-присоединения [49]. Мирцен же в этих условиях дает смесь N,N-диэтил(2-этилиден-6-метилгептен-5-ил)-(9%), N,N-диэтилнерил-(11%) и N,N-диэтилгеранил-(80%) аминов с суммарным выходом 53%.



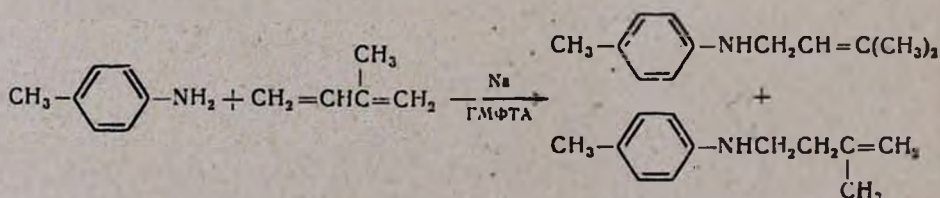
Теломеризация сопряженных диенов в присутствии щелочных металлов или их диалкиламидов недавно вновь подверглась обстоятельному изучению [50]. Исследовалось влияние гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) на выход и природу теломеров. Было установлено, что при взаимодействии диэтиламина с бутадиеном в среде ГМФТА при 10° конверсия бутадиена составляет 75—80% и приводит к смеси теломеров с $n=1$ и 2.



M — щелочной металл

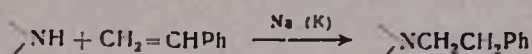
Мольное соотношение VI:(VII+VIII) в продуктах реакции существенно зависит от природы взятого металла. В случае калия оно составляет 7,2 а лития—0,6. При повышении температуры реакции от—20 до 0° отношение VI:(VII+VIII) возрастает от 1 до ~8. Наиболее высокие выходы продуктов получаются с морфолином и пиперидином, где основным является *транс*-VI. Последний доминирует в смеси и при замене щелочного металла диэтиламином лития. С диизопропиламином в этой реакции образуется лишь полимер.

Применение ГМФТА позволило на примере *p*-анизидина впервые осуществить алкилирование и ароматических аминов изопреном в присутствии каталитических количеств натрия [51]. В результате получена смесь продуктов 1,4- и 1,2-присоединения.



2. Стирол и его производные

N-Алкилирование аминов стиролом в присутствии каталитических количеств натрия приводит к образованию β-фенилэтиламинов [12, 13]:



По данным [12], при взаимодействии стирола с аммиаком, первичными и вторичными аминами при 150—200° под давлением и в присутствии 1—2 в. ч. натрия выходы соответствующих β-фенилэтиламинов низки (за исключением липеридина) и не превышают 30%. В отличие от этого, согласно [13], алкилирование осуществляется при 40—50° и целевые продукты получают с высокими выходами.

Позже было установлено [29, 52], что алкилирование первичных и вторичных аминов стиролом в присутствии натрия протекает экзотермично и во избежание полимеризации стирола в отдельных случаях требуется охлаждение реакционной смеси.

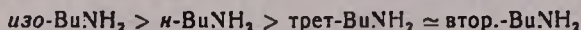
Было показано, что в качестве эффективных катализаторов аминирования стирола и его производных с успехом могут быть использованы бутиллитий и нафтадениды щелочных металлов [47, 53].

Систематические исследования проводятся и по теломеризации стирола и его производных [54, 55]. Найдено, что при анионной теломеризации стирола с первичными и вторичными аминами существенную роль в процессе играют температура реакции и соотношение исходных, причем авторам удалось направить реакцию как в сторону образования нормальных продуктов присоединения, так и теломерных аминов. При прикапывании эквимольного количества стирола к первичным изомерным бутиламинам в присутствии натрия при 45—65° в течение 3—4 час. получены лишь моно- и диалкилированные продукты присоединения.



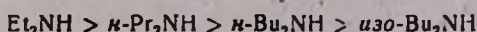
R = *n*-Bu, *изо*-Bu, втор.-Bu, трет.-Bu

При этом реакционная способность изомерных бутиламинов падает в ряду:



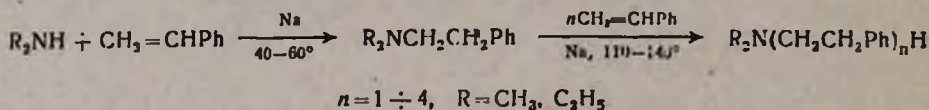
В аналогичных условиях в случае вторичных аминов уже образуются как нормальные продукты алкилирования, так и теломерные амины с *n*=2 и 3. Так, при аминировании стирола диэтиламином при соотношении 2:1, наряду с N,N-диэтил(2-фенилэтил)амином (70%), образуются и продукты дальнейшей теломеризации с *n*=2 и 3 соответственно с выходами 7 и 6,2%.

Кинетически установлено, что скорость теломеризации с увеличением объема алкильного заместителя в амине уменьшается в ряду:



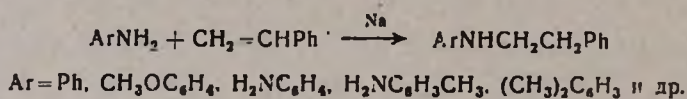
Следует отметить, что выходы теломерных аминов не превышают 2—30%. Согласно работе [56], средневесовой молекулярный вес теломеров растет по мере увеличения соотношения стирола к амину.

Анализ имеющихся литературных данных показал, что реакции азоталкилирования олефинами и диенами протекают в мягких условиях с саморазогреванием, в то время как углеродалкилирование алкилароматических соединений теми же углеводородами осуществляется при высоких температурах. Исходя из этого, можно было предположить, что проведение аминирования активированных олефинов в условиях, при которых алкилируются алкилароматические соединения, даст возможность резко повысить выходы теломерных аминов. С этой целью было осуществлено первоначальное аминирование олефинов при низких температурах и последующее углеродалкилирование полученных аминов при высоких температурах [57]. И действительно, как показал эксперимент, при ступенчатой теломеризации удалось повысить выходы теломерных аминов до 90%.



При проведении теломеризации N,N-диметил(2-фенилэтил)амин наблюдается также образование диметиламина и полистирола, что свидетельствует о протекании реакции дезаминирования.

Аналогично изопрену, все многочисленные попытки осуществления аминирования стирола ароматическими моно- и диаминными в умеренных условиях (до 60—70°) не имели успеха. Только недавно было показано, что для успешного протекания этой реакции требуется 3—10-часовое нагревание реакционной смеси до 110—140°, причем, в отличие от первичных алифатических аминов, здесь происходит алкилирование только за счет одного водородного атома амина [58, 59].



Отдельными опытами показано, что полученные жирноароматические вторичные амины в этих условиях далее не алкилируются [59].

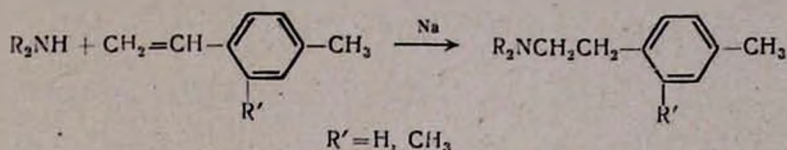
С изомерными анизидами и фенетидами реакция со стиролом протекает в присутствии натрия с калием при 150°, также образуя лишь моноалкилированные продукты [60].

В случае ароматических диаминов алкилированию подвергается либо одна аминная группа (*m*-толуилендиамин), либо обе (*o*-фенилендиамин) [59].

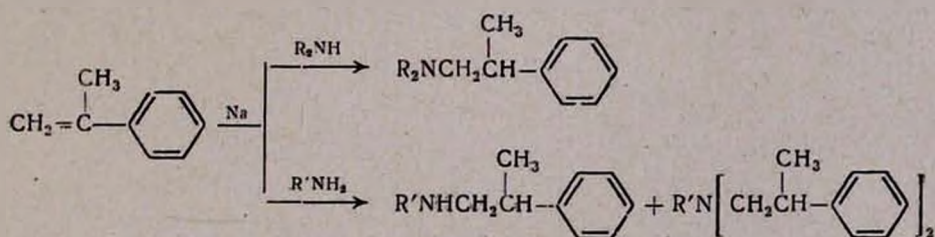
Установлено благоприятное влияние ГМФТА и диметилсульфоксида (ДМСО) на алкилирование ароматических аминов стиролом [51]. Так, при осуществлении взаимодействия анилина и стирола без растворителя

(130°, 3 часа) выход N-β-фенилэтиланилина составляет 28%, а в среде ГМФА и ДМСО (85°, 2 часа) — 92 и 57%, соответственно.

Можно было ожидать, что из-за наличия электронодонорных метильных групп алкилирование аминов *n*-метилстиролом и *o,n*-диметилстиролом в присутствии натрия будет протекать в более жестких условиях. Однако оказалось [52], что реакция с вторичными аминами (диметил-, диэтил-, дибутиламины и др.) протекает с саморазогреванием и практически заканчивается за 15–20 мин., приводя к соответствующим третичным аминам с выходом 72–94%.

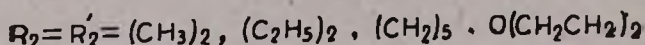
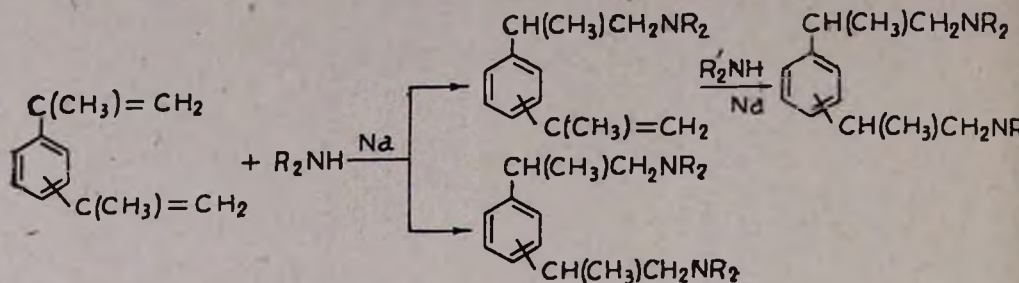


Японскими исследователями было показано, что в реакциях N-алкилирования в условиях прикапывания α-метилстирола к вторичному амину в присутствии каталитических количеств натрия или его смеси с калием при $-20 \div +50^\circ$ в атмосфере азота образуются теломерные амины с $n=1 \div 3$, причем выходы теломера с $n=1$ не превышают 21 (в случае натрия) и 50% (натрий/калий), соответственно [61]. Такое различие в поведении стирола и α-метилстирола отчасти можно объяснить влиянием метильной группы, уменьшающей электрофильность последнего. Несмотря на это было установлено, что аминирование α-метилстирола первичными и вторичными аминами протекает гладко, без побочных реакций, приводя к соответствующим β-фенилизопропиламинам с высокими выходами [62].



$R = (\text{CH}_3)_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2, (\text{CH}_3)_3, \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$; $R' = \text{CH}_3, n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{PhCH}_2$

Интересно было изучить в этих реакциях превращения и бифункциональных аналогов α-метилстирола—*m*- и *n*-диизопропенилбензолов. Было найдено, что при взаимодействии вторичных аминов (диметиламин, диэтиламин, пиперидин и морфолин) с изомерными диизопропенилбензолами в присутствии натрия оба изомера гладко аминируются, и в зависимости от условий реакции и соотношения исходных компонентов удается направить реакцию как в сторону моно-, так и диаминированных продуктов с выходами 50–80% [63, 64].

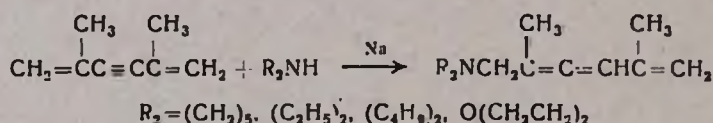


Как видно из схемы процесса, осуществлен синтез и несимметричных α, ω -диаминов [65].

Высокие выходы продуктов реакции, доступность исходных и простота эксперимента позволили предложить аминирование *m*- и *p*-диизопропенилбензолов в качестве удобного препаративного метода получения мономеров, содержащих β -диалкиламиногруппы, а также симметричных и несимметричных α, ω -диаминов.

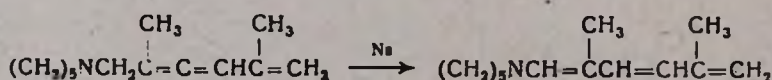
Методом конкурирующих реакций исследованы реакционные способности изученных диизопропенилбензолов. Найдено, что первая молекула амина легче присоединяется к *p*-изомеру диизопропенилбензола, а вторая—к моноаминированному *m*-изомеру, что согласуется с механизмом нуклеофильного присоединения.

В реакции азоталкилирования аминов в качестве олефина применен и диизопропенилацетилен, который по аналогии с диизопропенилбензолом содержит две изопропенильные группировки. При этом происходит образование винилалленовых аминов—продуктов 1,4-присоединения [66, 67].

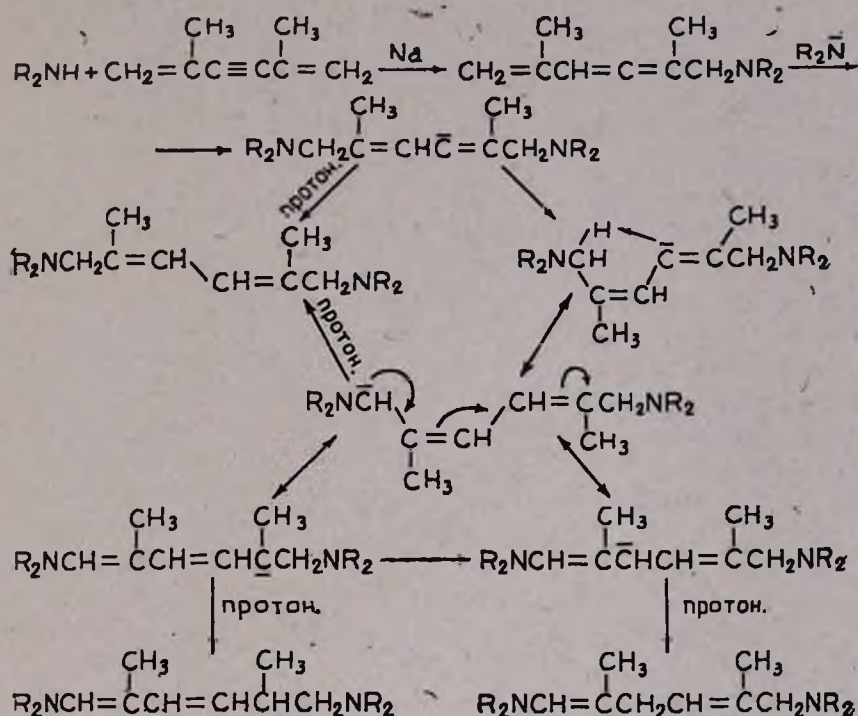


Так, взаимодействие эквимольных количеств пиперидина и диизопропенилацетилена протекает экзотермично и в результате получается 1-*N*-пиперидил-2,5-диметил-2,3,5-гексатриен с выходом 67%. Аналогичные продукты алленового строения получаются и в случае морфолина, диэтил- и дибутиламинов, хотя реакции протекают и несколько труднее.

Интересно отметить, что при увеличении времени взаимодействия полученный амино-2,3,5-гексатриен изомеризуется в амино-1,3,5-гексатриен.



При аминировании диизопропенилацетилена избытком вторичного амина (пиперидин, диэтиламин) образуется смесь трех изомерных диаминогексадиенов, что представляется следующей схемой:



α-С-Алкилирование органических соединений

1. Ароматические углеводороды

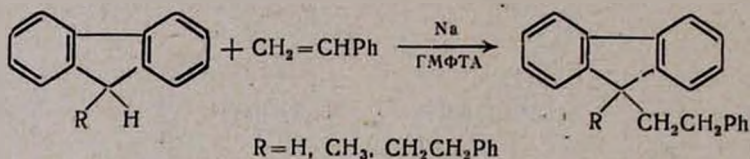
Систематические исследования С-алкилирования алкилароматических соединений олефинами и диенами в присутствии каталитических количеств щелочных металлов связаны с именем Циглера и его сотр. [26, 68], которые еще в 1934 году показали, что при проведении катализируемой щелочными металлами полимеризации диеновых углеводородов в присутствии активных переносчиков цепи (трифенилметан, толуол и др.) происходит и теломеризация диенов с алкиларенами.

В дальнейшем эта реакция стала предметом многочисленных исследований и довольно полно отражена в обзоре Пайнса [5]. При этом было установлено, что различные алкилароматические соединения (толуол, этил- и изопропилбензолы, дифенилметан, метилнафталин и др.) алкилируются этиленом, пропиленом, бутенами, стиролом и его алкилпроизводными в присутствии промоторов и щелочных металлов, а также трет-бутилата калия. Однако во многих случаях нормальное С-алкилирование сопровождается побочными превращениями: циклизацией, циклодимеризацией, аралкилированием и т. д.

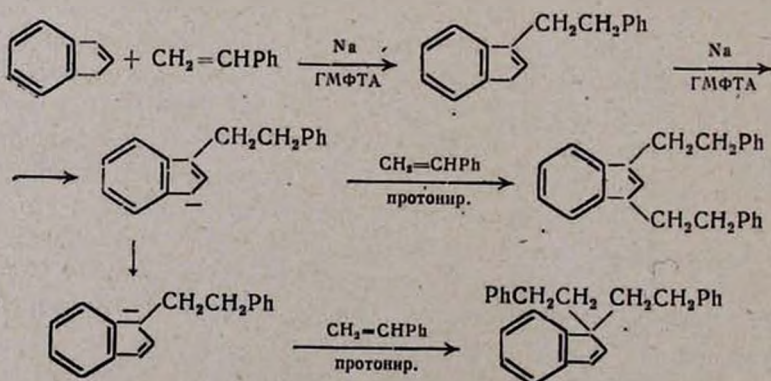
На многочисленных примерах показано [69—72], что при взаимодействии диенов с алкилароматическими соединениями и алкилпиридинами происходит замещение атомов водорода у α -углеродного атома. В некоторых случаях имеет место и теломеризация [70, 73].

Установлено, что взаимодействие трифенилметана (pK_a 33 [74]) и дифенилметана (pK_a 35 [74]) со стиролом в присутствии натрия без растворителя сопровождается полимеризацией стирола и получаются продукты моноалкилирования с выходами 13 и 14%, соответственно [75]. При изучении взаимодействия относительно слабых СН-кислот со стиролом было показано, что циклопентадиен (pK_a 15 [74]) не подвергается алкилированию, а реакция индена (pK_a 18,5 [74]), флуоренз (pK_a 22,9 [74]) и 9-метилфлуорена происходит только в ГМФТА [75]. Взаимодействие флуорена со стиролом при эквимольном соотношении реагентов приводит к продукту моноалкилирования—9-(2'-фенилэтил)-флуорену с выходом 52%. При 2-кратном же избытке олефина в основном образуется диалкилированный продукт (53%). В ДМСО выход моноалкилированного продукта несколько снижается.

Гладко протекает и алкилирование стиролом 9-метил- и 9-(2'-фенилэтил)флуорена, из чего можно заключить, что заместитель в 9-положении флуорена практически не оказывает стерического влияния на процесс алкилирования.



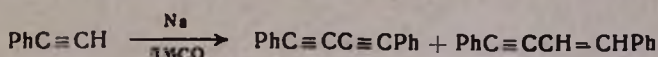
По сравнению с флуореном инден алкилируется труднее, что можно объяснить большей кислотностью индена и, следовательно, меньшей нуклеофильностью соответствующего карбаниона. При этом, в отличие от флуорена, во всех случаях образуется продукт моноалкилирования, представляющий собой 3-(2'-фенилэтил)инден. Диалкилированный продукт индена удалось получить лишь при взаимодействии моноалкилированного продукта со стиролом. В результате получается смесь 1,3-ди(2'-фенилэтил)- и 1,1-ди(2'-фенилэтил)индена в молочном соотношении 2,5:1.



Из приведенной схемы видно, что реакция частично протекает с переносом реакционного центра.

При добавлении дибензо-18-крауна-6 выходы продуктов алкилирования флуорена и индена увеличиваются на 14 и 12%, соответственно.

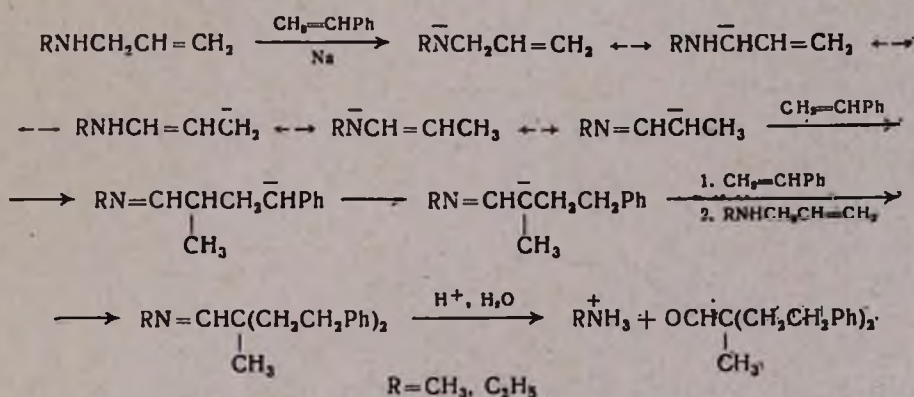
Основываясь на сходстве значений pK_a фенилацетилена (18,5 [74]) и индена, который подвергается алкилированию стирилом в присутствии натрия в диполярных растворителях, можно было предположить, что аналогично поведет себя и фенилацетилен. Однако оказалось [76], что в условиях реакции стирил практически не расходуется, а фенилацетилен подвергается окислительной конденсации с образованием продуктов реакций Глязера [77, 78] и Штрауса [79].



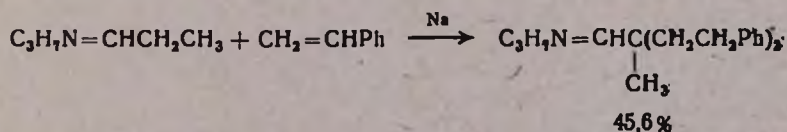
Не увенчалась успехом попытка проведения реакции и в присутствии ГМФТА в атмосфере сухого азота с целью предотвращения протекания конденсации. На основании экспериментальных данных показано независимое протекание реакций Глязера и Штрауса.

2. Альд- и кетимины

В 1972 году при изучении взаимодействия N-алкилаллиламинов со стирилом в присутствии каталитических количеств натрия был установлен интересный факт легкой изомеризации аллиламинов в енамины и имины с последующим α -С-алкилированием [80, 81].



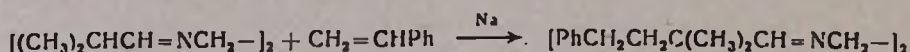
Этот факт был положен в основу многочисленных исследований по получению алкилированных альдегидов и кетонов через N-алкилимины. Так, образование алкилированного имида наблюдается при взаимодействии N-пропилиденпропиламина со стирилом [82—84].



На примере алкилирования N-пропилиденпропиламина стиролом изучено влияние щелочного металла на выход продуктов алкилирования. Показано, что эффективность катализаторов меняется в ряду Na (выход продукта 71%) > K (57,3%) > Li (37,2%). Эти данные согласуются с результатами по N-алкилированию аминов [85].

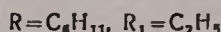
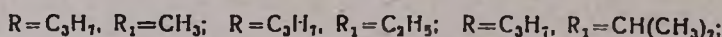
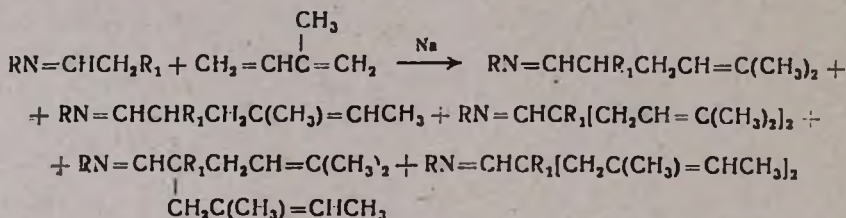
Установлено, что в случае иминов изомасляного альдегида происходит моноалкилирование, N-бутилиденпропиламина и N-бутилиденциклогеоксиламина—диалкилирование, N-изоамилиденпропиламина—моно- и диалкилирование, а N-этилиденциклогексиламина—исключительно триалкилирование [82].

Алкилирование распространено также и на бис-имины.

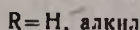
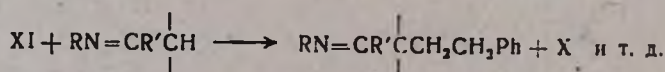
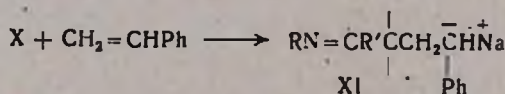
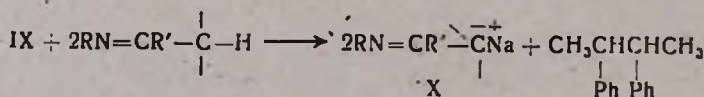
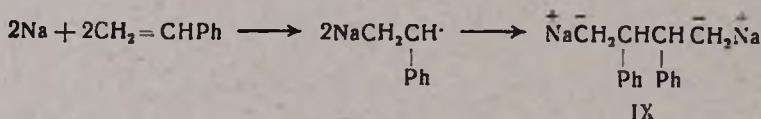


Попытки осуществить непосредственное алкилирование альдегидов стиролом не увенчались успехом.

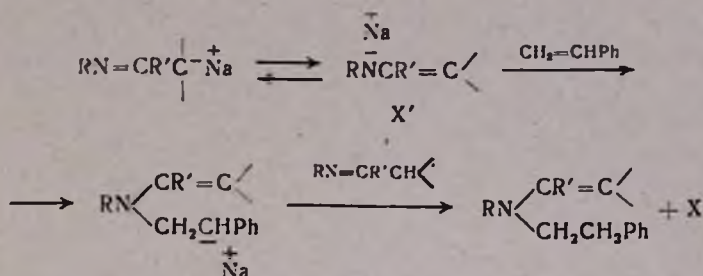
При взаимодействии алдиминов с изопреном, наряду с 1,4-присоединением (основное направление), происходит и 4,1-присоединение [86].



В общем случае алкилирование представляется схемой, включающей металлизирование ими́на и алкилирование образовавшегося карбаниона через нуклеофильное присоединение.

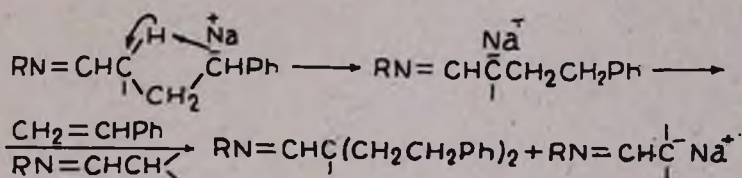


Помимо указанного направления присоединения, карбанион X вследствие своей амбидентности мог привести и к продуктам N-алкилирования.



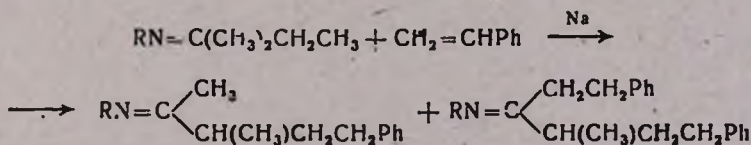
Однако полное отсутствие продуктов аминирования свидетельствует о большей реакционной способности карбаниона X по сравнению с енамидным анионом X'.

В случае альд- и кетиминов образование диалкилированных продуктов, как и при аминировании [27, 29], можно объяснить внутримолекулярным протонированием по четырех- и шестичленному механизму, например, в случае стирола образование диалкилированных продуктов представляется следующим образом:

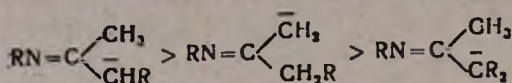


Показано, что алкилирование альд- и кетиминов бутадиеном приводит к смеси продуктов 1,4- и 1,2-присоединения (2—7%) [87]. По данным [88], алкилирование альдиминов бутадиеном с образованием аналогичных продуктов легко происходит и в присутствии диалкиламидов щелочных металлов.

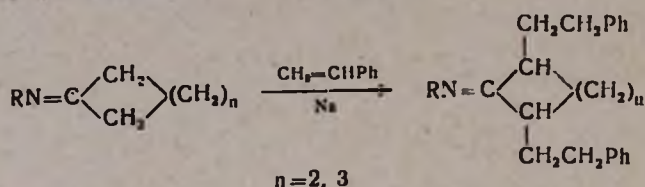
При взаимодействии кетиминов со стиролом и изопреном [89] также происходит гладкое алкилирование и, за исключением только имина ацетофенона, во всех случаях получают продукты различной степени алкилирования. При наличии возможностей одновременного алкилирования метилсоевой и метильной групп первоначально алкилируется метиленовая группа.



Из сопоставления результатов алкилирования кетиминов стиролом можно сделать вывод о большей легкости алкилирования вторичного карбаниона по сравнению с первичным и третичным.



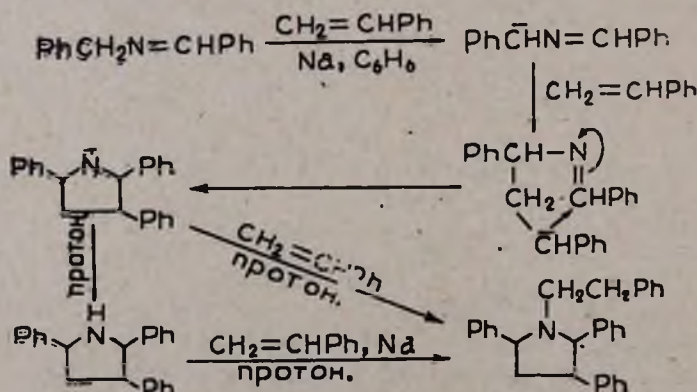
В случае циклических кетонов образуются продукты диалкилирования, имеющие симметричное строение:



α -С-Алкилирование альд- и кетиминов гладко протекает и α -метилстиролом [90].

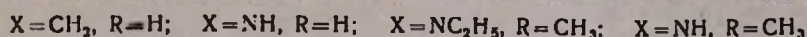
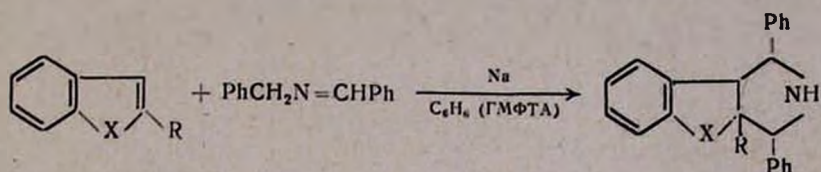
В обзоре Кауфмана [4] показано, что при действии 2-азааллильных соединений лития, полученных эквимольным взаимодействием диизопропиламида лития и 2-азааллильного соединения в среде ТГФ-эфир при -60° , на соединения с кратными связями образуются продукты анионного 3+2-циклоприсоединения. В эту реакцию вступают соединения с $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ связями, что приводит к образованию аза-, диаза-, триаза- и 1-тиа-3-азапентанов и цикlopентанов. Однако этот метод связан с определенными экспериментальными затруднениями (использование эквимольных количеств труднодоступных реагентов, инертная атмосфера и др.). В связи с этим представляло интерес изучить возможность осуществления этой реакции в присутствии каталитических количеств натрия, что привело к удобному препаративному методу получения различных гетероциклических соединений.

С этой целью было изучено взаимодействие эквимольных количеств стирола и N-бензилиденбензиламина в присутствии каталитических количеств натрия [91]. В результате экзотермической реакции с выходом до 83% получается продукт циклоприсоединения—2,3,5-трифенилпирролидин. Изменением соотношения имина и стирола 1:2÷3 удается получить и продукт дальнейшего N-алкилирования образовавшегося пирролидина с выходом до 91%.

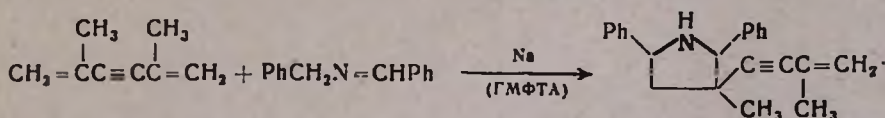


В отличие от стирола, α -метилстирол вступает в реакцию циклоприсоединения несколько труднее, на что требуется уже многочасовое нагревание реакционной смеси [90].

С целью получения многоядерных конденсированных циклических соединений, содержащих инденильный и индолиновый фрагменты, изучено поведение индена, индола, N-этилиндолы и α -метилиндолы в этих реакциях [92, 93]. Показано, что, в отличие от индена, индол и его производные реагируют с N-бензилиденбензиламином лишь в среде ГМФТА.

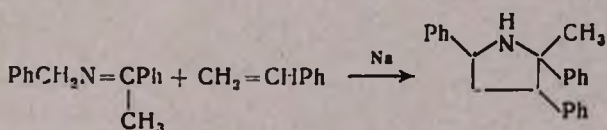


На примере диизопропенилацетилена установлено, что в реакцию 3+2-циклоприсоединения вступают и дивинилацетиленовые углеводороды.

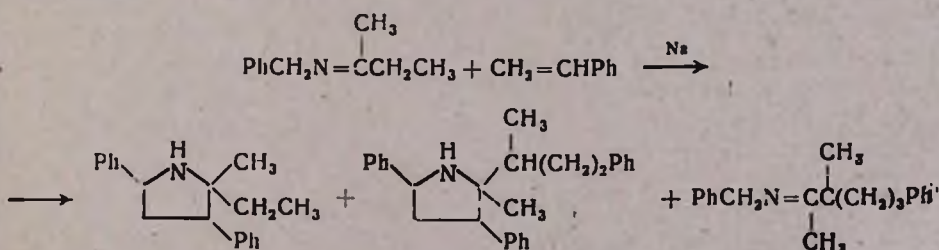


Применение ГМФТА увеличивает выход моноциклического продукта, однако при этом в небольших количествах образуется и продукт дегидрирования—циклический енамин.

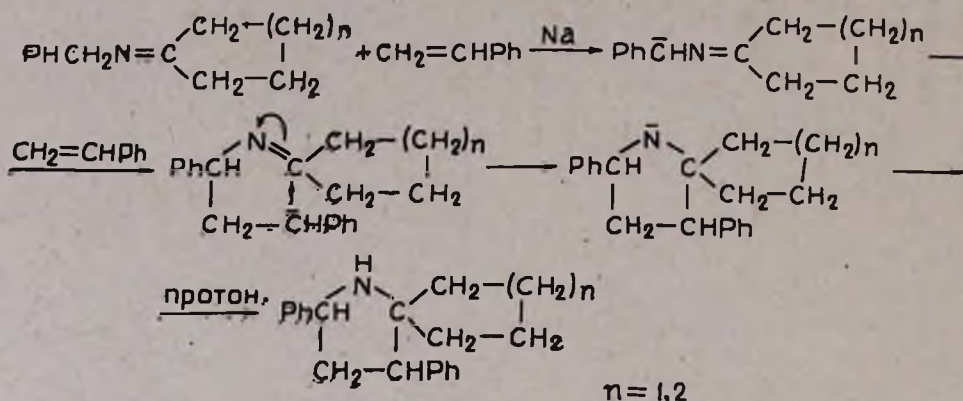
Позднее было найдено, что аналогичное 3+2-циклоприсоединение протекает и с целым рядом других N-бензилальд- [94, 95] и кетиминов [96]. Так, например, при взаимодействии α -метилбензилиденбензиламина со стиролом с выходом 82% получается 2-метил-2,3,5-трифенилпирролидин.



В случае N-бензилиминов ацетона и метилэтилкетона, помимо циклоприсоединения, наблюдается α -С-алкилирование карбонильной части молекулы имида и циклоприсоединение уже алкилированных продуктов [96].

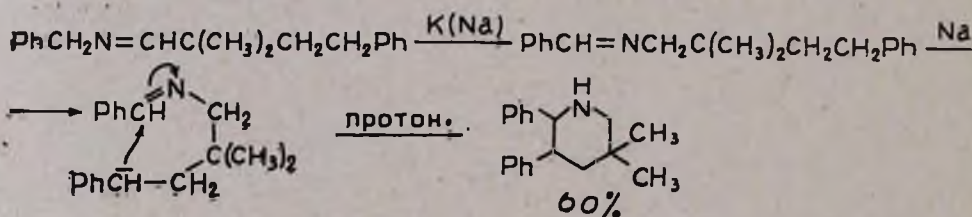


По аналогии с этим следовало ожидать образования спиросоединений при взаимодействии N-бензил-N-циклопентилиден- и N-циклогексиденаминов со стирилом [97]. И действительно, в результате реакции были получены спира[3,5-дифенилпирролидин-2,1'-циклопентан] и спира[3,5-дифенилпирролидин-2,1'-циклогексан] соответственно с выходами 25 и 47%.

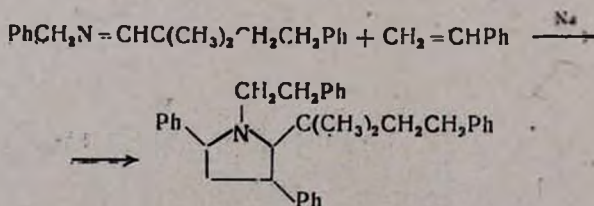


Здесь также имеют место обычное α -С-алкилирование и имин-иминная изомеризация С-алкилированных продуктов.

Имин-иминная изомеризация происходит и при нагревании N-бензил- α -(β -фенилэтил)изобутилиденамина в присутствии калия [98]. При этом получается N-бензилиден(2,2-диметил-4-фенил)бутиламин. В случае натрия реакция протекает глубже и приводит к интересному результату: вследствие внутримолекулярной циклизации образуется производное пиперидина—3,3-диметил-5,6-дифенилпиперидин.

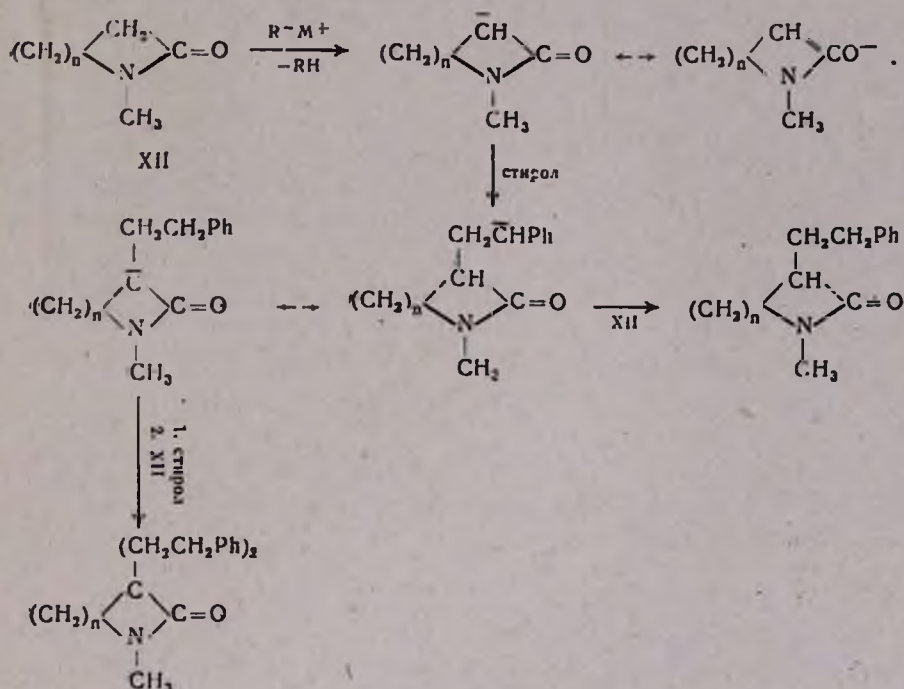


Исходя из вышесказанного при взаимодействии N-бензил- α -(β -фенилэтил)изобутилиденамина со стирилом в присутствии натрия следовало ожидать образования производных пирролидина или пиперидина. И действительно, было установлено, что в результате образуется производное пирролидина с выходом до 83% [99].



3. N-Замещенные амиды кислот и лактамы

При исследовании влияния различных апротонных диполярных растворителей на реакцию алкилирования 3-этилпиридина стиролом в присутствии трет-бутоксид калия было обнаружено, что в случае N-метилпирролидона сам растворитель вступает во взаимодействие с олефинами по схеме [100, 101]:



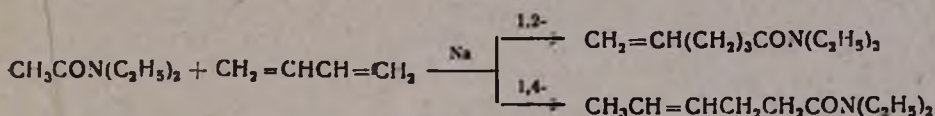
Аналогично ведет себя и N-метилпиперидон. В этих условиях N-метилкапролактама со стиролом не взаимодействует.

Было установлено, что в ДМСО описываемая реакция идет значительно быстрее, чем в ГМФТА. В качестве алкилирующих агентов использовались и другие ненасыщенные соединения (изопрен, бутадиен, α -метилстирол, триметилвинилсилан). Изопрен с N-метилпирролидоном и N-метилпиперидоном в присутствии трет-бутилата калия образует смесь моно- и диалкилированных продуктов. Моноалкилированный аддукт представляет собой смесь продуктов 1,4- и 4,1-присоединения.

Впоследствии было показано, что N-метилпирролидон легко взаимодействует с олефинами (стирол, изопрен) и в присутствии каталитических количеств натрия в бензоле с образованием тех же продуктов присоединения [102, 103]. В отличие от этого алкилирование 2-пирролидона и ϵ -капролактама протекает с трудом, причем получают продукты N-алкилирования, которые в дальнейшем уже легко подвергаются α -C-алкилированию [104].

этим при алкилировании *N,N*-диэтилацетамида α -метилстиролом триалкилированный продукт вовсе не образуется.

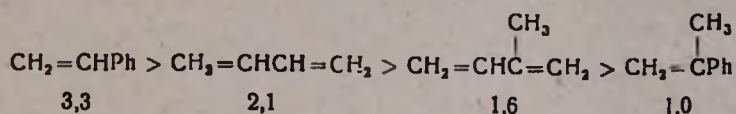
Осуществлено алкилирование *N,N*-диэтилацетамида 1,3-диеновыми углеводородами—бутадиеном [108] и изопреном [103]. В случае бутадиена происходит 1,2- и 1,4-присоединение.



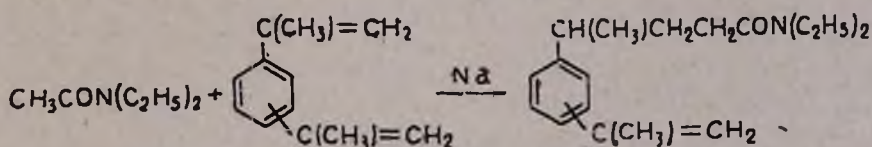
В соответствии с этим продукт диалкилирования является смесью продуктов 1,2—1,2-, 1,2—1,4-, и 1,4—1,4-присоединения. Интересно отметить, что первоначально в смеси преобладает продукт 1,2-присоединения, который с течением времени изомеризуется в 1,4-продукт.

Алкилирование изопреном приводит к смеси продуктов 1,4- и 4,1-присоединения [103].

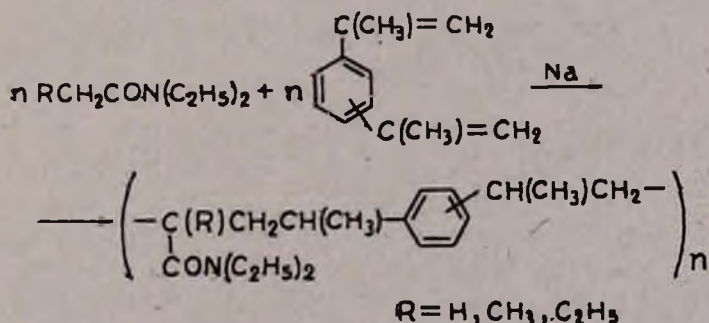
Изучение оравнительной реакционной способности примененных непредельных соединений показало, что она уменьшается в ряду [108].



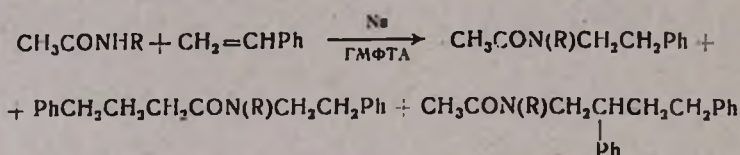
N,N-Диэтиламиды карбоновых кислот и 1-метил-2-пирролидон гладко алкилируются *m*- и *p*-дизизопропенилбензолами [109, 110].



При проведении этой реакции в среде ГМФТА наблюдается образование олигомерных продуктов [111]. Учитывая наличие не менее двух подвижных атомов водорода в молекулах изученных амидов и двух кратных связей в молекулах изомерных дизизопропенилбензолов, предлагается следующая схема образования олигомеров:

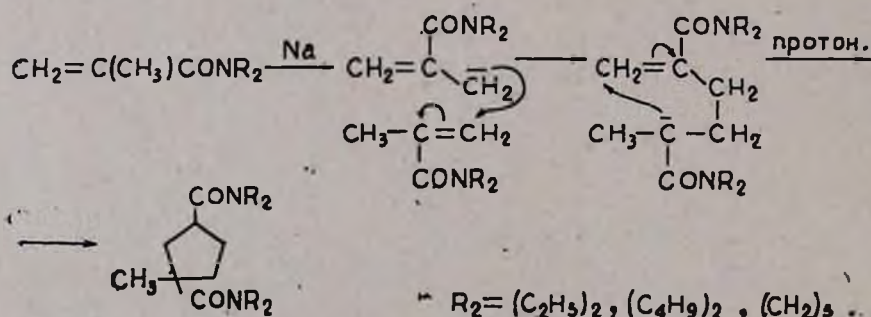


В отличие от *N,N*-диалкиламидов кислот, *N*-алкиламиды вследствие своей амбидентности могут подвергаться как *N*-, так и α -С-алкилированию. С целью выяснения возможного центра атаки электрофила изучено алкилирование *N*-бутил- и *N*-этилацетамидов стиролом в присутствии каталитических количеств натрия [112]. Реакция *N*-алкилацетамидов со стиролом в присутствии натрия без растворителя и в бензоле не происходит, однако ее удается провести в ГМФТА (суммарный выход продуктов не превышает 24%). Доказано, что стирол первоначально присоединяется к атому азота. Образование же двух продуктов диалкилирования свидетельствует о том, что продукт моноалкилирования, помимо обычного α -С-алкилирования, подвергается и теломеризации.

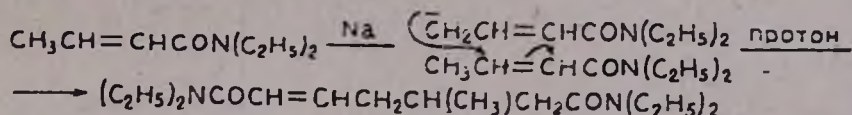


На примере *N*-этилацетида показано, что применение макроциклического полиэфира—дibenзо-18-крауна-6, обладающего способностью образовывать устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов, приводит к увеличению суммарного выхода продуктов алкилирования в 2,5 раза [112].

При изучении взаимодействия *N,N*-диалкиламидов кротоновой и метакриловой кислот со стиролом в присутствии натрия обнаружено [113], что алкилирование не имеет места, т. к. в процессе реакции исходные амиды подвергаются димеризации. Установлено, что *N,N*-диалкиламиды метакриловой кислоты под действием натрия в ГМФТА при 80° подвергаются 3+2-циклоприсоединению [114] с образованием бис-*N,N*-диалкиламидов 1-метил-1,3-циклопентандикарбоновой кислоты (выход до 74%):



В присутствии каталитических количеств натрия происходит образование димерного продукта и в случае *N,N*-диэтиламида кротоновой кислоты [113], причем выход его выше (до 91%). При этом получается линейный димер *N,N*-диэтиламида кротоновой кислоты.

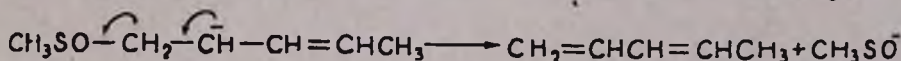
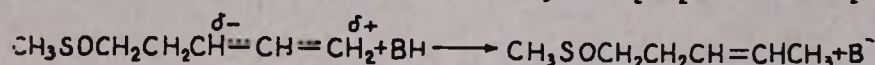
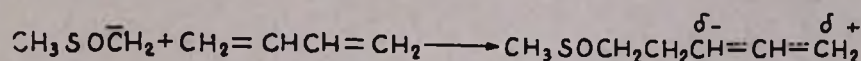


Сульфосоединения

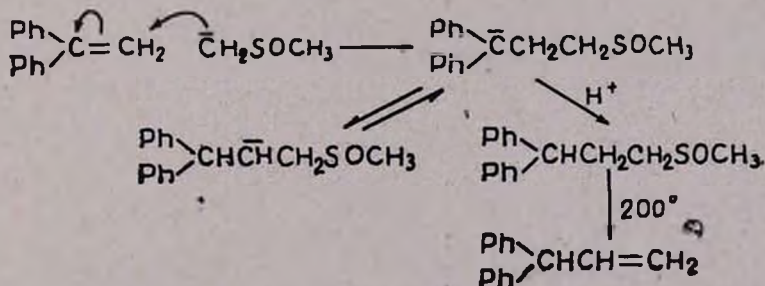
В литературе имеется ряд работ по алкилированию серосодержащих органических соединений в присутствии эквимольных количеств амидов, гидридов и алкоксидов щелочных металлов [115—123]. Во всех работах алкилируемым объектом является ДМСО, который, как известно, под действием основных катализаторов превращается в диметилсульфинилкарбанион.



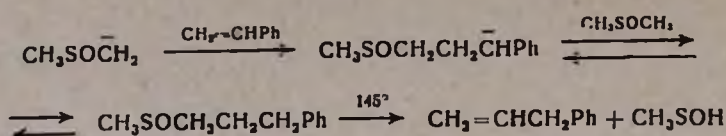
В большинстве случаев присоединение ДМСО сопровождается метилированием неопределенных соединений путем элиминирования CH_3SO^- . Так, присоединение ДМСО к бутadiену в присутствии трет-бутоксидка калия приводит к пиперилену [115].



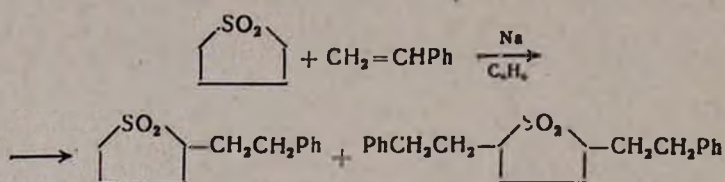
Аналогично проведено метилирование *транс*-1,2-дифенилэтилена. Взаимодействие последнего с ДМСО в присутствии эквимольных количеств бутилата калия или гидрида натрия ведет к образованию α -метил-*транс*-стильбена [116]. Однако в этих же условиях 1,1-дифенилэтилен образует 3,3-дифенил-1-метилсульфинилпропан, пиролизом которого получен 3,3-дифенилпропен [118].



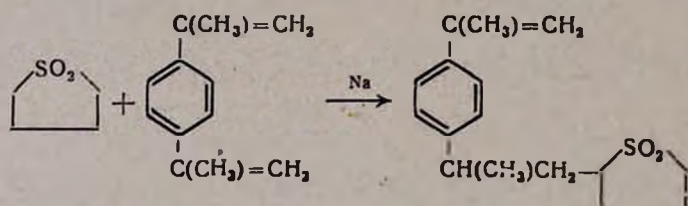
В случае стирола и α -метилстирола образуются соответствующие метил-3-арилпропилсульфоксиды, которые при перегонке разлагаются с выделением CH_3SOH .



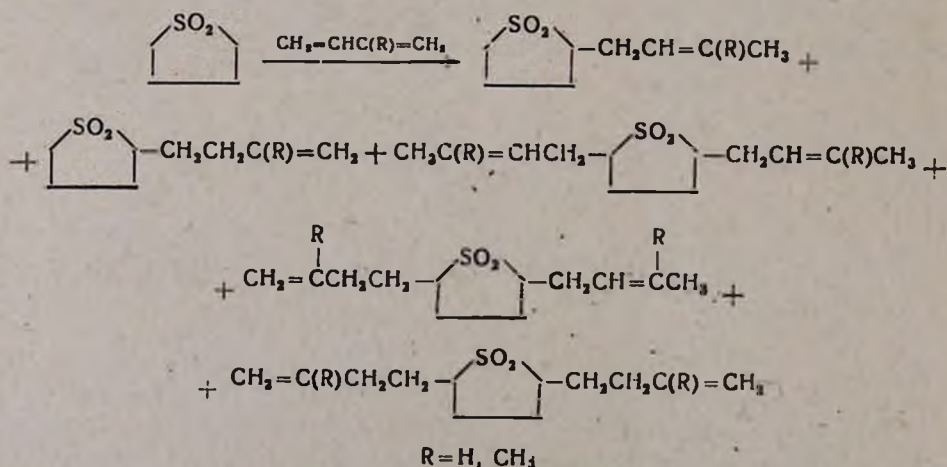
Недавно на примере диметилсульфона, тетраметиленсульфона и *N,N*-дизамещенных сульфамидов было показано, что линейные и циклические сульфоны, содержащие подвижные атомы водорода, в присутствии каталитических количеств натрия взаимодействуют с непредельными соединениями с образованием продуктов α -С-алкилирования [124—127]. Так, реакция тетраметиленсульфона со стиролом в присутствии натрия в бензоле протекает гладко и завершается за 0,5 часа, приводя к моно- и диалкилированным продуктам с суммарным выходом 84% [125].



Аналогично из тетраметиленсульфона и *p*-диизопропенилбензола получен соответствующий моноалкилированный продукт [127].

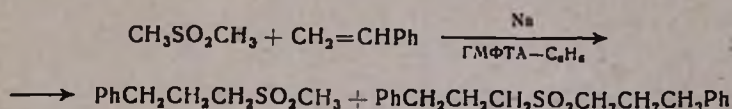


Как и следовало ожидать, взаимодействие тетраметиленсульфона с бутадиеном и изопреном протекает труднее. При этом образуются как моно-, так и диалкилированные продукты с преобладанием первых [125].

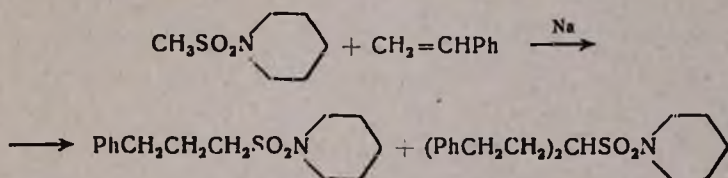


На примере изопрена показано, что проведение реакции в среде ГМФТА позволяет получить также три- и тетраалкилированные соединения. Кроме того, на базе моноалкилированных продуктов получены смешанноалкилированные тетраметиленсульфоны.

Алкилирование диметилсульфона стиролом происходит труднее, чем тетраметиленсульфона [126], что можно объяснить большей кислотностью диметилсульфона (pK_a 23 [74]) по сравнению с последним. В бензоле реакция практически не протекает, в ГМФТА стирол целиком полимеризуется, а в смеси ГМФТА- C_6H_6 (1 : 1 по объему) при 80° процесс завершается лишь через 10 час., приводя к смеси моно- и диалкилированных продуктов с выходами 50 и 17%, соответственно.

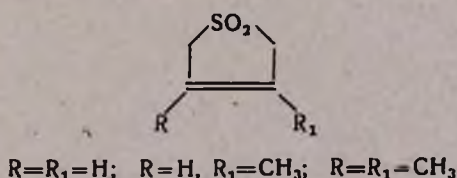


Проведено и катализируемое натрием α -С-алкилирование N,N-дизамещенных сульфамидов стиролом [127]. При взаимодействии N-пентаметиленметансульфамида и стирола в отсутствие растворителя образуется N-пентаметилен-3-фенилпропансульфамид с выходами 21 (при 80°) и 45% (при 120°). В среде ГМФТА получается и диалкилированный продукт, причем суммарный выход продуктов увеличивается более чем в 3 раза (выход моно-продукта 65% при 80°).

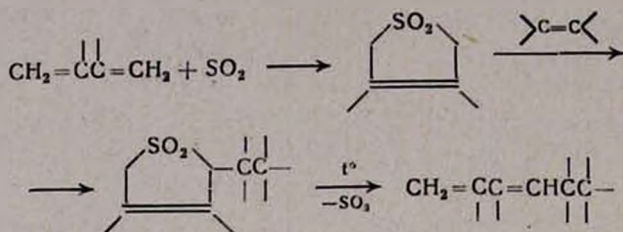


В присутствии менее основного катализатора—трет-бутилата калия, выход моноалкилированного продукта составляет 17%, а в присутствии гидрида лития алкилирование не происходит. Трудно протекает и катализируемое натрием алкилирование N,N-диэтил-*n*-толуолсульфамида стиролом [127], при 80° реакция не идет, а при 120° выход моно-продукта составляет лишь 21%.

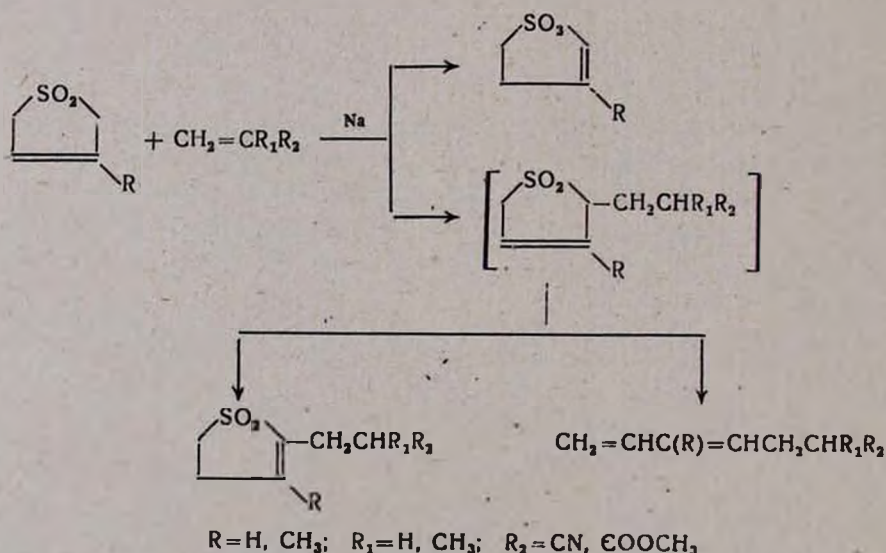
Была сделана попытка распространения реакции алкилирования линейных и циклических сульфонов непредельными соединениями на алкилирование циклических сульфонов бутадиена, изопрена и 2,3-диметилбутадиена общей формулы [128, 129]



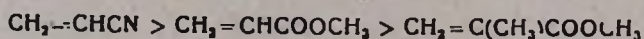
Основываясь на общеизвестных данных по легкому образованию 3-сульфоленов при взаимодействии 1,3-диенов с сернистым газом и термическому разложению образовавшихся сульфоленов, можно было предложить новый метод алкилирования 1,3-диенов непредельными соединениями через соответствующие сульфены по схеме



Как показали экспериментальные данные, α -С-алкилирования указанных сульфоленов стиролом не происходит, что можно объяснить большей кислотностью α -С-Н связи в сульфоленах по сравнению с тетраметилсульфоном. Исходя из этого в этой реакции было использовано более электрофильное ненасыщенное соединение—акрилонитрил. Так, в [129] показано, что взаимодействие 3-метил-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида с акрилонитрилом в присутствии натрия приводит к образованию продуктов изомеризации исходного сульфолена (до 45%), алкилирования-изомеризации (до 27%) и алкилирования-отщепления (до 8%). Аналогичная картина наблюдается и при реакции 3-метил-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида с метилакрилатом и метилметакрилатом, а также 2,5-дигидротиофен-1,1-диоксида с акрилонитрилом, метилакрилатом и метилметакрилатом, как показано на схеме.

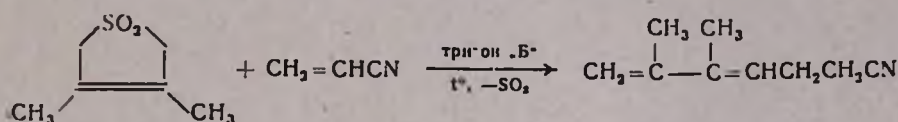


Как и следовало ожидать, электрофильность изученных непредельных соединений уменьшается в ряду:



По мере уменьшения основности катализатора ($\text{Na} > \text{трет-С}_4\text{H}_9\text{OK} > \text{KOH}$) наблюдается и уменьшение суммарного выхода продуктов, в то время как соотношение продуктов изомеризации, алкилирования-изомеризации и алкилирования-отщепления остается приблизительно постоянным.

Следовало ожидать, что при переходе к 3,4-диметил-2,5-дигидро-тиофен-1,1-диоксиду, из-за наличия метильных групп в положениях 3 и 4 изомеризация будет несколько подавлена, что позволит повысить выход продукта алкилирования-отщепления [129]. Оказалось, что в присутствии каталитических количеств натрия и едкого натра исходный сульфон не алкилируется ни акрилонитрилом, ни стиролом. Алкилирование удалось провести лишь в присутствии каталитических количеств тритона «Б». При этом с 58% выходом получен ожидаемый продукт алкилирования-отщепления—2,3-диметил-6-циано-1,3-гексадиен.

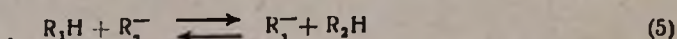
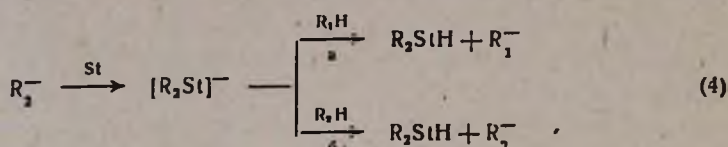
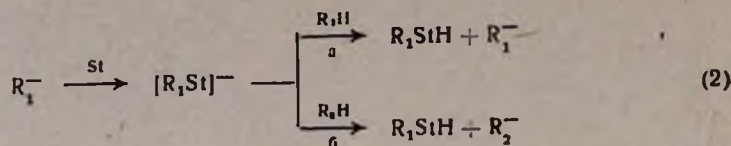


Сравнительная реакционная способность органических соединений в реакции алкилирования стиролом

Выше было показано, что в катализируемой натрием реакции алкилирования стиролом реакционные способности тетраметил- и диметилсульфонов резко отличаются: если в случае тетраметилсульфона (ТМС) реакция протекает быстро и завершается за 0,5 часа, то диметилсульфон (ДМС) алкилируется за 10 час. [126]. В то же время при изучении методом конкурирующих реакций сравнительной реакционной способности (СРС) ТМС и ДМС был получен интересный результат: оказалось, что взаимодействие эквимольной смеси ТМС и ДМС со стиролом в присутствии натрия в смеси ГМФТА-бензол (1 : 1 по объему) приводит к моноалкилированным продуктам в мольном соотношении 1 : 2, соответственно, т. е. ДМС оказывается более реакционноспособным, чем ТМС. Изменение состава среды (ГМФТА-бензол, 3 : 1 и 1 : 3 по объему) не влияет на ход реакции, что согласуется с данными [130]. Полученный результат послужил поводом для подробного изучения СРС как указанных сульфонов, так и ряда других органических соединений, которые, согласно литературным данным, способны подвергаться алкилированию стиролом в присутствии натрия.

Результаты конкурентного алкилирования ТМС и ДМС можно объяснить на основании сопоставления кислотности этих сульфонов и активности образующихся из них сопряженных карбанионов. (в данном случае R_1H —диметилсульфон).





St=стирол, R_2H =тетраметилсульфон

В соответствии с данными работы [13], циклический карбанион, образованный из ТМС, должен быть менее стабильным, чем карбанион, полученный из линейного сульфона, т. е. R_1H является более сильной кислотой, чем R_2H . В общем случае скорость реакции может определяться скоростью образования карбаниона [стадии (1) и (3)] и, кроме того, скоростью нуклеофильного присоединения R_2^- к олефину [стадии (2) и (4)]. Учитывая, что в независимых реакциях реакционная способность карбаниона R_2^- больше, чем R_1^- , можно заключить, что во взятых условиях стадия металлирования является предравновесной, а лимитирующей стадией является присоединение карбаниона по кратной связи. Однако при проведении реакции в условиях конкуренции можно ожидать, что концентрация R_1^- окажется значительно выше, чем R_2^- , не только за счет того, что реакция (1) протекает легче реакции (3), но главным образом из-за того, что равновесие переметаллирования (5) должно быть смещено вправо.

Правильность сделанных выводов подтверждается изучением реакции ТМС со стиролом в присутствии диэтилового эфира малоновой кислоты. Различие в pK_a диэтилового эфира малоновой кислоты (R_2H , pK 13 [74]) и ТМС ($pK_a > 23$, т. к. pK_a ДМС 23 [74]) должно приводить к тому, что в реакционной смеси будет преобладать карбанион R_2^- , который ввиду большей делокализации заряда является малоактивным и не способен взаимодействовать со стиролом. Действительно, в этих условиях продукты алкилирования не образуются.

Катализируемое натрием алкилирование 2-пирролидона стиролем в ГМФТА приводит исключительно к продуктам N-алкилирования [104]. Этот результат также можно объяснить большей кислотностью связи N-H в сравнении с α -C-H связью и образованием аниона с зарядом на атоме азота.

Аналогично проведено изучение алкилирования стиролом различных пар соединений $RH-TMC$, где pK_a RH варьировалась в интервале 13—37 (табл. 1). Об относительной реакционной способности судили по отношению продуктов алкилирования R_1^- и R_2^- , т. е. CPC равна $[R_1StH]/[R_2StH]$, где $R_2H=TMC$.

Таблица 1
CPC органических соединений в реакции
алкилирования стиролом в присутствии
каталитических количеств натрия
в среде ГМФТА-бензол

Соединение	CPC	pK_a [74]
$CH_2(COOC_2H_5)_2$	0,0	13
$4-C_6H_{11}N=CHC_3H_7$	3,5	—
$C_6H_5CH_2NH_2$	2,5	—
$CH_3SO_2CH_3$	2,0	23
$C_6H_5NH_2$	1,8	27
$CH_3CON(C_2H_5)_2$	1,3	—
$(CH_2)_4SO_2$	1,0	—
$C_6H_5CH_3$	0,6	35
C_6H_6	0,0	37

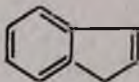
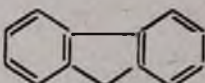
Оказалось, что реакция не происходит не только в случае $RH=CH_2 \cdot (COOC_2H_5)_2$, но и $RH=C_6H_6$ в системе $TMC-C_6H_6$. Однако причина отсутствия реакции в последнем случае связана не с малой активностью карбаниона, а с малой кислотностью бензола и его неспособностью металлизироваться в этих условиях, что подтверждается отсутствием реакции, проводимой без TMC. По той же причине затруднена реакция с толуолом [132], при этом нужно иметь ввиду, что равновесие (5) должно резко уменьшить концентрацию бензиланиона. Во всех остальных случаях более активными в сравнении с TMC оказываются соединения (CH- и NH-кислоты), обладающие большей кислотностью в сравнении с TMC, что можно объяснить теми же причинами, которые были рассмотрены при обсуждении реакционной способности ДМС. Таким образом, реакционная способность органических соединений в конкурентной реакции определяется его кислотностью, т. е. концентрацией имеющихся в реакционной смеси карбанионов. Однако в общем случае возможность осуществления данной реакции определяется двумя факторами: легкостью металлизирования, т. е. легкостью образования карбаниона (что пропорционально кислотности RH), и способностью образовавшихся карбанионов R^- к присоединению к стиролу, которая изменяется в противоположном ряду. В предельном случае каждая из стадий (1) или (2) может быть лимитирующей. Поэтому должен существовать определенный интервал изменений pK_a , при котором возможно осуществить данную реакцию. Показано [75], что в катализируемую натрием реакцию со

стиролом вступают флуорен (pK_a 22,9) и инден (pK_a 18,5), но в этих условиях нереакционноспособными являются индол и циклопентадиен (pK_a 15). Это дает возможность предположить, что данная реакция должна осуществляться для СН- и NH-кислот, pK_a которых лежат в интервале 18—35.

Методом конкурирующих реакций определена также СРС ряда органических соединений в реакции алкилирования стиролом в системе ГМФТА—КОН.

Известно, что реакционная способность органических СН- и NH-кислот в конкурентной реакции определяется их кислотностью. Допустим, что $pK_a R_1H < pK_a R_2H$. Если бы имела в реакции только конкуренция между анионами R_1^- и R_2^- , то следовало ожидать, что более активным окажется более основный анион, сопряженная кислота которого имеет большее значение pK_a . Однако в условиях частичного металлирования наблюдаемая скорость процесса (о которой мы судили по выходам R_1StH и R_2StH) зависит не только от реакционной способности анионов, но и их концентрации, определяемой равновесиями металлирования исходных кислот (1) и (3) и реакциями переметаллирования [2(а, б), 3(а, б) и 5]. Поэтому можно ожидать, что для случая, когда R_1H более сильная кислота, чем R_2H , СРС R_1H окажется выше, чем R_2H , из-за значительно большей концентрации аниона R_1^- . И действительно, оказалось, что это явление наблюдается в изученной реакции (табл. 2).

Таблица 2
СРС органических соединений в реакции алкилирования стиролом в системе ГМФТА—КОН

Соединение	СРС	lg СРС	pK_a [74]
	∞		18,5
$C_6H_5CH_2N=CHC_6H_5$	1,8	0,26	21,0*
	1,6	0,20	22,9
$CH_3SO_2CH_3$	1,6	0,20	23,0
$C_6H_5NH_2$	1,1	0,04	27,0
$(CH_2)_4SO_2$	1,0	0,00	28,0*
$n-C_6H_5NH_2$	0,9	—0,05	29,0*
$C_6H_5CH_2NH_2$	0,7	—0,15	30,5*
$n-C_6H_{11}NH_2$	0,3	—0,52	34,0**
$CH_3CON(CH_3)_2$	0,3	—0,52	34,0*
$CH_3CON(C_2H_5)_2$	0,2	—0,70	34,5*
$n-C_6H_{11}N=CHCH(CH_3)_2$	0,2	—0,70	34,5*
$C_6H_5CH_3$	0,1	—1,00	35,0
C_6H_6	0,0		37,0

* Значение оценено из зависимости lg СРС от pK_a (рис.).

** Данные работы [133].

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что в случае индена (pK_a 18,5) наблюдается исключительно его алкилирование, бензол же в условиях реакции вообще не алкилируется, поскольку, как отмечалось выше, не образует карбанионов [126]. Для всех остальных изученных соединений с pK_a в интервале 23—35 наблюдается симбатная зависимость между $\lg$ СРС органических соединений и их кислотностью (рис.). Пользуясь этой зависимостью, ориентировочно оценили неизвестные значения pK_a различных RH (табл. 2).

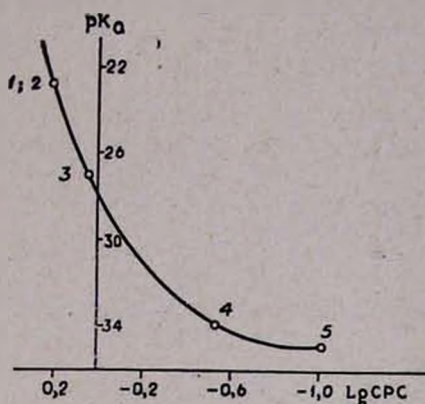


Рис. Зависимость $\lg$ СРС от pK_a органических соединений: 1, 2 — флуорен, диметилсульфеп, 3 — анилин, 4 — циклогексиламин, 5 — толуол.

Значение pK_a , полученное для N-бензилиденбензиламина (21), не противоречит данным [134, 135] по алкилированию последнего в двухфазной каталитической системе (известно, что этот метод распространяется на органические СН-кислоты с $pK_a \leq 22$ [136]). Несмотря на малую точность метода в определении абсолютных величин pK_a , с его помощью можно с достаточной определенностью оценить относительную кислотность различных соединений. Так, из полученных данных следует, что при переходе от ДМС к ТМС значение pK_a увеличивается приблизительно на 5 единиц, что можно объяснить меньшей стабильностью циклического карбаниона, образованного из ТМС [131]. Интересно отметить, что введение метильного заместителя в *п*-положение фенильной группы анилина увеличивает значение pK_a на 2 единицы, а при переходе от анилина к бензиламину значение pK_a увеличивается на 3,5 единиц. Судя по СРС N,N-диметил- и N,N-диэтилацетамидов, pK_a их α -С-Н связей различаются приблизительно на 0,5 единиц. Особенно следует отметить, что в системе ГМФТА—КОН алкилированию стиолом подвергается даже толуол.

Полученные данные подтверждают сделанное в работе [126] предположение о том, что алкилирование стиолом в присутствии основных агентов осуществляется для органических соединений со значениями pK_a в интервале 18—35.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *A. Michael*, J. prakt. Chem., 35, 349 (1887).
2. *А. П. Терентьев, А. Н. Кост*, Реакции и методы исследования органических соединений, Изд. хим. лит., М.—Л., 1952, стр. 47.
3. *H. A. Bruson*, Org. Reactions, 5, 79 (1949).
4. *Th. Kauffmann*, Angew. Chem., 86, 715 (1974).
5. *H. Pines*, Accounts Chem. Res., 7, 155 (1974).
6. *O. Schmidt, F. A. Fries, L. Kollek*, Герм. пат. 528466. Англ. пат. 313934, С., 1929, II, 2816.
7. *O. Schmidt, F. A. Fries*, Герм. пат. 496280, С., 1930, II, 1430.
8. Швейц. пат. 140935, С., 1931, I, 862.
9. *F. Hofman, A. Michael*, Герм. пат. 557514, 1933; Швейц. пат. 144850, С., 1931, II, 1055.
10. Англ. пат. 315312 (1930); Франц. пат. 667743 (1930).
11. *F. Hofman, A. Michael*, Англ. пат. 355512; Франц. пат. 667748; С. А., 24, 3247 (1930).
12. *R. Wegler, G. Pieper*, Chem. Ber., 83, 1 (1950).
13. *H. Bestian*, Lieb. Ann., 566, 210 (1950).
14. *B. W. Hawk, E. L. Little, S. L. Scott, G. M. Whitman*, J. Am. Chem. Soc., 76, 1899 (1954).
15. *W. F. Gresham, R. E. Brooks, W. M. Bruner*, Pat. USA 2501509 (1950); С. А., 44, 5903 (1950).
16. *G. M. Whitman*, Pat. USA 2501556; С. А., 44, 5373 (1950).
17. *O. Hromatka*, Chem. Ber., 75, 379 (1942).
18. *O. Hromatka*, Chem. Ber., 75, 131 (1942).
19. *A. W. Weston*, Pat. USA 2437984 (1948); С. А., 42, 4605 (1948).
20. Пат. США 2527709 (1950); С. А., 45, 3870 (1951).
21. Пат. США, 3382237 (1968); РЖХ, 69, 13Н250П.
22. *G. Magnus, R. Levine*, J. Am. Chem. Soc., 78, 4127 (1956).
23. *E. Profft, M. Blederman*, J. Pract. Chem., 15, 54 (1962).
24. Пат. США 2518528 (1950); С. А., 44, 10729 (1950).
25. Пат. США 2495890 (1950); С. А., 44, 3298 (1950).
26. *H. Ziegler, L. Jakob, H. Walltham, A. Wenz*, Lieb. Ann., 517, 64 (1934).
27. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 31 (1963).
28. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 5:7 (1964).
29. *Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян*, ЖОрХ, 6, 446 (1970).
30. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян*, Арм. хим. ж., 18, 161 (1965).
31. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян*, Арм. хим. ж., 20, 423 (1967).
32. *Г. Т. Мартиросян, М. Г. Инджикян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян*, Арм. хим. ж., 20, 275 (1967).
33. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян*, Арм. хим. ж., 24, 971 (1971).
34. *E. A. Zuech, R. F. Kleinschmidt, J. E. Mahan*, J. Org. Chem., 31, 3713 (1966).
35. Пат. Великобритании 1379428 (1975 г.); Бюлл. изобр. за руб., вып. 18, № 11, 1975.
36. *А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, Г. Т. Мартиросян*, Арм. хим. ж., 29, 587 (1976).
37. *K. Takabe, T. Katagiri, J. Tanaka*, At the Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Osaka, April (1971).
38. *K. Takabe, T. Katagiri, J. Tanaka*, Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 218 (1973).
39. *H. Pines, N. C. Shi*, J. Org. Chem., 30, 280 (1965).
40. *W. M. Stalle, H. Pines*, J. Org. Chem., 35, 422 (1970).
41. *T. Asahara, M. Seno, S. Tanaka*, Selson Kenkyu, 23, 304, 353, 356 (1971).
42. *K. Takabe, T. Katagiri, J. Tanaka*, Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 222 (1973).
43. *Z. Silvta, Tricceri, M. Riva*, Пат. Великобр. 1403851 (1973); РЖХ 76 90120П.

44. *N. Imai, T. Narita, T. Tsuruta*, *Tetrah. Lett.*, 1971, 3517.
45. *T. Narita, N. Imai, T. Tsuruta*, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 46, 1242 (1973).
46. *K. Takabe, T. Katagiri, J. Tanaka*, *Tetrah. Lett.*, 1972, 4009.
47. *S. Watanabe, K. Suga, T. Fujita*, *Synthesis*, 3, 375 (1971).
48. *T. Fujita, K. Suga, T. Watanabe*, *Chem. and Ind.*, 231 (1973).
49. *T. Fujita, K. Suga, S. Watanabe*, *Austr. J. Chem.*, 27, 531 (1974).
50. *K. Mitsyo, O. Kiyotaka, O. Tadao*, *J. Synth. Org. Chem. Jap.*, 33, 627 (1975).
51. *А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Г. Т. Мартиросян* *Арм. хим. ж.*, 31, 870 (1978).
52. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалн*, *Арм. хим. ж.*, 20, 420 (1967).
53. *R. Y. Schmitt, Y. C. Falk, K. W. Narduey*, *J. Org. Chem.*, 37, 4243 (1972).
54. *A. Asahara, M. Seno, S. Tanaka, N. Den*, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42, 1996 (1969).
55. *T. Asahara, M. Seno, S. Tanaka, N. Den*, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42, 2337 (1969).
56. *T. Asahara, M. Seno, S. Tanaka*, *Bull. Jap. Petrol. Inst.*, 14, 200 (1972).
57. *Э. А. Григорян, Р. Х. Апоян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян*, *Арм. хим. ж.*, 23, 69 (1975).
58. *T. Asahara, M. Seno, S. Tanaka*, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 469 (1970).
59. *Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Е. А. Сарумян*, *Арм. хим. ж.*, 27, 229 (1974).
60. *T. Asaharu, M. Seno, S. Tanaka, M. Aklayama*, *Bull. Jap. Petrol. Inst.*, 13, 61 (1971).
61. *T. Asahura, M. Seno, S. Tanaka, S. Morita*, *Bull. Jap. Petrol. Inst.*, 12, 49 (1970).
62. *Г. Т. Мартиросян, Л. В. Асратян, И. Г. Сохикян*, *Арм. хим. ж.*, 28, 472 (1975).
63. *Л. В. Асратян, Э. А. Григорян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян*, *Арм. хим. ж.*, 28, 551 (1975).
64. *Г. Т. Мартиросян, Л. В. Асратян, А. Ц. Малхасян*, *Авт. свид. СССР № 515741* (1974), *Бюлл. изобр. № 20* (1976).
65. *Л. В. Асратян, А. Ц. Малхасян, А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартиросян*, *Арм. хим. ж.*, 28, 628 (1975).
66. *А. Ц. Малхасян, Л. В. Асратян, Э. А. Григорян, Г. Т. Мартиросян*, *Арм. хим. ж.*, 28, 551 (1977).
67. *А. Ц. Малхасян, Л. В. Асратян, Г. Т. Мартиросян*, *Авт. свид. СССР № 603210* (1978).
68. *K. Ziegler, L. Jacob*, *Lieb. Ann.*, 511, 45 (1934).
69. *A. Tobolsky, C. Rogers*, *J. Polymers, J. Polymer. Sci.*, 40, 73 (1959).
70. *H. Pines, N. Shi*, *J. Org. Chem.*, 30, 282 (1965).
71. *G. G. Eberhardt, H. J. Peterson*, *J. Org. Chem.*, 30, 82 (1965).
72. *Ю. И. Чумаков, В. Н. Ледовских*, *Укр. хим. ж.*, 31, 506 (1965).
73. *Б. А. Арбузов, Е. В. Кузнецов*, *ДАН СССР*, 39, 343 (1943).
74. *Д. Крам*, *Основы химии карбанионов*, Изд. «Мир», гл. I, 1967 г.
75. *А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Ш. А. Маркарян, А. П. Енгоян, Г. Т. Мартиросян*, *Арм. хим. ж.*, 30, 680 (1977).
76. *А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Г. Т. Мартиросян, И. П. Белецкая*, *ЖОрХ*, 15, 342 (1979).
77. *G. Glaser*, *Ber.*, 2, 422 (1869).
78. *G. Glaser*, *Lieb. Ann.*, 154, 137 (1870).
79. *F. Straus*, *Lieb. Ann.*, 342, 190 (1905).
80. *Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, А. Т. Бабалн*, *Арм. хим. ж.*, 25, 494 (1972).
81. *Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, А. Т. Бабалн*, *Авт. свид. СССР № 339539* (1972); *Бюлл. изобр.*, № 17 (1972).
82. *А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартиросян*, *Арм. хим. ж.*, 25, 861 (1972).
83. *Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, А. Т. Бабалн*, *Авт. свид. СССР № 352873* (1972); *Бюлл. изобр. № 29* (1972).
84. *Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян*, *Авт. свид. СССР № 487058* (1975); *Бюлл. изобр. № 37* (1975).
85. *Г. Т. Мартиросян, Э. М. Аракелян, А. Т. Бабалн*, *Арм. хим. ж.*, 20, 518 (1967).

86. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, Арм. хим. ж., 26, 569 (1973).
87. К. Дж. Саакян, А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 272 (1976).
88. E. A. Zuech. Пат. США 3703555 (1972); РЖХим 73 161150.
89. Э. А. Григорян, А. Ц. Казарян, К. С. Лусарарян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 304 (1974).
90. А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 477 (1975).
91. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, С. О. Мисарян, ДАН Арм. ССР, 58, 216 (1974).
92. Л. В. Асратян, А. Ц. Малхасян, Л. В. Ревазова, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 312 (1977).
93. А. Ц. Малхасян, Л. В. Асратян, Ж. Л. Джанджулян, Г. Т. Мартиросян, Авт. свид. СССР № 614108 (1978).
94. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, Арм. хим. ж., 29, 938 (1976).
95. А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, Э. А. Григорян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 674 (1977).
96. А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 31, 913 (1978).
97. А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, Л. В. Ревазова, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 316 (1977).
98. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, ДАН Арм. ССР, 62, 112 (1976).
99. А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, Г. Л. Арутюнки, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 935 (1976).
100. H. Pines, W. M. Stalle, Tetrah. Lett., 1968, 3723.
101. H. Pines, S. V. Kannan, J. Simonik, J. Org. Chem., 36, 2311 (1971).
102. Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).
103. Г. Г. Сукиасян, А. Ц. Малхасян, Э. А. Григорян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 917 (1975).
104. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, С. Г. Мачилян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 458 (1976).
105. Г. Г. Сукиасян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 771 (1976).
106. Г. Г. Сукиасян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 534 (1976).
107. Г. Г. Сукиасян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 31, 603 (1978).
108. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Л. А. Меграбян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 816 (1975).
109. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 537 (1976).
110. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Авт. свид. СССР № 621669 (1978); Бюлл. изобр. № 32 (1978).
111. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, С. В. Саядян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 355 (1977).
112. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, И. П. Белецкая, ЖОрХ, 14, 460 (1978).
113. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Р. Т. Григорян, А. П. Енгоян, Г. Т. Мартиросян, ДАН Арм. ССР, 66, 156 (1978).
114. W. Bannwarth, R. Eldenschink, Th. Kauffmann, Angew. Chem., 86, 476 (1974).
115. P. A. Argabright, J. E. Hoffmann, S. Schriesheim, J. Org. Chem., 30, 3233 (1965).
116. M. Feldman, S. Danishefsky, R. Levine, J. Org. Chem., 31, 4322 (1966).
117. Imai J. Ide, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 13, 663 (1965).
118. C. Walling, L. Bollyky, J. Org. Chem., 29, 2699 (1964).
119. G. A. Russell, E. G. Janzen, H. D. Becker, F. J. Smentowski, J. Am. Chem. Soc., 84, 2652 (1962).
120. G. A. Russell, S. A. Welner, J. Org. Chem., 31, 248 (1966).
121. H. Noyori, Y. Yamamoto, R. Noyori, Tetrah. Lett., 1966, 1123.
122. M. Chaykovsky, E. J. Corey, J. Org. Chem., 28, 254 (1963).
123. C. Walling, L. Bollyky, J. Org. Chem., 28, 256 (1963).
124. А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 553 (1976).
125. А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 172 (1977).

126. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, И. П. Белецкая, ЖОрХ, 14, 15 (1978).
127. А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 465 (1979).
128. Э. М. Асатрян, А. Ц. Малхасян, Р. Т. Григорян, А. П. Енгоян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 44 (1979).
129. А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, Р. Т. Григорян, А. П. Енгоян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 678 (1979).
130. E. C. Steiner, Y. M. Gilbert, J. Am. Chem. Soc., 87, 2439 (1953).
131. F. G. Bordwell, R. N. Vanler, J. Am. Chem. Soc., 97, 7160 (1975).
132. H. Pines, D. Wunderlich, J. Am. Chem. Soc., 80, 6001 (1958).
133. Y. B. Conant, G. W. Wheland, J. Am. Chem. Soc., 54, 1212 (1932).
134. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 952 (1979).
135. V. Dryanska, K. Popandova-Yambolieva, C. Ivanov, Tetrah. Lett., 1979, 443.
136. М. Макоциа, Усп. хим., 46, 2174 (1977).

УДК 541.124+547.314+661.185.23.3

О СИНТЕЗЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ АДДУКТА ТРИБУТИЛФОСФИНА С БУТОКСИАЦЕТИЛЕНОМ

А. М. ТОРГОМЯН, А. С. ПОГОСЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1980

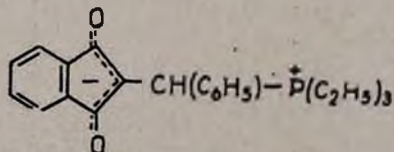
Взаимодействием трибутилфосфина с бутоксиацетиленом получен аддукт, устойчивый в течение длительного времени в отсутствие кислорода. Показано, что с бромистым ацетиленом, нодистым метилом, хлористым бензилом, бромистым кротилом и пропаргилом он образует продукты нуклеофильного замещения, причем в последнем случае реакция сопровождается прототропной изомеризацией. Взаимодействием аддукта с сулемой и триметилхлорсиланом получены ненасыщенные соединения, содержащие одновременно С-Р и С-Si или С-Р и С-Hg связи, соответственно, а взаимодействием с тетра-*n*-пропилдибораном—биполярное соединение, сочетающее в себе фосфониевый катион с борониевым анионом.

Библ. ссылок 12.

Из литературы известно, что третичные фосфины в присутствии минеральных кислот гладко присоединяются к активированным α,β -непредельным соединениям с образованием фосфониевых солей [1, 2].

Согласно имеющимся данным, в отсутствие кислот получить устойчивые продукты присоединения обычно не удастся в связи с обратимостью реакции из-за невозможности нейтрализации возникающего в результате атаки фосфина отрицательного заряда. В некоторых случаях стабилизация осуществляется миграцией подвижных α -водородных атомов с образованием илидов [3—6].

В случае несимметрично двукратно активированных олефинов появляется возможность стабилизации путем делокализации зарядов. Так, например, 2-бензилидениндандион-1,3 [7], динитрил бензилиденмалоновой кислоты и его аналоги [8] образуют устойчивые биполярные аддукты с фосфинами.

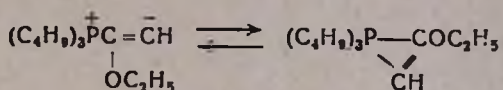


В ряде работ описано взаимодействие трифенилфосфина с диэфиром ацетилендикарбоновой кислоты. Показано, что образовавшийся ивITTER-ион реагирует дальше с образованием аддукта 1:2, устойчивого лишь при очень низких температурах (-50°) [9]. Строение последнего установлено по продуктам его превращений при комнатной температуре.

В [9—11] приведены доводы в пользу промежуточного образования моноаддукта.

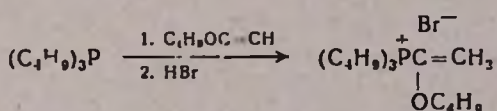
Недавно нами было установлено, что трибутилфосфин реагирует с этоксиацетиленом с образованием довольно устойчивого и в то же время весьма реакционноспособного аддукта [12].

Было высказано предположение, что полученный аддукт является либо фосфобетанном с отрицательным зарядом на β -углеродном атоме, либо его стабилизированной формой, возможно, незаряженным трехчленным гетероциклом.

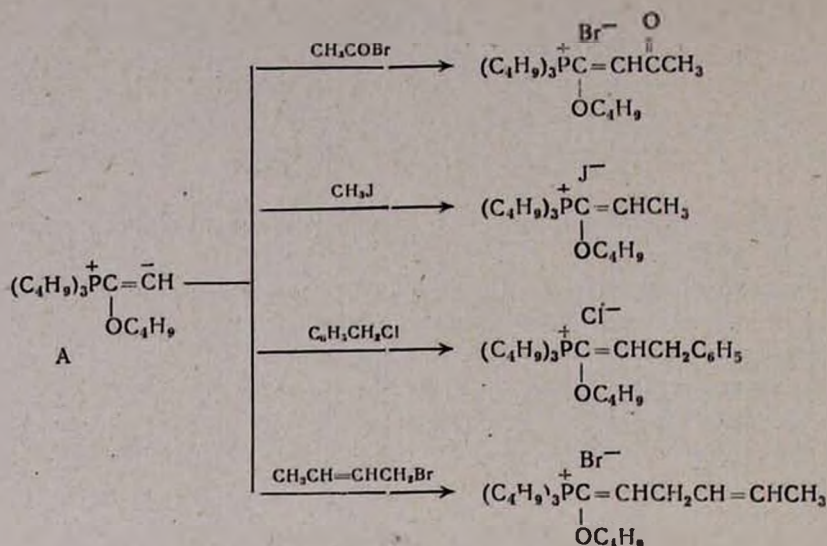


В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено взаимодействие трибутилфосфина и бутоксиацетилена.

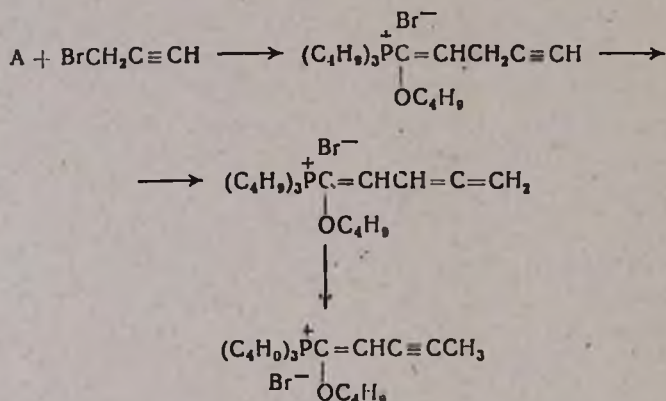
Установлено, что и в этом случае реакция с саморазогреванием протекает при комнатной температуре, приводя к образованию окрашенного аддукта, не изменяющегося при длительном хранении в отсутствие кислорода. В ИК спектрах имеются интенсивные полосы поглощения в областях $1595, 1610, 3130 \text{ см}^{-1}$. При добавлении к эфирному раствору аддукта бромистоводородной кислоты окрашивание полностью исчезает и количественно образуется бромистая соль трибутил-1-бутоксивинилфосфония.



Аддукт А был введен во взаимодействие и с такими электрофилами как бромистый ацетил, иодистый метил, хлористый бензил, бромистые кротил и пропаргил. Во всех случаях имело место нуклеофильное замещение с образованием соответствующих продуктов с высокими выходами.

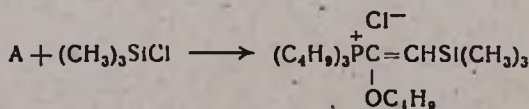


Реакция с бромистым пропаргилом сопровождалась прототропной изомеризацией.

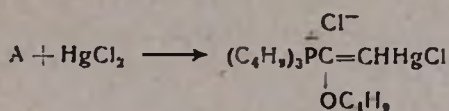


Строение полученных соединений установлено с помощью данных ИК и ЯМР P^{31} спектров.

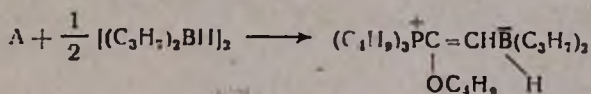
Осуществлены и некоторые реакции полученного аддукта с элементоорганическими электрофилами. Показано, что он гладко реагирует с триметилхлорсиланом в эфирном растворе с образованием ненасыщенного соединения, содержащего одновременно C-P и C-Si связи.



Аналогично протекает реакция с сулемой, приводя к образованию соли (1-бутоксид-2-хлормеркурвинил)фосфония.



Интересные данные получены при изучении взаимодействия аддукта А с тетра-*n*-пропилдибораном. Показано, что реакция с саморазогреванием протекает при комнатной температуре, приводя к образованию нового окрашенного биполярного соединения, сочетающего фосфониевый катион с борониевым анионом.



Строение последнего подтверждено наличием в ИК спектре поглощения при 2320 см^{-1} , характерного для водорода при sp^3 -гибридизованном атоме бора.

Экспериментальная часть

Аддукт А. К 2 г (0,01 моля) трибутилфосфина при постоянном токе аргона прикапывался 1 г (0,01 моля) бутоксиацетилен. При этом наблюдалось саморазогревание реакционной смеси до 105° и окрашивание. После охлаждения до комнатной температуры снят ИК спектр полученного аддукта, в котором имеются интенсивные полосы поглощения в областях 1590 , 1615 и 3030 см^{-1} и полностью отсутствуют полосы поглощения, характерные для ацетиленовой группировки.

Бромистый трибутил(1-бутоксивинил)фосфоний. К 9,3 г (0,046 моля) трибутилфосфина в токе аргона прикапывалось 4,5 г (0,046 моля) бутоксиацетилен; при этом наблюдалось саморазогревание. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры прибавлялось 14 мл абс. эфира, затем 9 мл 40% водного раствора бромистоводородной кислоты. Реакционная смесь разбавлялась водой (1:1), экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт отделялся, остаток экстрагировался хлористым метиленом, сушился над сернокислым магнием. Растворитель отгонялся, остаток тщательно промывался сухим эфиром и сушился в вакууме. Получено 16 г (91,2%) бромистого трибутил-1-бутоксивинилфосфония. Найдено %: С 56,93; Н 9,12; Р 7,72; Вг 21,78. $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{POBr}$. Вычислено %: С 56,69; Н 9,97; Р 8,36; Вг 20,99. По данным ИК спектра, вещество содержит α,β -непредельную группу фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), незамещенную винильную группу (920 , 980 , 3080 см^{-1}) и C—O—C эфирную группировку (1100 — 1230 см^{-1}).

Бромистый трибутил(1-бутокси-1-бутенон-3-ил)фосфоний. Аддукт, полученный из 2 г (0,01 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,01 моля) бутоксиацетилен, разбавлялся 3 мл абс. эфира, к нему прикапывался раствор 1,2 г (0,01 моля) бромистого ацетила в 3 мл абс. эфира. Образовавшийся осадок декантировался, тщательно промывался эфиром и

сушился в вакууме. Получено 4 г (94,6%) бромистого трибутил(1-бутокси-1-пропенил)фосфония. Найдено %: С 58,61; Н 9,32; Р 7,62; Вг 18,20. $C_{20}H_{40}PO_2Br$. Вычислено %: С 58,61; Н 9,82; Р 7,38; Вг 18,90. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), карбонильной группы (1710 см^{-1}) и С—О—С эфирной группировки (1100 — 1230 см^{-1}).

Иодистый трибутил(1-бутокси-1-пропенил)фосфоний. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта, полученного из 2,0 г (0,1 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,01 моля) бутоксиацетилен, и 1,4 г (0,01 моля) иодистого метила получено 3,7 г (79,1%) иодистого трибутил(1-бутокси-1-пропенил)фосфония. Найдено %: Р 7,15. $C_{19}H_{40}POI$. Вычислено %: Р 7,01. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}) и эфирной С—О—С группировки (1100 — 1230 см^{-1}).

Бромистый трибутил(1-бутокси-1,4-гексадиенил)фосфоний. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта, полученного из 2,0 г (0,01 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,01 моля) бутоксиацетилен, и 1,3 г (0,1 моля) 1-бром-2-бутена получено 3,3 г (75,8%) бромистого трибутил(1-бутокси-1,4-гексадиенил)фосфония. Найдено %: Р 6,64; Вг 18,08. $C_{22}H_{44}POBr$. Вычислено %: Р 7,12; Вг 18,39. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), замещенной двойной связи (1655 см^{-1}) и эфирной С—О—С группировки (1100 — 1230 см^{-1}).

Хлористый трибутил(1-бутокси-3-фенил-1-пропенил)фосфоний. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта, полученного из 2,0 г (0,01 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,01 моля) бутоксиацетилен, и 1,3 г (0,01 моля) хлористого бензила получено 3 г (70,4%) хлористого трибутил(1-бутокси-3-фенил-1-пропенил)фосфония. Найдено %: С 70,62; Н 9,91; Р 7,03; Cl 8,58. $C_{25}H_{44}POCl$. Вычислено %: С 70,33; Н 10,31; Р 7,26; Cl 8,32. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), фенильной группы (1590 см^{-1}) и эфирной С—О—С группировки (1100 — 1230 см^{-1}).

Взаимодействие аддукта А с бромистым пропаргилом. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта, полученного из 2,0 г (0,01 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,01 моля) бутоксиацетилен, и 1,2 г (0,01 моля) бромистого пропаргила получено 3,2 г (76,3%) смеси бромистого трибутил(1-бутокси-1-пентен-4-инил)фосфония и бромистого трибутил(1-бутокси-1-пентен-3-инил)фосфония. Найдено %: Р 7,07; Вг 20,16. $C_{21}H_{42}POBr$. Вычислено %: Р 7,39; Вг 19,1. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), моно- и дизамещенных ацетиленовых групп (2115 , 2220 см^{-1}) и эфирной группировки С—О—С (1100 — 1230 см^{-1}).

Хлористый трибутил(1-бутокси-2-триметилсилил)винилфосфоний. К аддукту, полученному из 2,5 г (0,012 моля) трибутилфосфина и 1,2 г (0,012 моля) бутоксиацетилен в 10 мл абс. эфира, по каплям прибавлялось 1,3 г (0,012 моля) триметилхлорсилана в 10 мл абс. эфира. Смесь нагревалась 15 час. при 50°. Образовавшийся осадок декантировался, тщательно промывался абс. эфиром и сушился в вакууме. Получено 4 г (80%) хлористого трибутил(1-бутокси-2-триметилсилил)винилфосфония. Найдено %: С 64,60; Н 11,37. $C_{21}H_{46}POSiCl$. Вычислено %: С 64,20; Н 11,71. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}) и $C-O-C$ эфирной группировки ($1100-1230\text{ см}^{-1}$).

Хлористый трибутил(1-бутокси-2-хлормеркур)винилфосфоний. К аддукту, полученному из 2,8 г (0,0138 моля) трибутилфосфина и 1,35 г (0,0138 моля) бутоксиацетилен в 5 мл метилового спирта, по каплям прибавлялось 3,75 г (0,0138 моля) хлористой ртути (II) в 20 мл абс. метилового спирта; при этом наблюдалось саморазогревание. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры образовавшийся осадок декантировался, тщательно промывался абс. эфиром и сушился в вакууме. Получено 7 г (88,6%) хлористого трибутил(1-бутокси-2-хлормеркур)винилфосфония. Найдено %: С 37,60; Н 6,59; Cl 12,59. $C_{18}H_{38}POHgCl_2$. Вычислено %: С 37,69; Н 6,63; Cl 12,39. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы ($1610, 3120\text{ см}^{-1}$) и $C-O-C$ эфирной группировки ($1100-1230\text{ см}^{-1}$).

Трибутил(1-бутокси-2-дипропилборил)винилфосфобетаин. К аддукту, полученному из 2,3 г (0,011 моля) трибутилфосфина и 1,1 г (0,011 моля) бутоксиацетилен в 5 мл абс. эфира, по каплям прибавлялось 0,54 г (0,0055 моля) тетрапропилдиборана в 3 мл абс. эфира. Смесь нагревалась 25 час. при 50°. Из реакционной колбы в вакууме удалялся эфир, оставшееся вещество нагревалось в вакууме до 40°/1 мм для удаления непрореагировавших реагентов (которых не оказалось). Получено 4,3 г (98%) трибутил(1-бутокси-2-дипропилборил)винилфосфобетаина. Найдено %: С 72,51; Н 13,50. $C_{24}H_{52}POB$. Вычислено %: С 72,36; Н 13,06. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), водорода у sp^3 -гибридизованного атома бора (2320 см^{-1}), $C-O-C$ эфирной группировки ($1100-1230\text{ см}^{-1}$).

ՏՐԻԲՈՒՏԻԼՅԱՆՈՒՄԻՆԻ ԵՎ ԲՈՒՏՕՔՍԻԼՅԵՏԻԼԵՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԻՑ
ՍՏԱՅՎԱՄ ԱՌՈՒԿՏԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԵՆԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Մ. ԹԱՐԴՈՄՅԱՆ, Ա. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ
Լ. Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Տրիբուտիլֆոսֆինի և բուտօքսիացետիլենի փոխազդեցությունից ստացված ադուկտը հրկար ժամանակ էալուն է մնում թթվածնի բացակայության

պայմաններում, Յույց է տրված, որ նա ացետիլբրոմիդի, մեթիլլոդիդի, բեն-
զիլբրոմիդի, կրոտիլբրոմիդի և պրոպարգիլբրոմիդի հետ փոխազդեցության
ժամանակ առաջացնում է նուկլեոֆիլ տեղակալման պրոդուկտներ, ըստ
որում վերջինիս ժամանակ ռեակցիան ուղեկցվում է պրոտոտրոպ իզոմերի-
զացիայով: Ադուկտի փոխազդեցությունից սուլեմայի և տրիմեթիլջլոբսիլա-
նի հետ ստացվում են շհագեցած միացություններ, որոնք միաժամանակ պա-
րունակում են C-P և C-Si կապեր, իսկ փոխազդելով տետրապրոպիլդի-
բորանի հետ առաջացնում է երկրեհո միացություն, որը միաժամանակ
պարունակում է ֆոսֆոնիումային կատիոն և բորոնիումային անիոն:

ABOUT SYNTHESIS AND REACTIONS ADDUCT OF TRIBUTYLPHOSPHINE AND BUTOXYACETYLENE

A. M. TORGOMIAN, A. S. POGOSIAN, M. Zh. OVAKIMIAN
and M. G. INJIKIAN

Under the interaction of tributylphosphine with butoxyacetylene
adduct received which is stable in the absence of oxygen during a long
time. It has been shown, that this adduct with CH_3COBr , CH_3J ,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ and $\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ forms
a products of nucleophilic substitution and in latter case the reaction is
accompanied with prototropic isomerization. The interaction of this adduct
with $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ and HgCl_2 gave unsaturated compounds, containing at
the same time C—P, C—Si or C—P and C—Hg bonds, accordingly, and
he interaction with $\frac{1}{2}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BH}]_2$ -bipolar compounds, containing phos-
phonium kation and boronium anion.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Hoffmann, Chem. Ber., 94, 1331 (1961).
2. H. Hoffmann, H. J. Dichre, Chem. Ber., 98, 363 (1965).
3. R. F. Hudson, R. A. Chopard, Helv. Chim. Acta, 46, 2178 (1963).
4. C. Osuch, J. E. Franz, F. B. Zienty, J. Org. Chem., 29, 5720 (1964).
5. F. Ramirez, O. P. Madan, C. P. Smith, Tetrah. Lett., 1965, 201.
6. J. C. Tebby, M. A. Schaw, P. S. Ward, J. Chem. Soc., 1970, 504.
7. L. Horner, K. Klopfel, Ann. Chem., 591, 69 (1955).
8. Z. Rappoport, S. Gattler, J. Chem. Soc., 1961, 1360.
9. E. Winterfeldt, H. J. Dillinger, Chem. Ber., 99, 1558 (1966).
10. A. W. Johnson, J. C. Tebby, J. Chem. Soc., 1961, 2126.
11. M. A. Schaw, J. C. Tebby, P. S. Ward, D. W. Willans, J. Chem. Soc., 1967, 2442.
12. A. M. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 288 (1979).

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 4,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ И
СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ТЕТРАГИДРОПИРАНА

Р. А. КУРОЯН, Н. С. АРУТЮНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 31 VII 1979

На базе 4-формилтетрагидропиранов синтезированы некоторые аминоксифиры β -оксипропионовых кислот, содержащие в структуре диметиламинометильную группу. Разработаны методы получения ненасыщенных спироциклических кетонов, спиртов, а также иминов тетрагидропиранового ряда.

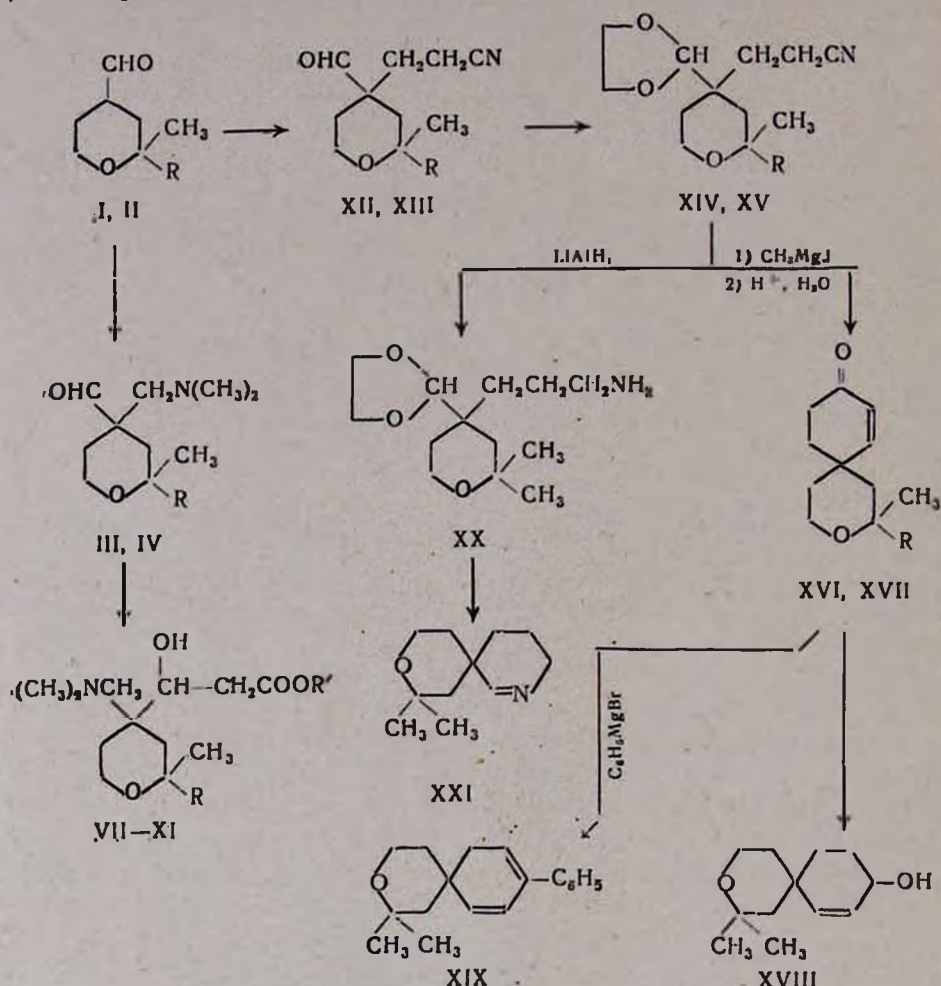
Табл. 1, библи. ссылок 6.

Недавно нами сообщалось о синтезе и биологической активности некоторых аминоксифиры β -оксипропионовых кислот тетрагидропиранового ряда [1]. Интересно было выяснить, как изменяются биологические свойства аналогичных соединений в присутствии диметиламинометильной группы в четвертом положении тетрагидропирана. Для синтеза соединений с вышеуказанной структурой альдегида I, II аминотетилированы (III, IV) по реакции Манниха, затем взаимодействием с карбэтоксиметилцинкбромидом переведены в β -оксифиры V, VI. Известным методом [2] из V, VI получены соответствующие аминоксифиры VII—XI. Строения аминоксифиры III, IV, β -оксифиры V, VI, а также аминоксифиры VII—XI подтверждены ИК и ПМР спектрами.

Учитывая то обстоятельство, что спироциклическим соединениям в последние годы уделяется большое внимание [3], нами разработан также метод получения спироциклических енонов и иминов тетрагидропиранового ряда.

Цианэтилизированием 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана [4] и 2-метил-2-этил-4-формилтетрагидропирана получены XII, XIII. Последние, взаимодействуя с этиленгликолем, превращаются в диоксоланы XIV, XV, которые, в свою очередь, под действием метилмагнийдида и последующей обработкой в кислой среде превращаются в спироеноны XVI, XVII. Гидрированием спироенона XVI натрийборгидридом получен непредельный спирт XVIII, а взаимодействием с фенилмагнийбромидом вместо ожидаемого спирта—дегидратированный продукт XIX. Гидриро-

ванием нитрила XIV литийалюмогидридом получен амин XX, который после обработки в кислой среде и перегонки переходит в спиримин XXI.



Биологические испытания полученных соединений (VII—XI) показали, что введение диметиламинометильной группы не усиливает коронарорасширяющих свойств; соединения не обладают психотропным и анальгезирующим действием.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе UR-20, хроматографический анализ проведен по методу [5].

2,2-Диметил-4-формил-4-диметиламинометилтетрагидропиран (III). Смесь 57 г (0,4 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана [6], 1,3 мл соляной кислоты, 15 г (0,5 моля) параформальдегида, 40,7 г (0,5 моля) гидрохлорида диметиламина и 80 мл этанола перемешивают при 80—85° 5 час. Отгоняют растворитель, нейтрализуют поташом, экстраги-

руют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 68,0 г (85,2%) аминоальдегида III, т. кип. 95—97°/3 мм, n_D^{20} 1,4650, d_4^{20} 0,9650. Найдено %: С 66,40; Н 10,48; N 7,14. $C_{11}H_{21}NO_2$. Вычислено %: С 66,25; Н 10,62; N 7,02. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1730 (C=O).

2-Метил-2-этил-4-формил-4-диметиламинометилтетрагидропиран (IV). Аналогично из 31,2 г (0,2 моля) 2-метил-2-этил-4-формилтетрагидропирана [5], 20,4 г (0,25 моля) гидрохлорида диметиламина, 7,5 г (0,25 моля) параформальдегида, 0,7 мл соляной кислоты и 40 мл этанола получают 30,2 г (72,0%) аминоальдегида IV. Т. кип. 96—98°/2 мм, n_D^{20} 1,4640, d_4^{20} 0,9680. Найдено %: С 68,47; Н 10,94; N 6,47. $C_{12}H_{23}NO_2$. Вычислено %: С 67,56; Н 10,86; N 6,56. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1725 (C=O).

Этиловый эфир β -окси- β -(2,2-диметил-4-диметиламинометил-4-тетрагидропиранил)пропионовой кислоты (V). К цинкорганическому соединению, полученному из 4,9 г (0,075 г-ат) цинковых стружек, 11,7 г (0,07 моля) этилового эфира бромуксусной кислоты, 40 мл абс. бензола и 20 мл эфира, при 45° прикапывают 13,2 г (0,066 моля) аминоальдегида III. Перемешивают 2 часа при той же температуре, охлаждают ледяной водой и разлагают комплекс 15% раствором серной кислоты. Содержимое колбы выливают на лед, нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. Отгоняют эфир, остаток перегоняют в вакууме. Получают 10,7 г (56,6%) β -оксиэфира V, т. кип. 176—179°/5 мм, n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 1,0293. Найдено %: С 62,80; Н 10,24; N 4,78. $C_{15}H_{29}NO_4$. Вычислено %: С 62,68; Н 10,17; N 4,87. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1720 (C=O сложноэфирн.), 3410 (ОН).

Этиловый эфир β -окси- β -(2-метил-2-этил-4-диметиламинометил-4-тетрагидропиранил)пропионовой кислоты (VI). Аналогично из 42,6 г (0,2 моля) аминоальдегида IV, 16,3 г (0,25 г-ат) цинковых стружек, 41,7 г этилбромацетата получают 30,6 г (50,8%) β -оксиэфира VI. Т. кип. 164—167°/2 мм, n_D^{20} 1,4770, d_4^{20} 1,0250. Найдено %: С 63,88; Н 10,46; N 4,51. $C_{16}H_{31}NO_4$. Вычислено %: С 63,75; Н 10,36; N 4,64. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1720 (C=O сложноэфирн.), 3410 (ОН).

γ -Аминопропионовые эфиры β -окси- β -(2,2-диалкил-4-диметиламино-4-тетрагидропиранил)пропионовых кислот (VII—XI). Получают из V, VI по методу [2]. Выходы и некоторые константы приведены в таблице.

2-Метил-2-этил-4-формил-4- β -цианэтилтетрагидропиран (XII). К смеси 10,6 г (0,2 моля) акрилонитрила, 40 мл сухого бензола, 1,3 г порошкообразного едкого кали при перемешивании медленно прикапывают 23,4 г (0,15 моля) альдегида II. Перемешивание продолжают при 60° еще 1,5 часа, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 25,3 г (81,1%) цианоальдегида XII, т. кип. 140—142°/2 мм, n_D^{20} 1,4800. Найдено %: С 68,73; Н 9,19; N 6,81. $C_{12}H_{19}NO_2$. Вычислено %: С 68,86; Н 9,15; N 6,69. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1725 (C=O), 2255 (C $\equiv$ N).

2,2-Диметил-4-формил- β -цианэтилтетрагидропиран (XIII) описан в работе [3].

Амидофиды. VII—XI

Таблица

Соединение	R	R ₁	Выход, %	Т. кип., °C/мм. рт.	n _D ²⁰	ИК спектр, ν, см ⁻¹		C, %		H, %		N, %		Т. пл. гидрохлорида (оксалата), °C
						OH	C=O	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
VII	CH ₃	(CH ₃) ₃ N(CH ₃) ₂	41	177—180/2	1,4710	3450	1725	62,65	62,75	10,46	10,53	8,21	8,13	(81)
VIII	CH ₃	(CH ₃) ₃ N 	46	183—185/1	1,5060	3430	1720	65,48	65,58	10,40	10,46	7,20	7,28	гипр.
IX	CH ₃	(CH ₃) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	71	187—190/2	1,4785	3445	1730	65,54	64,47	10,91	10,82	7,47	7,52	50
X	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₃ N(C ¹ H ₃) ₂	48	202—205/2	1,4910	3420	1730	63,58	63,65	10,80	10,68	7,68	7,81	(54)
XI	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	68	210/2	1,5000	3425	1720	65,16	65,24	10,84	10,95	7,30	7,24	(гипр.)

2,2-Диметил-4-(2'-диоксолил)-4-β-цианэтилтетрагидропиран (XIV). Смесь 25,4 г (0,13 моля) альдегидонитрила XIII, 60 мл сухого толуола, 8,7 г (0,14 моля) этиленгликоля и каталитического количества *p*-толуол-сульфокислоты кипятят с насадкой Дина-Старка 1,5 часа при 110°. Отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают 29,9 г (96,3%) XIV, т. кип. 144—146°/1 мм, n_D^{20} 1,4820. Найдено %: С 65,33; Н 8,93; N 6,97. $C_{13}H_{21}NO_3$. Вычислено %: С 65,24; Н 8,84; N 5,85; ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2255 ($C\equiv N$).

2-Метил-2-этил-4-(2'-диоксолил)-4-β-цианэтилтетрагидропиран (XV). Аналогично из 21,0 г (0,1 моля) XII и 7,5 г (0,12 моля) этиленгликоля получают 23,5 г (92,5%) нитрила XV. Т. кип. 162—164°/2 мм, n_D^{20} 1,4830. Найдено %: С 66,24; Н 8,92; N 5,63. $C_{14}H_{23}NO_3$. Вычислено %: С 66,37; Н 9,15; N 5,52. ν_{C-N} 2255 cm^{-1} .

2,2-Диметил-Δ^{6,7}-3-оксаспиро (5, 5) ундекан-8-он (XVI). К эфирному раствору реактива Гриньяра, полученному из 5,8 г (0,29 г-ат) магния и 34 г (0,24 моля) йодистого метила, при перемешивании добавляют 20,3 г (0,084 моля) диоксолана XIV в 30 мл абс. эфира. Перемешивание продолжают еще 6 час. при 30—35°. Реакционную смесь охлаждают в бане со льдом и прикапывают 18% раствор соляной кислоты до pH 5—6 с такой скоростью, чтобы температура не превышала 20°. Перемешивают еще 3 часа и при охлаждении ледяной водой нейтрализуют раствором поташа, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. Получают 11,6 г (70,4%) спироенона XVI, т. кип. 121°/2 мм, n_D^{20} 1,4800, d_4^{20} 1,0062. Найдено %: С 74,31; Н 9,27. $C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 74,19; Н 9,33. 2,4-ДНФГ, т. пл. 190° (спирт). Найдено %: N 15,60. $C_{13}H_{22}N_4O_5$. Вычислено %: N 15,46. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1710 ($C=O$), 1670 ($C=C$).

2-Метил-2-этил-Δ^{6,7}-3-оксаспиро(5,5)ундекан-8-он (XVII). Аналогично из 6,8 г (0,28 г-ат) магния, 39,8 г (0,28 моля) йодистого метила и 18 г (0,07 моля) диоксолана XV получают 9,8 г (66,2%) спироенона XVII. Т. кип. 163—165°/2 мм, n_D^{20} 1,4860, d_4^{20} 1,0007. Найдено %: С 75,06; Н 9,58. $C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 74,96; Н 9,67. 2,4-ДНФГ, т. пл. 168° (спирт). Найдено %: N 14,33. $C_{19}H_{24}N_4O_5$. Вычислено %: N 14,42; ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1720 ($C=O$), 1670 ($C=C$).

2,2-Диметил-Δ^{6,7}-3-оксаспиро(5,5)ундекан-8-ол (XVIII). К охлажденному в бане со льдом раствору 7,5 г натрийборгидрида в 100 мл диоксана и 15 мл воды по каплям прибавляют раствор 30 г (0,15 моля) спироенона XVI в 40 мл диоксана. Перемешивают 2 часа при 20—25°. После отгонки диоксана обрабатывают раствором поташа, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 19,3 г (63,7%) спироенола XVIII, т. кип. 163—165°/2 мм; n_D^{20} 1,4860. Найдено %: С 73,33; Н 10,37. $C_{12}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 73,42; Н 10,27. ν_{OH} 3420 cm^{-1} .

2-Метил-2-этил-Δ^{6,7}-Δ^{8,9}-8-фенил-3-оксаспиро (5,5)ундекан XIX. К эфирному раствору Гриньяра, полученному из 0,5 г (0,02 г-ат) магния и 3,2 г (0,02 моля) бромбензола, при перемешивании добавляют 4,2 г

(0,02 моля) спироенона XVII в 10 мл эфира. Перемешивают 2 часа при комнатной температуре, охлаждают в бане со льдом и разлагают комплекс 15% раствором серной кислоты, нейтрализуют раствором поташа, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,3 г (66,1%) спироидиена XIX, т. кип. $160^{\circ}/2$ мм; n_D^{20} 1,5670. Найдено %: С 85,20; Н 8,16. $C_{18}H_{24}O$. Вычислено %: С 85,02; Н 9,01. $\nu_{C=C}$ ароматический 1500; 1600 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$ 1610 cm^{-1} .

2,2-Диметил-4-(2'-диоксолил)-4-(γ -аминопропил)тетрагидропиран (XX). К охлажденному в бане со льдом раствору 5,7 г (0,16 моля) алюминогидрида лития в 230 мл сухого эфира по каплям прибавляют раствор 32,3 г (0,135 моля) нитрила XIV в 80 мл эфира. Продолжая охлаждение, через полчаса последовательно прикапывают 5,7 мл воды, 5,7 мл 15% раствора едкого натра и 17 мл воды. Эфирный раствор сливают с осадка, осадок тщательно промывают эфиром и после отгонки эфира перегоняют в вакууме. Получают 22,2 г (67,6%) амина XX, т. кип. $147-150^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,4910. Найдено %: С 64,26; Н 10,26; N 5,63. $C_{13}H_{25}NO_3$. Вычислено %: С 64,16; Н 10,35; N 5,75.

2,2-Диметил- $\Delta^{6,7}$ -3-окса-7-изоспиро(5,5)ундекан (XXI). В реакционную колбу помещают 24,3 г (0,1 моля) амина XX и добавляют около 100 мл 10% раствора соляной кислоты. Нагревают 2 часа при $60-70^{\circ}$, нейтрализуют водным раствором поташа, экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира и перегонки в вакууме получается 14,5 г (80,1%) спироимина XXI. Т. кип. $90-92^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4900, d_4^{20} 0,8910. Найдено %: С 73,00; Н 10,40; N 7,67. $C_{11}H_{19}NO$. Вычислено %: С 72,88; Н 10,56; N 7,72. $\nu_{C=N}$ 1680 cm^{-1} .

ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇ 4,4-ԵՐԿՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԵՎ ՍՊԻՐՈԻԴԻՆԿԼԻԿ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Բ. Հ. ԿՈՒՌՅԱՆ, Ն. Ս. ԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Կենսաբանական հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով 4-ֆորմիլտետրահիդրոպիրանների հիման վրա ստացվել են այնպիսի β -օքսիպրոպիոնաթթուների ամինոէսթերներ, որոնք իրենց կառուցվածքում պարունակում են նաև դիմեթիլամինոմեթիլ խումբ: Վերը նշված ալդեհիդների ցիանէթալացման և հետագա փոխարկումների հիման վրա մշակվել են տետրահիդրոպիրանային շարքի սպիրոցիկլիկ շհագեցած կետոնների, սպիրտների, ինչպես նաև իմինների ստացման մեթոդներ:

SYNTHESIS OF SOME 4,4-DISUBSTITUTED AND SPIROCyclic TETRAHYDROPYRANS COMPOUNDS

R. A. KUROYAN, N. S. ARUTYUNIAN and S. A. VARTANIAN

Several β -hydroxypropionic acid aminoesters containing a dimethylaminoethyl group have been synthesized on the basis of 4-formyl-

tetrahydropyrans with the purpose of investigating their biological properties. Cyanoethylation of the above-mentioned aldehydes and subsequent chemical conversions permitted to elaborate methods for the synthesis of spirocyclic unsaturated ketones, alcohols, and imines of the tetrahydropyran series.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Куроян, Н. С. Арутюнян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 33, 228 (1980).
2. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 24, 225 (1973).
3. А. Кацуо, О. Иосихиро, А. Хидэки, Ц. Иосиаки, пат. Японии, 51—5387, РЖХ 30146 (1977).
4. А. С. Нораян, Р. А. Куроян, Э. С. Саркисян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 292 (1975).
5. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 209 (1975).
6. Р. А. Куроян, Н. С. Арутюнян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 30, 516 (1977).

УДК 547.473.2.07 (088.7)

СИНТЕЗ 2-АЛКИЛ-4-(2'-МЕТИЛ-4'-ЗАМЕЩЕННЫХ-1,3-ДИОКСОЛАНИЛ-2')БУТАНОЛИДОВ И ПЕНТАНОЛИДОВ-4

В. С. АРУТЮНЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

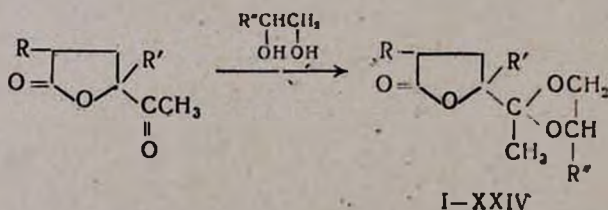
Поступило 24 V 1979

Изучено взаимодействие 2-алкил-4-ацетилбутанолидов-4 и 2-алкил-4-ацетилпентанолидов-4 с этилен-, пропиленгликолями и глицерином в абсолютном бензоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты с одновременным удалением образовавшейся воды. Показано, что при этом образуются 2-алкил-4-(2'-метил-4'-замещенные-1,3-диоксолаин-2') бутанолиды и пентанолиды-4, соответственно.

Табл. 2, библи. ссылок 10.

Диоксоланы представляют особый интерес в органической химии благодаря их специфическим свойствам. Многие из них проявляют сильную биологическую активность. Особое терапевтическое значение имеют диоксолановые производные имидазола [1]. Некоторые производные диоксоланов уменьшают артериальное давление [2, 3], проявляют также инсектицидные и гербицидные свойства [4, 5], применяются в качестве пластификаторов [6, 7].

В целях получения биологически активных соединений в ряду производных лактонов нам представлялось интересным синтезировать 1,3-диоксолановые производные лактонов. С этой целью было исследовано взаимодействие 2-алкил-4-ацетилбутанолидов [8] и пентанолидов-4 [9] с этилен-, пропиленгликолями и глицерином. Реакция проводилась в среде абсолютного бензола в присутствии *n*-толуолсульфокислоты.



I-IV. $R=C_4H_9$, *n*-30- C_4H_9 , C_5H_{11} , *n*-30- C_5H_{11} ; R' , $R''=H$:

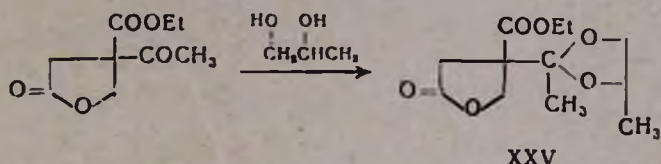
V-IX. $R = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, \text{«}30\text{-}C_5H_{11}\text{»}$; $R' = CH_3, R'' = H$;

X-XVI. $R = C_2H_5, C_3H_7, n\text{-}C_3H_7, C_4H_9, n\text{-}C_4H_9, C_5H_{11}, n\text{-}C_5H_{11}$; $R' = H, R'' = CH_3$;

XVII-XXI. $R = C_2H_5, C_4H_9, \text{ } \mu\text{30-}C_4H_9, C_5H_{11}, \text{ } \mu\text{30-}C_5H_{11}; R', R'' = CH_3;$

XXII—XIV, $R=C_2H_5, C_4H_9, C_5H_{11}$; $R'=CH_3, R''=CH_2OH$.

1,3-Диоксолановое производное получено также из 3-ацетил-3-карбэтоксипентанолида [10] и пропиленгликоля.



В ИК спектрах 1,3-диоксоланиллактонов I—XXI обнаружены полосы поглощения $C=O$ группы в пятичленном лактонном цикле 1772 см^{-1} и в диоксолановых циклах $1040, 1045, 1154, 1190, 1245\text{ см}^{-1}$. Для соединений XXII—XXIV, наряду с указанными, обнаружена также интенсивная полоса поглощения ассоциированной первичной гидроксильной группы ($3200\text{—}3500\text{ см}^{-1}$). Для диоксоланиллактона XXV обнаружено также поглощение $C=O$ сложноэфирной группы 1735 см^{-1} .

Проверены противосудорожное, противовоспалительное, анальгетическое, антиандрогенное, антиэстрогенное, антиминералокортикоидное и нейротропное действия соединений I—XI. Установлено, что соединение VII проявляет анальгетический эффект. Испытаниями антимикробного, противогрибкового и нейротропного действий соединений XII—XXIV установлено, что соединения XII—XVI проявляют умеренное гипотермическое и противосудорожное действия, а XVII—XXI—высокую противосудорожную активность, а также являются ингибитором транспорта электронов в митохондриях печени, а у XXV обнаружен гипотермический эффект.

Экспериментальная часть

Чистота полученных соединений проверена методом ГЖХ на приборе ЛХМ-72, размеры колонок $4 \times 2000\text{ мм}$, твердая фаза хроматон N-AW 5% SE-301. Температура колонки $150\text{—}250^\circ$, газ-носитель—гелий, скорость 50 мл/45 сек .

2-Алкил-4-(2'-метил-4'-замещенные-1,3-диоксоланил-2')бутанолиды (I—XII) и пентанолиды-4 (XII—XXIV). В круглодонную колбу с водоотделителем и обратным холодильником помещают 0,05 моля 2-алкил-4-ацетилбутанолида или пентанолида-4, 0,1 моля этиленгликоля, пропиленгликоля или глицерина, 0,172 г (0,001 моля) *n*-толуолсульфокислоты и 50 мл абс. бензола. Смесь кипятят до прекращения выделения воды. После охлаждения промывают 5% раствором бикарбоната натрия до слабощелочной реакции, водой и высушивают над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 1, 2).

3-Карбэтокси-3-(2',4'-диметил-1,3-диоксоланил-2')бутанолид-4 (XXV). Получен аналогично из 20 г (0,1 моля) 3-карбэтокси-3-ацетилбутанолида-4, 15,2 г (0,2 моля) пропиленгликоля, 0,172 г *n*-толуолсульфокислоты в 80 мл абс. бензола. Выход 19 г (74%). Т. кип. $140\text{—}141^\circ/1\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4640, d_4^{20} 1,1941, M_R 59,76, выч. 59,81. Найдено %: C 55,50; H 7,2. $C_{12}H_{18}O_6$. Вычислено %: C 55,81; H 6,97.

Таблица 1

3-Алкил-4-(2'-метил-1,3-диоксоланил-2')бутанолиды (I—IV)
и пентанолиды-4 (V—IX)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
						C	H	C	H
I	C ₄ H ₉	58	118—120/3	1,4615	1,0806	63,00	8,55	63,15	8,77
II	изо-C ₄ H ₉	54	115—116/3	1,418	1,0802	63,03	8,58	63,15	8,77
III	C ₅ H ₁₁	60	124—125/3	1,4630	1,0627	64,30	8,88	64,46	9,09
IV	изо-C ₅ H ₁₁	62	120—121/3	1,4625	1,0637	64,27	8,90	64,46	9,09
V	C ₂ H ₅	81	103—104/1	1,4610	1,1025	62,00	8,70	61,68	8,90
VI	C ₃ H ₇	75	107—108/1	1,4600	1,0766	62,95	8,50	63,15	8,77
VII	C ₄ H ₉	78	112—113/1	1,4595	1,0594	64,20	8,90	64,46	9,09
VIII	C ₅ H ₁₁	74	127—129/3	1,4593	1,0429	65,50	9,20	65,62	9,37
IX	изо-C ₅ H ₁₁	77	123/3	1,4595	1,0429	65,30	9,25	65,62	9,37

Таблица 2

2-Алкил-4-(2',4'-диметил-1,3-диоксоланил-2')бутанолиды (X—XVI)
и пентанолиды-4 (XVII—XXI)

2-Алкил-4-(2'-метил-4'-оксиметил-1,3-диоксоланил-2')пентанолиды-4 (XXII—XXIV)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
						C	H	C	H
X	C ₂ H ₅	93	122—123/3	1,4565	1,0932	61,40	9,00	61,70	8,90
XI	C ₃ H ₇	90	128—129/3	1,4570	1,0715	62,95	8,50	63,15	8,77
XII	изо-C ₃ H ₇	88	123—124/3	1,4575	1,0734	63,00	8,58	63,15	8,77
XIII	C ₄ H ₉	84	130—131/2	1,4580	1,0565	64,20	8,90	64,46	9,09
XIV	изо-C ₄ H ₉	85	123—124/1	1,4585	1,0558	64,30	8,85	64,46	9,09
XV	C ₅ H ₁₁	86	132—134/1	1,4590	1,0400	65,50	9,80	65,62	9,37
XVI	изо-C ₅ H ₁₁	89	131—132/2	1,4590	1,0406	65,43	9,20	65,62	9,37
XVII	C ₂ H ₅	79	111—112/2	1,4545	1,0655	63,00	8,55	63,15	8,77
XVIII	C ₄ H ₉	81	115—117/1	1,4550	1,0339	65,48	9,20	65,62	9,37
XIX	изо-C ₄ H ₉	80	114—115/1	1,4555	1,0358	65,44	9,16	65,62	9,37
XX	C ₅ H ₁₁	84	121—122/1	1,4565	1,0227	66,51	9,47	66,66	9,60
XXI	изо-C ₅ H ₁₁	82	118—120/1	1,4560	1,0179	66,40	9,50	66,66	9,60
XXII	C ₃ H ₅	42	140—141/1	1,4710	1,1483	59,50	8,00	59,01	8,10
XXIII	C ₄ H ₉	46	143—144/1	1,4730	1,1106	61,50	8,60	61,76	8,82
XXIV	C ₅ H ₁₁	49	148—149/1	1,4740	1,0955	62,80	8,90	62,93	9,09

2-ԱԿԻԼ-4(2'-ՄԵԹԻԼ-4'-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱՄ-1,-3-ԴԻՕՔՍՈԼԱՆԻԼ-2')
 ԲՈՒՏԱՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ԵՎ 4-ՊԵՆՏԱՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Մ. Գ. ՀԱԼԻՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2-ալկիլ-4-ացետիլբուտանոլիդների և 2-ալկիլ-4-ացետիլ-4-պենտանոլիդների փոխազդեցությունը էթիլեն, պրոպիլենգլիկոլների և գլիցերինի հետ պ-տոլուոլսուլֆոթթվի ներկայությամբ բենզոլի միջավայրում: Ցույց է տրված, որ արդյունքում ստացվում են 2-ալկիլ-4-(2'-մեթիլ-4'-տեղակալված-1,3-դիօքսոլանիլ-2')-4-բուտանոլիդներ և պենտանոլիդներ:

SYNTHESIS OF 2-ALKYL-4-(2'-METHYL-4'-SUBSTITUTED-1,3-DIOXOLANYL-2')BUTANOLIDES AND 4-PENTANOLIDES

V. S. ARUTYUNIAN, M. G. ZALINIAN and M. T. DANGIAN

The interaction of 2-alkyl-4-acetylbutanolides and 2-alkyl-4-acetyl-4-pentanolides with ethylene and propylene glycols and glycerol has been investigated in the presence of *p*-toluenesulphonic acid in benzene. It has been shown that as a result of this the title compounds have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ам. пат. № 3936470, Изобрет. за рубежом № 10, 1976, вып. 24, стр. 80.
2. J. P. Fourneau, Chantalau, Bull. soc. chim. Fr., 1945, 845.
3. Гетероциклические соединения, ИЛ, М., т. 5, 1961, стр. 24.
4. Англ. пат. № 1017979 (1966), [РЖХим 7Н542 п (1967)].
5. А. Н. Мирскова, Л. С. Атавин, Т. С. Проскурин, Хим. гетер. соед., 1972, 601.
6. Авт. свид. СССР № 506605 (1977), [РЖХим 18Т142п (1977)].
7. Ам. пат. № 524518 (1972), Открытия, изобретения, промыш. образцы, товарные знаки, № 28, 1976, стр. 181.
8. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, Научн. тр. ЕГУ, 44, 25 (1954); 53, 16 (1956); 60, 9 (1957).
9. М. Г. Залинян, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, ЖОрх, 6, 1778 (1970).
10. В. Б. Писков, ЖОХ, 30, 1390 (1960).

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КЕТОЭФИРОВ ИЗОПРОПИЛАТОМ АЛЮМИНИЯ. СИНТЕЗ δ -ЛАКТОНОВ

О. А. САРКИСЯН, В. С. АРУТЮНЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН

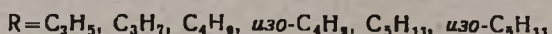
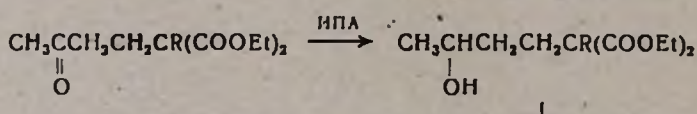
Ереванский государственный университет

Поступило 24 V 1979

Изучено восстановление 5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентанов-2 изопропилатом алюминия. Получены 5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентано-2-лы (I), циклизация которых приводит к 2-алкил-2-карбэтоксигексанолидам-5 (II). Осуществлен щелочной и кислотный гидролиз II, приведший к известным 2-алкилгексанолидам-5.

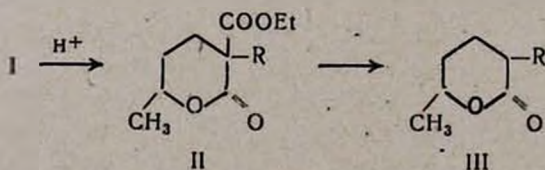
Табл. 2, библиограф. ссылки 1.

Ранее [1] нами были описаны восстановление эфиров 2-замещенных 5-оксгексановых кислот и циклизация полученных продуктов в 2-замещенные гексанолиды-5. В настоящем сообщении приводятся данные по восстановлению 5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентанов-2 в 5-алкил-5,5-ди-карбэтоксипентано-2-лы изопропилатом алюминия (ИПА) в изопропиловом спирте.



Показано, что вместо чистого I М раствора изопропилата алюминия успешно можно применять неперегнанный изопропилат.

Циклизация I в присутствии каталитических количеств фосфорной кислоты приводит к 2-алкил-2-карбэтоксигексанолидам-5 с хорошими выходами. Последние щелочным и кислотным гидролизом переведены в алкилгексанолиды-5.



В ИК спектрах соединений II обнаружены интенсивные полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ группы шестичленного лактонного кольца (1735 см^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ сложноэфирной (1725 см^{-1}) и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ групп ($1240, 1250 \text{ см}^{-1}$).

Экспериментальная часть

5-Алкил-5,5-дикарбэтоксипентанолы-2 (I). А. Смесь 0,075 моля 5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентанона-2, 75 мл 1 М раствора ИПА в изопропиловом спирте и 60 мл абс. изопропилового спирта нагревают на водяной бане в колбе с елочным дефлегматором длиной 25—35 см, соединенным с нисходящим холодильником, в условиях медленной перегонки образовавшегося ацетона. После того, как проба дистиллята перестает давать положительную реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином на ацетон, усилив нагревание, отгоняют изопропиловый спирт. После охлаждения остаток разлагают рассчитанным количеством 8% серной кислоты, выделившийся маслянистый слей отделяют, а водный высаливают и несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают раствором соды, водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица 1

5-Алкил-5,5-дикарбэтоксипентанолы-2 (I)

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
					С	Н	С	Н
C ₁ H ₅	81	127—128/2	1,4485	1,0423	59,80	9,10	60,00	9,23
C ₃ H ₇	78	132—134/2	1,4490	1,0280	61,15	9,25	61,31	9,48
C ₄ H ₉	75	141/3	1,4500	1,0153	62,40	9,40	62,50	9,70
изо-C ₄ H ₉	76	138/3	1,4510	1,0190	62,35	9,60	62,50	9,70
C ₅ H ₁₁	78	144—145/3	1,4525	1,0092	71,40	9,80	71,52	9,93
изо-C ₅ H ₁₁	76	140—142/3	1,4540	1,0080	71,36	9,75	71,52	9,93

Б. Смесь 1,35 г (0,05 г-ат) мелко нарезанной очищенной алюминиевой стружки, 70 мл абс. изопропилового спирта, 2 мл сухого четыреххлористого углерода и каталитических количеств хлорной ртути кипятят с обратным холодильником до полного растворения алюминия. После охлаждения добавляют 0,05 моля 5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентанона-2, растворенного в 30 мл изопропилового спирта. Дальнейший ход опыта аналогичен варианту А. Выход продукта 70—75%.

2-Алкил-2-карбэтоксигексанолиды-5 (II). 0,2 моля I и 0,1—0,2 мл фосфорной кислоты в течение 15—20 мин. при остаточном давлении 40—50 мм рт. ст. нагревают при 110—130° в колбе Клайзена. Усилив нагревание, перегоняют в вакууме (табл. 2).

2-Бутилгексанолид-5 (III). Смесь 2,6 г (0,065 моля) едкого натра, растворенного в 40 мл воды, и 7,8 г (0,032 моля) 2-бутил-2-карбэтоксигексанолида-5 перемешивают при комнатной температуре 2—3 часа, затем нагревают 1—2 часа при 80°. Раствор при охлаждении подкисляют соляной кислотой и экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки соединяют,

промывают водой и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток декарбоксилируют под низким давлением (40—60 мм рт. ст.) и вещество перегоняют в вакууме при 99—100°/2 мм. Выход 3,8 г (74,5%), n_D^{20} 1,4510. Т. кип. 106—108°/3 мм, n_D^{20} 1,4520 [1].

Таблица 2

2-Алкил-2-карбэтоксигексанолиды-5 (II)

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
					C	H	C	H
C ₂ H ₅	86	126—128/2	1,4490	1,0648	61,50	8,30	61,68	8,41
C ₃ H ₇	90	126—127/1	1,4500	1,0455	63,00	8,55	63,15	8,77
C ₄ H ₉	96	130—132/1	1,4515	1,0311	64,30	8,90	64,46	9,09
изо-C ₄ H ₉	92	131—132/2	1,4505	1,0300	64,35	8,92	64,46	9,09
C ₅ H ₁₁	95	137—138/2	1,4530	1,0205	65,48	9,20	65,62	9,37
изо-C ₅ H ₁₁	94	133—134/2	1,4525	1,0202	65,45	9,25	65,62	9,37

2-Изоамилгексанолид-5 (III). Смесь 25,6 г (0,1 моля) 2-изоамил-2-карбэтоксигексанолида-5 и 200 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты кипятят 15—18 час. После охлаждения экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. Отгоняют эфир, остаток декарбоксилируют под низким давлением (30—40 мм рт. ст.) и вещество перегоняют в вакууме при 106—107°/2 мм, n_D^{20} 1,4520. Выход 14,7 г (80%) [1].

ԿԵՏՈՒՍԹԵՐՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ԱԼՅՈՒՄԻՆՈՒՄԻ ԻԶՊՐՈՊՈՒԼԱՏՈՎ: Ճ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Օ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Մ. Գ. ԶԱԼԻՆԻԱՆ
և Մ. Տ. ԴԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է 5-ալկիլ-5,5-դիկարբէթօքսի-2-պենտանոնների վերականգնումը ալյումինիումի իզոպրոպիլատով: Արդյունքում ստացված են 5-ալկիլ-5,5-դիկարբէթօքսի-2-պենտանոններ, որոնց ցիկլիզացիան հանգեցնում է 2-ալկիլ-2-կարբէթօքսի-5-հեքսանոլիդների առաջացմանը: Իրականացված է վերջիններիս հիմնախին և թթվային հիդրոլիզը. հայտնի 2-ալկիլ-5-հեքսանոլիդների ստացումով:

REDUCTION OF KETOESTERS WITH ALUMINUM ISOPROPOXIDE AND SYNTHESIS OF δ -LACTONES

O. A. SARKISSIAN, V. S. ARUTYUNIAN, M. G. ZALINIAN
and M. T. DANGIAN

The reduction of 5-alkyl-5,5-dicarbethoxy-2-pentanones with aluminum isopropoxides has been studied. The resulted 5-alkyl-5,5-dicarb-

ethoxy-2-pentanol were then cyclised into 2-alkyl-2-carbethoxy-5-hexanolides.

The basic and acidic hydrolysis of the latter has been realized leading to the formation of 2-alkyl-5-hexanolides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Саркисян, А. Н. Степанян, В. С. Арутюнян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 5, 1648 (1968).

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СУКЦИНО-, АДИПО- И АЗЕЛАИНОНИТРИЛОВ С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Э. А. БАДОЯН и Р. А. АРАКЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XI 1978

Исследована сополимеризация эпихлоргидрина с динитрилами янтарной, адипиновой и азелаиновой кислот под действием хлорной сурьмы и хлорного олова в массе при 0 и 35° и получены соответствующие сополимеры. Определены константы сополимеризации r_1 и S этих мономеров. Найдено, что динитрилы (кроме адипонитрила) по их активности мало отличаются от монопнитрилов. В случае адипонитрила значение константы S выше, чем у монопнитрилов.

Рис. 2, табл. 3, библи. ссылок 11.

Исследованы полимеризация [1—6] и сополимеризация [2] динитрилов. Однако из полученных данных следует, что им сопутствуют побочные реакции, поэтому невозможно определить их относительные реакционные опособности. Между тем исследование сополимеризации этих динитрилов с другими мономерами не только позволяет определить их относительные реакционноспособности, но и получить новые полимеры, содержащие функциональные группы. Исследована сополимеризация динитрилов янтарной (ЯН), адипиновой (АДП) и азелаиновой (АЗ) кислот с эпихлоргидрином (ЭХГ) под действием хлорной сурьмы и хлорного олова при 0, 25 и 35° (табл. 1).

Таблица 1

Сополимеризация ЯН, АДП и АЗ с ЭХГ при 25°

Нитрил	Мольные доли нитрила в исходной смеси	Катализатор	Продолжительность реакции, сутки	% превращения	% N в сополимере	Мольные доли нитрила в сополимере
ЯН	0,20	хлорная сурьма	12	33,0	2,02	0,06
АДП	0,20	" "	12	27,0	2,00	0,07
АЗ	0,18	" "	12	34,8	—	—
ЯН	0,18	хлорное олово	10	45,0	1,70	0,05
АДП	0,20	" "	10	24,2	1,04	0,04
АЗ	0,18	" "	10	47,0	3,24	0,12

Скорость реакции с адипонитрилом меньше, чем с другими нитрилами (табл. 1). ИК спектроскопическое исследование полученных сополимеров показало, что при данных условиях динитрилы реагируют в основном за счет одной нитрильной группы с образованием $C=N$ связей, полоса поглощения которой находится в области 1640 см^{-1} .

В сополимерах обнаружены также поглощения $=C-O$ при $1250-1260\text{ см}^{-1}$ (поглощение сополимеров моонитрилов с эпоксидами [7]), $C\equiv N$ при 2249 см^{-1} . В спектрах отсутствует поглощение сопряженных двойных $C=N-C=N$ связей.

Исследована зависимость состава сополимера от концентрации исходных компонентов (рис. 1).

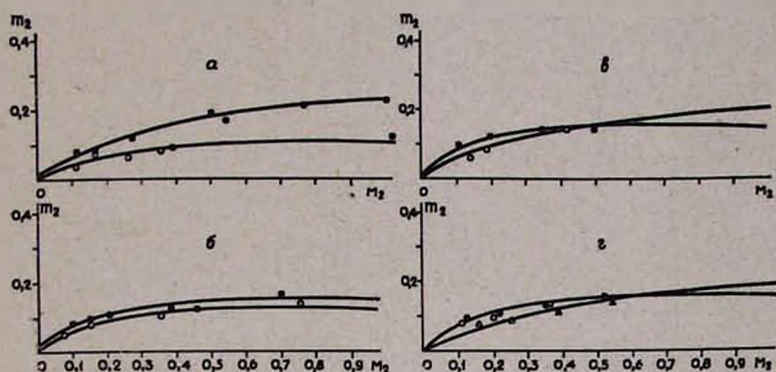


Рис. 1. Зависимость состава сополимера (m_2) от состава исходной смеси M_2 (мольные доли) при сополимеризации нитрилов (M_2) с ЭХГ в массе под действием 2 мол. % катализатора. ● — $SbCl_5$, ○ — $SnCl_4$, адипонитрил 0° (а), 35° (б) азелаонитрил 0° (в), 35° (г) ЯН при 0° под действием хлорной сурьмы Δ (з).

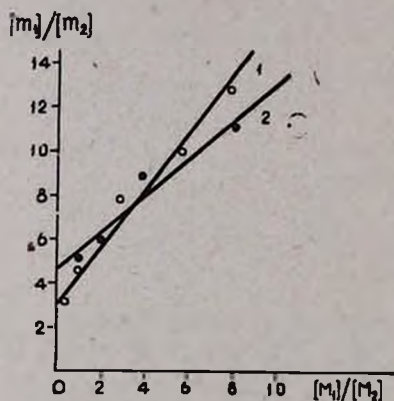
Так как при сополимеризации моонитрилы и динитрилы реагируют с эпоксидами в основном за счет одной нитрильной группы, то можно принять, что механизмы реакции роста цепи при сополимеризации динитрилов и моонитрилов аналогичны [8].

Используя выведенное в [8] уравнение и данные сополимеризации при малых процентах превращения, графическим методом определены константы сополимеризации (табл. 2, рис. 2). Нами определены два ряда констант C и r_1 , принимая M_2 равной концентрации нитрила или нитрильных групп. Такой подход правомочен в том случае, если нитрильные группы участвуют в качестве отдельных кинетических единиц и их активности равны. Очевидно, концентрация нитрильных ($C\equiv N$) групп в 2 раза больше концентрации нитрилов. Следовательно, константа C мало зависит от того, рассчитана ли она по концентрации $C\equiv N$ групп или по концентрации нитрилов. Зависимость величины константы r_1 от способа расчета проявляется резко. При расчете константы C и r_1 по концентрации $C\equiv N$ групп они больше, чем при расчете по концентрации нитрилов.

Константы сополимеризации нитрилов с ЭХГ в массе

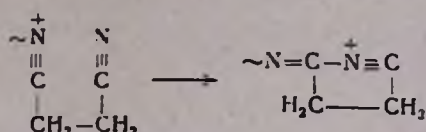
Нитрил	Катализатор	Температура, °С	C		r	
			по концентрации нитрила	по концентрации C≡N групп	по концентрации нитрила	по концентрации C≡N групп
АДП	SbCl ₅	35	4,7	4,8	0,10	0,19
"	"	0	2,1	2,2	0,44	0,81
"	SnCl ₄	35	6,9	7,3	0,07	0,11
"	"	0	6,8	7,4	0,24	0,42
АЗ	SbCl ₅	35	3,8	4,0	0,17	0,34
"	"	0	3,6	3,8	0,15	0,27
"	SnCl ₄	35	3,8	4,2	0,23	0,31
"	"	0	2,4	2,7	0,64	1,17
ЯН	"	0	3,0	3,4	0,34	0,75
ПН* [9]	SnCl ₄	35	1,5	—	0,23	—
" [9]	"	0	2,1	—	0,29	—
"	SbCl ₅	35	1,7	—	0,04	—
КН** [9]	"	35	1,6	—	0,18	—
" [9]	SnCl ₄	35	1,8	—	0,06	—

* ПН — проионитрил, ** КН — капроинитрил

Рис. 2. Зависимость отношений концентраций мономерных единиц в сополимере от отношений концентраций мономеров в исходной смеси $[M_1]/[M_2]$ при сополимеризации ЭХГ с АдН при 0° (●) и с АзН при 35° (○) в массе под действием хлорной сурьмы.

Нам кажется, что целесообразно рассчитывать константы по концентрации нитрильных групп, т. к. они, вероятно, функционируют независимо друг от друга. Из данных табл. 2 следует, что значения константы C у динитрилов больше, чем у мононитрилов, а константы r_1 очень близки. В случае АДП наблюдается самое большое различие констант C , по-видимому, потому, что циангруппа, находясь вблизи нитрильного активного центра, препятствует присоединению эпоксида с этим активным центром. Вопреки нашим ожиданиям, ЯН ничем не отличается от

других нитрилов. В данном случае отличие следовало бы ожидать по-
тому, что возможна реакция циклизации по уравнению



Так как предэкспоненциальный множитель сильно благоприятствует этой реакции, то только большое значение энергии активации могло бы препятствовать протеканию этой реакции в массе. Определены также характеристические вязкости некоторых сополимеров (табл. 3). Из данных таблицы следует, что молекулярные веса низкие и не зависят от состава сополимера.

Таблица 3

Характеристические вязкости сополимеров АДП и АЗ с ЭХГ,
полученные при 0°

Нитрил	Мольные доли нитрилов в смеси мономеров	Катализатор	% превращения	Мольные доли нитрила в сополимере	$[\eta]$ при 25° в ацетоне, дл/г
АДП	0,17	SbCl ₅	9,41	0,09	0,016
"	0,15	SnCl ₄	6,14	0,07	0,013
"	0,35	"	9,04	0,08	0,035
АЗ	0,11	SbCl ₅	7,34	0,10	0,016
"	0,36	"	3,27	0,15	0,011
"	0,15	SnCl ₄	0,81	0,06	0,010

Экспериментальная часть

Рассматриваемые динитрилы получены по методике [11].

Динитрил янтарной кислоты перекристаллизован из изоамилового спирта, затем из смеси бензола с изоамиловым спиртом. Высушен в вакуум-эксикаторе на водяной бане над фосфорным ангидридом. Т. пл. 52—53°. По лит. данным, 53—54° [12].

Динитрил адипиновой кислоты очищен экстракцией изоамиловым спиртом [10], высушен над безводным сульфатом кальция и подвергнут фракционной перегонке. Т. кип. 102°/1 мм, n_D^{20} 1,4399. По лит. данным, 1,4390 [10].

Динитрил азелаиновой кислоты высушен над сульфатом кальция и фракционирован. Т. кип. 138°/2 мм, n_D^{20} 1,4442. Очистка ЭХГ и катализаторов проведена по [8, 9]. Чистота полученных динитрилов контролировалась методом ГЖХ, неподвижная фаза ПЭГ 5%, SE-301 5%, газ-носитель—гелий.

Сополимеризация проведена описанным способом [8, 9]. Во время обработки содержимого ампул сперва в качестве растворителя использован бензол. После удаления катализатора, растворителя и ЭХГ в вакууме остаток растворялся в ацетоне и переосаждался смесью метанол-вода, в случае АДП (1:2,5) и АЗ (2:1,5). Сополимеры ЯН очищены следующим образом: к содержимому ампулы добавлен раствор КОН в спирте, сополимеры осаждены водой, переосаждены 2—3 раза водой из ацетонового раствора, высушены в вакууме до постоянного веса. Содержание нитрила в сополимере определялось по содержанию азота.

ՍՈՒԿՑԻՆԱ-, ԱԴԻՊԱ- ԵՎ ԱԶԵԼԱԻՆՈՆԻՏՐՈՒՆԵՐԻ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԷՊԻԿԼՈՐՀԻԴՐՈՆԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐԻԱՆ, Է. Ա. ԲԱԴՅԱՆ և Ռ. Ա. ԱՐԱԷԼԻԱՆ

Ուսումնասիրված է էպիքլորհիդրինի սոպոլիմերումը՝ սաթա-, ադիպո- և ազելաինոթթուների դինիտրիլների հետ անտիմոնի պենտաքլորիդի և անագի տետրաքլորիդի ազդեցությամբ զանգվածում 0 և 35°-ում, Ուրշված են ստացված մոնոմերների համապոլիմերման r_1 և C հաստատունները: Գտնված է, որ դինիտրիլները, բացառությամբ ադիպոնիտրիլի, իրենց ակտիվությամբ քիչ են տարբերվում մոնոնիտրիլներից: Ադիպոնիտրիլի դեպքում, համեմատած մոնոնիտրիլի հետ, հաստատունի արժեքը բարձր է:

COPOLYMERIZATION OF EPICHLOROHYDRIN WITH THE NITRILES OF ADIPIC, AZELAIC AND SUCCINIC ACIDS

A. A. DURGARIAN, E. A. BADOYAN and R. H. ARAKELIAN

The cationic copolymerization of epichlorohydrin with the nitriles of adipic, azelaic, and succinic acids under the action of antimonie chloride and stannic chloride at 0° and 35° has been investigated and the corresponding copolymers obtained. The copolymerization constants r , and c of the obtained monomers have been determined and it was found that the dinitriles, except adiponitrile, differ but little in their activity from the mononitriles.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Н. Зильберман, К. Л. Геллер, М. Е. Сергеева, ВМС, Б10, 44 (1968).
2. R. Liepins, D. Campbell, C. Walker, J. Polym. Sci., 61A-1, 3059 (1968).
3. R. Liepins, Makromol. Chem., 119, 36 (1968).
4. J. H. Osugi, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 92, 601 (1971); РЖХ, 5с, 214 (1972).

5. K. Hara, Rev. Phys. Chem. Japan, 40, 73 (1970); РЖХ, 7с, 233 (1972).
6. D. Wohrle, Angew. Chem., 83, 940 (1971).
7. А. А. Дургарян, Р. А. Куроян, А. З. Алоян, Р. А. Аракелян, Р. М. Бегинян, Арм. хим. ж., 21, 925 (1968).
8. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. Г. Алавердяк, Арм. хим. ж., 26, 681 (1973).
9. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, А. Г. Нерсисян, Р. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 28, 527 (1975).
10. A. Wegerich, W. Arnech, A. Wittmer, E. Himmelhan, C. A., 73, 1493 (1970).
11. Синт. орг. преп., ИЛ, сб. 4, 1953, стр. 364.
12. Реакции и методы исследований орг. соедин., кн. 2, Госхимиздат, 1952, стр. 106.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ЦИАНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И γ,γ -ДИЦИАНПИМЕЛОНИТРИЛА С ЭПИХЛОРИДРИНОМ И ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ

А. А. ДՅՐԳԱՐՅԱՆ, Р. А. АРАКЕЛЯՆ и Э. А. БАДОՅԱՆ

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XI 1978

Исследована сополимеризация этилового эфира циануксусной кислоты с эпихлоргидрином под действием хлорного олова, хлорной сурьмы и с тетрагидрофураном под действием эфирата фтористого бора и хлорной сурьмы, а также γ,γ -дицианпимелонитрила с эпихлоргидрином под действием хлорного олова. Определены константы сополимеризации S и r_1 . По своей активности этиловый эфир циануксусной кислоты мало отличается от интервалов моно- и дикарбоновых кислот. γ,γ -Дицианпимелонитрил, если учесть наличие в молекуле четырех нитрильных групп, менее активен.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылки 11.

До сих пор были исследованы полимеризация [1—3] и сополимеризация [4—5] нитрилов моно- и дикарбоновых кислот и установлены некоторые их закономерности. В литературе отсутствуют данные по сополимеризации полинитрилов и нитрилов, содержащих сложноэфирные группы.

Нами исследована сополимеризация этилового эфира циануксусной кислоты с ЭХГ и ТГФ под действием хлорного олова и хлорной сурьмы, а также γ,γ -дицианпимелонитрила с ЭХГ под действием хлорного олова. Из данных спектроскопического исследования и химического анализа следует, что, действительно, протекает реакция сополимеризации.

Ввиду того, что в условиях сополимеризации циануксусный эфир и γ,γ -дицианпимелонитрил не полимеризуются, получение смеси гомополимеров исключается. Получение истинного сополимера подтверждается также зависимостью его состава от состава исходной смеси (рис. 1, 2). Согласно ИК спектрам сополимеров циануксусного эфира, он реагирует в основном за счет нитрильной группы, в спектрах отсутствует поглощение $C\equiv N$ группы в области $2200\text{—}2300\text{ см}^{-1}$ и имеется поглощение $C=N$ связи при $1600\text{—}1670\text{ см}^{-1}$ и сложноэфирной $C=O$ при $1750\text{—}1770\text{ см}^{-1}$. γ,γ -Дицианпимелонитрил сополимеризуется, вероятно, за счет одной из нитрильных групп (поглощение $C=N$ связи при $1640\text{—}1660\text{ см}^{-1}$ и $C\equiv N$ связи при 2250 см^{-1}). По данным характеристических

вязкостей сополимеров (табл. 1), молекулярные массы сополимеров с ЭХГ низкие, а с ТГФ относительно высокие.

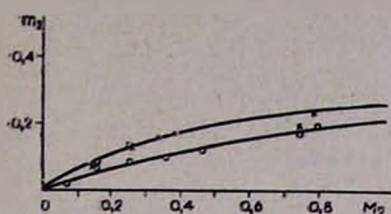


Рис. 1. Зависимость мольной доли мономера M_2 в сополимере (m_2) от его мольной доли в смеси мономеров (M_2) при сополимеризации с ЭХГ (M_1) в массе под действием 2 мол. % катализатора: 1 — циануксусный эфир, кат. $SbCl_5$ при 0° , 2 — циануксусный эфир, кат. $SnCl_4$ при 0° , 3 — γ,γ -дицианпимелонитрил, кат. $SnCl_4$ при 35° .

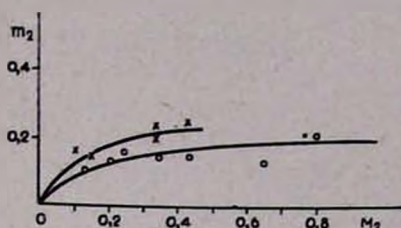


Рис. 2. Зависимость мольной доли циануксусного эфира в сополимере (m_2) от его мольной доли в смеси мономеров (M_2) при сополимеризации с ТГФ (M_1) в массе, под действием 2 мол. % катализатора: 1 — ЭФБ, 2 — $SbCl_5$.

Характеристические вязкости сополимеров

Таблица 1

Мономеры			Катализатор	Температура реакции, $^\circ C$	Продолжительность реакции, час	% превращения	% N в сополимере	Мольная доля нитрила в сополимере	$[\eta]$ при 25° в бензоле, dl/g
M_2	мольная доля M_2	M_1							
ЦУЭ*	0,24	ЭХГ	$SnCl_4$	0	36	69,0	1,41 1,47	0,08	0,034
.	0,13	ТГФ	$SbCl_5$	0	1,5	1,3	1,75	0,1	0,42
.	0,15	.	ЭФБ	0	—	—	2,5	0,15	0,38
.	0,33	.	.	0	—	—	3,25	0,20	0,79
ДЦПН**	0,06	ЭХГ	$SnCl_4$	35	31	14,5	1,85 2,23	0,021	0,015

* ЦУЭ — циануксусный эфир.

** ДЦПН — γ,γ -дицианпимелонитрил.

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси (рис 1, 2) показывает, что эти закономерности аналогичны закономерностям сополимеризации моно- и динитрилов. Следовательно, можно заключить, что механизм сополимеризации исследованных мономеров аналогичен механизму сополимеризации моно- и динитрилов [11]. С использованием выведенного уравнения [11] графически определены константы сополимеризации (табл. 2).

Из оравнения констант сополимеризации следует, что, как и в случае мононитрилов, циануксусный эфир и γ,γ -дицианпимелонитрил более ак-

тивны, чем ЭХГ и ТГФ в реакциях с активным центром последних, но не присоединяются к собственному активному центру ($r_2=0$). Кроме реакции роста цепи, протекает реакция замещения—значения констант сополимеризации зависят от катализатора.

Таблица 2

Константы сополимеризации

Мономер M_1	Мономер M_2	Катализатор	Темпера- тура °C	C	r_1
ТГФ	ЦУЭ*	ЭФБ	0	1,8	0,14
"	"	$SbCl_5$	0	2,6	0,22
ЭХГ	"	"	0	1,8	0,52
"	"	$SnCl_4$	0	2,8	0,72
"	ДЦПН**	"	35	1,5	0,60

* ЦУЭ — циануксусный эфир.

** ДЦПН — γ -дицианпимелонитрил.

Экспериментальная часть

γ -Дицианпимелонитрил синтезирован по [7], перекристаллизован из ацетона, высушен над фосфорным ангидридом в вакуум-эксикаторе, т. пл. 87—88°.

Этиловый эфир циануксусной кислоты высушен над сульфатом кальция, подвергнут фракционной перегонке. Использована свежеперегнанная фракция (т. кип. 84°/3 мм), проверена на чистоту ГЖХ (хроматограф ЛХМ-7а, неподвижная фаза ПЕГ 5%, SE-30 15%, газ-носитель—гелий). Для полной сушки ТГФ перегнан над сплавом натрия с калием [9]. $SbCl_5$ и $SnCl_4$ прокипячены с фосфорным ангидридом и перегнаны в вакууме. Сополимеризация и очистка полученных сополимеров проведены по [10]. Сополимеры этилового эфира циануксусной кислоты с ЭХГ и ТГФ получены под действием $SbCl_5$ и $SnCl_4$, растворены в бензоле, катализаторы удалены добавлением эквивалентного количества спиртового раствора едкого кали относительно катализатора. Летучие соединения из фильтрата удалены в вакууме, остатки растворены в ацетоне или спирте и осаждены водным спиртом (2,5:1). Сополимеры растворены в бензоле и осаждены петролейным эфиром.

Сополимеры этилового эфира циануксусной кислоты с ТГФ под воздействием эфирата трехфтористого бора растворены в этаноле, после добавления эквимольного количества аммиака для разложения катализатора осаждены водным спиртом (2,5:1). Сополимеры γ -дицианпимелонитрила с ЭХГ растворены в ацетоне и осаждены водным спиртом (1:1). Все полученные сополимеры высушены при 50°/7 мм до постоянного веса. Количество нитрила в сополимере определено по содержанию азота.

ՅՈՒԱՆՔԱՑԱԽԱԹԹՎԻ ԷԹԻԼԷՍԹԵՐԻ ԵՎ γ,γ -ԴԻՅԻԱՆՊԻՄԵԼՈՆԻՏՐԻԼԻ
ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԷՊԻԿԼՈՐՀԻԴՐԻՆԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՖԱՆԻ ՀԵՏ

Ա. Չ. ԴՈՒՐԴԱՐՅԱՆ, Բ. Չ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Է. Ա. ԲԱԴՈՅԱՆ

Հետազոտված է ցիանքացախաթթվի էթիլէսթերի համապոլիմերումը էպի-
քլորհիդրինի հետ՝ անագի տետրաքլորիդի և անտիմոնի պենտաքլորիդի ազ-
դեցության տակ, ինչպես նաև γ,γ -դիցիանապիմելոնիտրիլի համապոլիմերումը
էպիքլորհիդրինի հետ անագի տետրաքլորիդի ներկայությամբ: Որոշված են
ստացված համապոլիմերման հաստատունները՝ r_1 և C_1 : Ցույց է տրված, որ
լստ իր ակտիվության ցիանքացախաթթվի էթիլէսթերը քիչ է տարբերվում
մոնո- և դիկարբոնային թթուների նիտրիլներից, մինչ դեռ γ,γ -դիցիանապի-
մելոնիտրիլի ակտիվությունն ավելի փոքր է, եթե հաշվի առնվի շորս ցիան
խմբերի առկայությունը մոլեկուլում:

COPOLYMERIZATION OF ETHYL CYANOACETATE AND γ,γ -DICYANOPIMELONITRILE WITH EPICHLOROHYDRIN AND TETRAHYDROFURAN

A. A. DURGARIAN, R. A. ARAKELIAN and E. A. BADOYAN

The cationic mass copolymerization of ethyl cyanoacetate with epi-
chlorohydrin under the action of SnCl_4 and SbCl_5 and that of γ,γ -di-
cyanopimelonitrile with epichlorohydrin under the action of SnCl_4 has
been investigated. The copolymerization constants r and c of the cor-
responding copolymers have been determined. Ethyl cyanoacetate was
shown to differ but little in its activity from the nitriles of mono and
dicarboxylic acids, while γ,γ -dicyanopimelonitrile was less active on
account of the four cyano groups present in the molecule.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, ДАН СССР, 139, 605 (1961)
2. R. Liepins, D. Campbell, C. Walker, J. Polymer. Sci., 6A, 1 (1969).
3. Е. И. Зильберман, Реакции нитрилов. Изд. «Химия», М., 1972.
4. А. А. Дургарян, Р. М. Бегиян, ВМС, 53, 28 (1963).
5. А. А. Дургарян, Э. А. Бадоян, Р. А. Аракелян, Арм. хим. ж., 33, 324 (1980).
6. А. А. Дургарян, Э. А. Бадоян, Р. А. Аракелян, Арм. хим. ж., 33, 430 (1980).
7. J. A. Adamcik, Miklastewez, J. Org. Chem., 28, 336 (1963).
8. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, А. Г. Нерсисян, Р. К. Луцукян, Арм. хим. ж., 28, 527 (1975).
9. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Арм. хим. ж., 25, 328 (1972).
10. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, ВМС, А 9, 114 (1967).
11. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. Г. Алавердчян, Арм. хим. ж., 28, 687 (1973).

Հ Ե Ղ Ի Ն Ա Կ Ն Ե Ր Ի Ց Ա Ն Կ

Առաքելյան Ռ. Ա., տե՛ս Դուրգարյան Ա. Հ.	430, 436
Ասատրյան Է. Մ., տե՛ս Մարտիրոսյան Գ. Թ.	370
Բաղդյան Է. Ա., տե՛ս Դուրգարյան Ա. Հ.	430, 436
Բեյլերյան Ն. Մ., տե՛ս Մելքոնյան Ռ. Գ.	356
Դանդյան Մ. Ց., տե՛ս Հարությունյան Վ. Ս., Սարգսյան Օ. Հ.	422, 426
Ջալիճյան Մ. Գ., տե՛ս Հարությունյան Վ. Ս., Սարգսյան Օ. Հ.	423, 426
Քառայան Վ. Մ., տե՛ս Միրզոյան Ֆ. Վ.	362
Ինճիկյան Մ. Հ., տե՛ս Քարզոմյան Ա. Մ.	408
Կարապետյան Զ. Ա., տե՛ս Միրզոյան Ֆ. Վ.	362
Հասարթյան Լ. Վ., տե՛ս Մարտիրոսյան Գ. Թ.	370
Հարությունյան Ն. Ս., տե՛ս Կուռոյան Ռ. Հ.	418
Հարությունյան Վ. Ս., տե՛ս Սարգսյան Օ. Հ.	426
Հովակիմյան Մ. Ժ., տե՛ս Քարզոմյան Ա. Մ.	408
Մալխասյան Ա. Ց., տե՛ս Մարտիրոսյան Գ. Թ.	370
Մելքոնյան Ռ. Գ., տե՛ս Բեյլերյան Ն. Մ.	349
Միրարյան Ա. Լ., տե՛ս Բեյլերյան Ն. Մ., Մելքոնյան Ռ. Գ.	349, 356
Զոբանյան Ժ. Ն., տե՛ս Բեյլերյան Ն. Մ., Մելքոնյան Ռ. Գ.	349, 356
Պողոսյան Ա. Ս., տե՛ս Քարզոմյան Ա. Մ.	408
Վարդանյան Ս. Հ., տե՛ս Կուռոյան Ռ. Հ.	418

У К А З А Т Е Л Ь А В Т О Р О В

Արաքելյան Ր. Ա., см. Дургарян А. А.	430, 436
Արությունյան В. С., см. Саркисян О. А.	426
Արությունյան Н. С., см. Куроян Р. А.	415
Ասатրյան Э. М. см. Мартиросян Г. Т.	370
Ասրատյան Л. В., см. Мартиросян Г. Т.	370
Բադոյան Э. А., см. Дургарян А. А.	430, 436
Բեյլերյան Н. М., см. Мелконян Р. Г.	356
Վարդանյան С. А., см. Куроян Р. А.	415
Դանգյան М. Т., см. Арутюнян В. С., Саркисян О. А.	422, 426
Զալինյան М. Г., см. Арутюнян В. С., Саркисян О. А.	422, 426
Ինճիկյան М. Г., см. Торгомян А. М.	408
Կարապետյան З. А., см. Мирзоян Ф. В.	362
Մալխասյան А. Ц., см. Мартиросян Г. Т.	370
Մելկոնյան Р. Г., см. Бейлерян Н. М.	349
Մխիթարյան С. Л., см. Бейлерян Н. М., Мелконян Р. Г.	349, 356
Օրակունյան М. Ж., см. Торгомян А. М.	408
Սոցոսյան А. С., см. Торгомян А. М.	408
Տարյան В. М., см. Мирзоян Ф. С.	362
Շոբանյան Ж. Н., см. Бейлерян, Н. М., Мелконян Р. Г.	349, 356

AUTHORS INDEX

<i>Arakelian R. A.</i> , see <i>Durgartnn A. A.</i>	430, 436
<i>Arutyunian N. S.</i> , see <i>Kuroyan R. A.</i>	415
<i>Arutyunian V. S.</i> , see <i>Sarkissian O. A.</i>	426
<i>Asratian L. V.</i> , see <i>Martirosian G. T.</i>	370
<i>Assatryan E. M.</i> , see <i>Martirosian G. T.</i>	370
<i>Badoyan E. A.</i> , see <i>Durgartian A. A.</i>	430, 436
<i>Beylerian N. M.</i> , see <i>Melkonian R. G.</i>	356
<i>Chobanian E. N.</i> , see <i>Beylerian N. M.</i> , <i>Melkonian R. G.</i>	349, 356
<i>Dangian M. T.</i> , see <i>Arutyunian V. S.</i> , <i>Sarkissian O. A.</i>	422, 426
<i>Injikian M. G.</i> , see <i>Torgomian A. M.</i>	408
<i>Karapetian Z. A.</i> , see <i>Mirzoyan F. V.</i>	362
<i>Malkhasian A. Ts.</i> , see <i>Martirosian G. T.</i>	370
<i>Melkonian R. G.</i> , see <i>Beylerian N. M.</i>	349
<i>Mkhitarian S. L.</i> , see <i>Beylerian N. M.</i> , <i>Melkonian R. G.</i>	349, 356
<i>Ovakimian M. Zh.</i> , see <i>Torgomian A. M.</i>	408
<i>Pogossian A. S.</i> , see <i>Torgomian A. M.</i>	408
<i>Tarayan V. M.</i> , see <i>Mirzoyan F. V.</i>	362
<i>Vartanian S. A.</i> , see <i>Kuroyan R. A.</i>	415
<i>Zalinian M. G.</i> , see <i>Arutyunian V. S.</i> , <i>Sarkissian O. A.</i>	422, 426

Հնգհամուր և ֆիզիկական բիմիա

Բնյւերյան Ն. Մ., Մելրոնյան Ռ. Գ., Մխիրարյան Ա. Լ., Ջոբանյան Ժ. Ն., — Ջանգ-վածում Արկիդ-ի ֆոտոբայթայումով հարուցված վիճակացեաաաի պոյի-մերման կինետիկայի և տարրական ազեերի վրա ամիններէ և ամինա-սպիրտներէ ազդեցության մեխանիզմի ուսումնասիրությունը: I. Տրէ-էթանոլամինի ազդեցության ուսումնասիրությունը	349
Մելրոնյան Ռ. Գ., Բնյւերյան Ն. Մ., Ջոբանյան Ժ. Ն., Մխիրարյան Ա. Լ., — Ջանգ-վածում Արկիդ-ի ֆոտոբայթայումով հարուցված վիճակացեաաաի պոյի-մերման կինետիկայի և տարրական ազեերի վրա ամիններէ և ամինա-սպիրտներէ ազդեցության մեխանիզմի ուսումնասիրությունը: II. Տրէ-էթիլամինի ազդեցության մեխանիզմը	358

Յնօրգանակամ և ամալիսիկ բիմիա

Միրզոյան Յ. Վ., Թառայան Վ. Մ., Կարապետյան Զ. Ռ., — Հիմնային ներկանյութ՝ մեթիլային կանաչի հետ մոլիբդենաֆոսֆորական հեանրապոլիթի փոխ-ազդեցությունը	362
---	-----

Օրգանակամ բիմիա

Մարտիրոսյան Դ. Թ., Մալիսսայան Ա. Յ., Հասարայան Լ. Վ., Ասատրյան Է. Մ., — Հիմնային ազեաններով կատալիզվող օրգանական NH- և CH-թթուններէ ալիլիումը չհազեցած մեացություններով	370
Թորգոմյան Ռ. Մ., Պողոսյան Ա. Ս., Հովակիմյան Մ. Ժ., Իննիկյան Մ. Հ., — Տրէ-բուտիլֆոսֆինի և բուտօքսիացեաիլինի փոխազդեցությունից ստացված ազուկաի սինթեզի և փոխարկումներէ մասին	408
Կուռոյան Ռ. Հ., Հարությունյան Ն. Ս., Վարդանյան Ա. Հ., — Տետրահիդրոպիրան-ներէ որոշ 4,4-տեղադրված և սպիրոցիկլիկ մեացություններէ սինթեզը	415
Հարությունյան Վ. Ս., Ջալիկյան Մ. Գ., Դանդյան Մ. Յ., — 4-Ալիլ-4(3'-մեթիլ-4'-տեղադրված-1,3-դիօքսոլանիլ-2')բուտանոլիդներէ և 4-պետանոլիդներէ սինթեզ	422
Սարգսյան Օ. Հ., Հարությունյան Վ. Ս., Ջալիկյան Մ. Գ., Դանդյան Մ. Յ., — Կետո-էթերներէ վերականգնումը ալյումինիումի իզոպրոպիլատով: Ն-Լակտոն-ներէ սինթեզ	426
Դուրգարյան Ա. Հ., Բաղդյան Է. Ա., Առաքելյան Ռ. Ա., — Սուլօցինա-, ադիպո- և ազելաինոնիտրիլներէ սոպոլիմերման ուսուցեան էպիքլորիդրիլի հետ	430
Դուրգարյան Ա. Հ., Առաքելյան Ռ. Հ., Բաղդյան Է. Ա., — Ցիանօպտաթթվի էթիլէթերի և Դ-դիցիանպիմիլոնիտրիլի համապոլիմերումը էպիքլոր-հիդրիլի և տետրահիդրոֆոսֆորանի հետ	436

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Бейлерин Н. М., Мелконян Р. Г., Мхитарян С. Л., Чобанян Ж. Н.</i> — Изучение механизма влияния аминов и аминоспиртов на кинетику и элементарные акты полимеризации винилацетата в массе. I. Механизм влияния триэтилоламина	349
<i>Мелконян Р. Г., Бейлерян Н. М., Чобанян Ж. Н., Мхитарян С. Л.</i> — Изучение механизма влияния аминов и аминоспиртов на кинетику и элементарные акты полимеризации винилацетата в массе. II. Механизм влияния триэтиламина	356

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян З. А.</i> — О взаимодействии молибденофосфорной гетерополиокислоты с основным красителем — метиловым зеленым	362
--	-----

Органическая химия

<i>Мартirosян Г. Т., Малхасян А. Ц., Асратян Л. В., Асатрян Э. М.</i> — Катализируемое основными агентами алкилирование органических NH- и SH-кислот непредельными соединениями	370
<i>Торгомян А. М., Погосян А. С., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г.</i> — О синтезе и превращениях аддукта трибутилфосфина с бутоксиацетиленом	408
<i>Куроян Р. А., Арутюнян Н. С., Вартамян С. А.</i> — Синтез некоторых 4,4-дизамещенных и спироциклических соединений тетрагидропирана . .	415
<i>Арутюнян В. С., Залинян М. Г., Дангян М. Т.</i> — Синтез 2-алкил-4-(2'-метил-4'-замещенных-1,3-диоксоаллил-2')бутанолидов и пентанолидов-4	422
<i>Саркисян О. А., Арутюнян В. С., Залинян М. Г., Дангян М. Т.</i> — Восстановление кетозфиров изопропилатом алюминия. Синтез δ -лактонов	426
<i>Дургирян А. А., Бадоян Э. А., Аракелян Р. А.</i> — Сополимеризация сукцино-, адипо- и азеланонитрилов с эпихлоргидрином	430
<i>Дургирян А. А., Аракелян Р. А., Бадоян Э. А.</i> — Сополимеризация этилового эфира циануксусной кислоты и γ , γ -дицианпимелонитрила с эпихлоргидрином и тетрагидрофураном	436

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

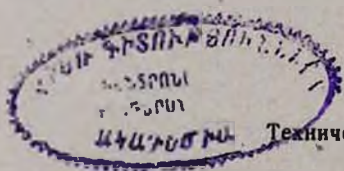
<i>Beylerian N. M., Melkonian R. G., Mkhitarian S. L., Chobanian E. N.</i> — Investigation of the Effect of Amines and Aminoalcohols on the Kinetics and the Elementary Steps of Vinylacetate Bulk Polymerization. I. The Action of Triethanolamine	349
<i>Melkonian R. G., Beylerian N. M., Chobanian E. N., Mkhitarian S. L.</i> — Investigation of the Effect of Amines and Aminoalcohols on the Kinetics and the Elementary Steps of Vinylacetate Bulk Polymerization. II. The Action of Triethylamine	356

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Mirzoyan F. V., Tarayan V. M., Karapetian Z. A.</i> — Interaction Between Molybdophosphoric Heteropolyacid and the Basic Dye Methyl Green	362
--	-----

Organic Chemistry

<i>Martirosian G. T., Malkhassian A. Ts., Asratian L. V., Assatrian E. M.</i> — Alkylation of Organic NH ₂ and CH-acids with Unsaturated Compounds Catalyzed by Basic Agents	370
<i>Torgomian A. M., Pogossian A. S., Ovukimian M. Zh., Injikian M. G.</i> — About Synthesis and Reactions Adduct of Tributylphosphine and Butoxyacetylene	408
<i>Kuroyan R. A., Arutyunian N. S., Vartanian S. A.</i> — Synthesis of Some 4,4-Disubstituted and Spirocyclic Tetrahydropyrans Compounds	415
<i>Arutyunian V. S., Zaltinian M. G., Dangian M. T.</i> — Synthesis of 2-Alkyl-4-(2'-Methyl-4'-substituted-1,3-dioxolanyl-2')butanolides and 4-Pentanolides	422
<i>Sarkissian O. A., Arutyunian V. S., Zaltinian M. G., Dangian M. T.</i> — Reduction of Ketoesters with Aluminum Isopropoxide and Synthesis of β -Lactones	426
<i>Durgarian A. A., Badoyan E. A., Arakellian R. A.</i> — Copolymerization of Epichlorohydrin with the Nitriles of Adipic, Azelaic, and Succinic Acids	430
<i>Durgarian A. A., Arakellian R. A., Badoyan E. A.</i> — Copolymerization of Ethyl Cyanoacetate and γ , γ -Dicyanopinacolnitrile with Epichlorohydrin and Tetrahydrofuran	436



Технический редактор Л. А. АЗИЗБЕКЯН

ВФ 05172

Изд. № 5226

Заказ 411

Тираж 580

Сдано в набор 2.04.1980 г. Подписано к печати 23.05.1980 г.
 Формат бумаги 70 × 108¹/₁₆. Печ. л. 6,12. Бум. л. 3,12. Усл. п. л. 9,75.
 Уч. изд. л. 6,44.

Издательство Академии наук Армянской ССР, Ереван, ул. Барекамутия, 24г.
 Типография Издательства АН Армянской ССР, Ереван, ул. Барекамутия 24.