

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԱՅԻՆ ԱՊՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

ԿՐԹԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՂԵԳԻԱ

Ս. Բ. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Ն. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Եճեօկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մառնիճյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Բ. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Գաբրիելյան (պատ. քարտուղար)

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. Мантян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,
А. А. Матнишян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь).

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Խաչատրյան Լ. Ա., Նիպոյան Օ. Մ., Մանթաշյան Ա. Ա. — CH_3O_2 և $CH_3O_2 + HO_2$ խառնուրդ սաղեկայնների գոյութայն տիրութենքը մեթանի դազաֆազ օքսիդացման ռեակցիայում	237
Գրիգորյան Ա. Ե. — Այլումինիումի օքսիդի վրա նստեցված պոլադիումի և պոլադիում-արծաթ կատալիզատորների անսակարար ակտիվութունը և պոլամագնիսական հատկութունները	271

Օրգանական բիմիա

Լարայան Ա. Թ., Գյուկյան Գ. Գ. — Էլեմենտ-Н թթուների ակտիվումը շորթորդային աժոնիումային ազերով	376
Մալխասյան Ա. Յ., Նազարյան Է. Մ., Միրաբյան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ., — Օրգանական միացությունների ստերոլով ակտիվման ռեակցիան. Տարբեր կատալիտիկ միջավայրերում ստացված արդյունքների համեմատական անալիզը	304
Դովլարյան Վ. Վ., Պիվադյան Վ. Ա., Էլիպյան Կ. Ա. — 2-Ցիամեթիլօքսի-4-ալկիլ (գեալկիլ) ամինա-Ց-մեթոքսիամինա (N-մեթիլմեթօքսիամինա) - սիմ-արիազինները և նրանց փոխարկումները	310
Դովլարյան Վ. Վ., Պիվադյան Վ. Ա., Էլիպյան Կ. Ա. — 2-Ֆլուոր-4-մեթօքսիամինա-Ց-ալկիլամինա-սիմ-արիազինների որոշ ռեակցիաներ	314
Կալդրիկյան Մ. Հ., Խեկոյան Ա. Վ., Ղարիբջանյան Բ. Ց., Սուևանյան Հ. Մ. — Պիրիմիդինի ածանցյալներ. LIII. Մի քանի տեղակալված 5-(2-ալկօքսի-Ց-ացետիլբենզիլ)պիրիմիդիններ	318
Մելիք-Օհանջանյան Ռ. Գ., Խաչատրյան Թ. Ա., Ամիրազով Ջ. Գ., Մանուկյան Ժ. Ա., Պապոյան Ս. Ա. — Օքսազոլո[Ց,4-ժ]պիրիմիդինի 2,3-դիմեթիլ-7-ամինոսուղակալված ածանցյալների սինթեզը և հակառուսուցքային հատկութունները	324

Քիմիական սեխեցուղիա

Բադալյան Վ. Ե., Մկրտչյան Ա. Լ., Խաչատրյան Ս. Ս. — Գուլիդինիլըուտերալֆտալատի ստացումը և ռեակցիոն խառնուրդից նրա նստեցումը	328
--	-----

Կարճ հազորգումներ

Խաչատրյան Ռ. Ա., Սյադոյան Ս. Վ., Իճեիկյան Մ. Հ., Մկրտչյան Գ. Ա. — Չհադեցած հրթրոդային ֆոսֆինների ստացումը միջֆազային կատալիզի միջոցով	234
Գալստյան Լ. Ա., Պապոյան Հ. Լ. — Ինդոլիլ-Ց-քացախաթթվի ամինոնիտրելները	336
Դավթյան Ս. Մ., Պապոյան Հ. Լ., Մելքոնյան Ջ. Ա. — 1,4-Բենզոզիազոլիների ածանցյալներ	339
Մամեդյան Հ. Ա., Գրիգորյան Ս. Գ., Պողոսյան Է. Ց. — Վինիլացետիլենի պոլիմերիզացիայի օքսինաչափությունների ուսումնասիրումը և առաջացած պոլիմերի կառուցվածքը	343

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

- Хачатрян Л. А., Ниазян О. М., Мантяшян А. А.* — Области существования радикалов CH_3O_2 и смеси радикалов $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$ в газофазной реакции окисления метана 267
- Григорян А. Ш.* — Удельная активность и парамагнитные свойства палладиевых и палладий-серебряных на окиси алюминия катализаторов 271

Органическая химия

- Бабаян А. Т., Гекчян Г. Г.* — Алкилирование элемент-Н кислот четвертичными солями аммония 276
- Малхасян А. Ц., Назарян Э. М., Миракин С. М., Мартиросян Г. Т.* — Реакция алкилирования стиролом органических соединений. Сравнительный анализ результатов, полученных в различных каталитических системах 304
- Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А.* — 2-Цианметилокси-4-алкил-(диалкил)амино-6-метоксиамино(Н-метилметоксиамино)-симм-триазины и их превращения 310
- Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А.* — Некоторые реакции 2-хлор-4-метоксиамино-6-алкиламино-симм-триазинов 314
- Калдрикан М. А., Хекоян А. В., Гарибджанян Б. Т., Степанян Г. М.* — Производные пиримидина. LIII. Некоторые 2-замещенные 5-(2-алкокси-5-ацетилбензил)пиримидины 318
- Мелик-Оганджаниян Р. Г., Хачатрян Т. А., Амирагов Дж. Г., Манукян Ж. С., Папоян С. А.* — Синтез и антиметаболические свойства 2,5-диметил-7-аминозамещенных производных оксазоло[5,4-d]пиримидина 324

Химическая технология

- Бадалян В. Е., Мкртчян А. Л., Хачатрян С. С.* — Синтез поливинилбутиральфталата и выделение его из реакционной массы 328

Краткие сообщения

- Хачатрян Р. А., Саядян С. В., Мкртчян Г. А., Инджикян М. Г.* — Синтез неопределенных третичных фосфинов с помощью межфазового катализа 334
- Галстян Л. С., Папоян Г. Л.* — Аминонитрилы индолил-3-уксусной кислоты 336
- Давтян С. М., Папоян Г. Л., Мелкоян Д. А.* — Производные 1,4-бенздиазепина 339
- Матнишян А. А., Григорян С. Г., Погосян Э. Т.* — Некоторые закономерности термической полимеризации винилацетилена и структура образующегося полимера 342

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Khachatryan L. A., Niazian O. M., Mantashian A. A.</i> —The Region of the Existences of CH_3O_2 and $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$ Radical Mixtures in the Gas Phase Oxidation Reaction of Methane	267
<i>Grigorian A. Sh.</i> —The Specific Activity and Paramagnetic Properties of Palladium-Silver Catalysts on Alumina	271

Organic Chemistry

<i>Babayan A. T., Guekhtan G. G.</i> —Alkylation of Element-H Acides by Quarternary Ammonium Salts	276
<i>Malkhasian A. Ts., Nazarian E. M., Miraklan S. M., Martrossian G. T.</i> —Alkylation Reaction of Organic Compounds with Styrene. A Comparative Analysis of Results Obtained in Different Catalytic Systems	304
<i>Dovlatian V. V., Pivazian V. A., Ellazian K. A.</i> —2-Cyanomethoxy-4-alkyl-(dialkyl)amino-6-methoxyamino(N-methyl methoxyamino)-s-triazines and Their Transformations	310
<i>Dovlatian V. V., Pivazian V. A., Ellazian K. A.</i> —Some Reactions of 2-Chloro-4-methoxyamino-6-alkylamino-s-triazines	314
<i>Kaldrikian M. A., Khekoyan A. V., Garibjanian B. T., Stepanian G. M.</i> —Pyrimidine Derivatives. LIII. Some 2-Substituted 5-(2-alkoxy-5-acetylbenzyl)pyrimidines	318
<i>Melik-Oganjanian R. G., Khachatryan T. A., Amiragov J. G., Manukian G. S., Papoyan S. A.</i> —Synthesis and Antimetabolic Properties of 2,5-Dimethyl-7-aminosubstituted Derivatives of Oxazolo[5,4-d]pyrimidines	324

Chemical Technology

<i>Badalian V. E., Mkrtchian A. L., Khachatryan S. S.</i> —Investigation of Polyvinyl Butyral Phthalate Production Process and Separation of the Latter from the Reaction Mass	328
--	-----

Short Communications

<i>Khachatryan R. A., Sayadian S. V., Injiklan M. G., Mkrtchian G. A.</i> —Preparation of Unsaturated Tertiary Phosphines by Means of Interphase Catalysis	334
<i>Galstian L. S., Papayan G. L.</i> —Aminonitriles of Indolyl-3-acetic Acid	336
<i>Davtian S. M., Papoyan G. L., Melkontan J. A.</i> —1,4-Benzodiazepine Derivatives	339
<i>Matnshian A. A., Grigorian S. G., Pogossian E. T.</i> —Investigation of the Polymerization Process of Vinylacetylene and the Structure of the Polymer Thus Obtained	342

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+542.943+547.211

ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ РАДИКАЛОВ CH_3O_2 И СМЕСИ
 РАДИКАЛОВ $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$ В ГАЗОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ
 ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Л. А. ХАЧАТРЯН, О. М. НИАЗЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 X 1980

Методом вымораживания радикалов изучена реакция окисления метана в интервале $455\text{--}525^\circ\text{C}$ и при давлении $130\text{--}650$ тор. Полученные результаты показывают, что при термическом окислении метана в широком диапазоне изменения давления и температуры ведущими активными центрами являются радикалы CH_3O_2 , а радикалы HO_2 в неизмеримых количествах образуются только при давлениях, близких к атмосферному.

Рис. 3, библиограф. ссылки 10.

В последние годы благодаря применению кинетического метода вымораживания радикалов [1, 2] стало возможным обнаружение ведущих активных центров в реакциях газофазного окисления углеводородов [3—10]. В реакции окисления метана в разных условиях были обнаружены метилперекисные радикалы [7] и смеси перекисных радикалов [5, 8] типа RO_2 и HO_2 . В работе [6] спектры ЭПР зафиксированных радикалов в реакции окисления метана приписаны в основном радикалам HO_2 . В [5] было показано, что изменение состояния поверхности реакционного сосуда может сказаться на соотношении радикалов RO_2 и HO_2 . На это соотношение влияет также изменение давления и температуры в реакции окисления этилена [10].

Данная работа посвящена установлению области возникновения алкилперекисных RO_2 и гидроперекисных HO_2 радикалов, а также смеси этих радикалов в реакции окисления метана.

Опыты проводились в статистических условиях в цилиндрическом кварцевом сосуде ($d=7$ см, $v=830$ см³), предварительно промытом слабым водным раствором HF. Исследовалась смесь стехиометрического состава CH_4+2O_2 в интервале $455\text{--}525^\circ$ в широких пределах давлений ($130\text{--}650$ тор). Для отбора радикалов использовались диафрагмы двух типов—специально обработанная водно-спиртовым раствором борной кислоты, пропускающая радикалы CH_3O_2 и HO_2 [10] и обработанная раствором HF, не пропускающая радикалы HO_2 . Для улучшения стабильности

лизации радикалов при температуре жидкого азота к отобранному потоку газов подмешивался CO_2 . Пропускающую способность диафрагмы постоянно проверяли контрольными опытами. С этой целью в отдельных опытах в реакторе проводили реакцию окисления водорода между вторым и третьим пределами самовоспламенения при $P=500 \text{ тор}$ и $T=525^\circ\text{C}$ ($\text{H}_2 : \text{O}_2=2 : 1$). Эта реакция является хорошим источником радикалов HO_2 . Спектры ЭПР вымороженных радикалов регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306.

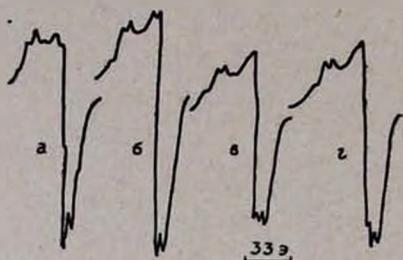


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов, вымороженных из реакции окисления метана при разных условиях для смеси $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$: а — $P=234 \text{ тор}$, $T=485^\circ\text{C}$; б — $P=558 \text{ тор}$, $T=468^\circ\text{C}$; в — с добавками инертных газов; г — $P=667 \text{ тор}$ (360 тор смеси + 307 тор CO_2), $T=468^\circ\text{C}$; з — $P=545 \text{ тор}$ (214 тор смеси + 331 тор N_2), $T=525^\circ\text{C}$.

Результаты опытов с диафрагмами двух типов показали, что в широком интервале давлений и температур, т. е. в области параметров, при которых обычно исследуется реакция окисления метана в статистических условиях, основными ведущими центрами являются радикалы CH_3O_2 . На рис. 1а представлен спектр ЭПР вымороженных радикалов при $T=485^\circ$ и $P=243 \text{ тор}$, который идентичен спектру радикалов CH_3O_2 [7]. Только при относительно высоких давлениях при всех исследованных температурах наряду с радикалами CH_3O_2 появляются также радикалы HO_2 .

На рис. 2 проведен условный предел, ниже которого при данных P и T регистрируются в основном радикалы CH_3O_2 , а выше наряду с радикалами CH_3O_2 начинают появляться также радикалы HO_2 . Опыты при различных давлениях реагирующей смеси показывают, что при увеличении давления смеси наблюдается плавное изменение вида спектра ЭПР радикалов, вымороженных из реакции, и уже на пределе (рис. 2) спектр имеет вид, показанный на рис. 1б. Для иллюстрации изменения вида спектра ЭПР радикалов с изменением соотношения радикалов CH_3O_2 и HO_2 были проведены серии специальных опытов. К определенным количествам радикалов HO_2 , вымороженных из реакции окисления водорода, добавляли радикалы CH_3O_2 , генерируемые из реакции окисления метана при низких давлениях. Соотношение количеств радикалов в смеси оценивалось по изменению максимальной амплитуды спектра ЭПР. Как видно, спектры ЭПР при содержании ~ 20 и $\sim 28\%$ радикалов HO_2 (рис. 3 г, д) мало отличаются, а следовательно, и разграничение области существования радикалов CH_3O_2 и HO_2 на рис. 2 в определенной мере условное. Поэтому спектры, соответствующие пределу (рис. 2) стехиометрической смеси, представляют суммарный спектр радикалов CH_3O_2 и HO_2 с содержанием $\text{HO}_2 \sim 20\text{—}30\%$.

Изучалось также влияние изменения давления в реакторе за счет добавок инертных газов на соотношение радикалов CH_3O_2 и HO_2 . Показано, что при давлениях, близких к атмосферному, при всех исследованных температурах, наряду с радикалами CH_3O_2 , появляются также радикалы HO_2 (рис. 1 в, г). Изменение вида спектра ЭПФ при высоких давлениях более резкое, и он больше похож на спектр радикалов HO_2 .

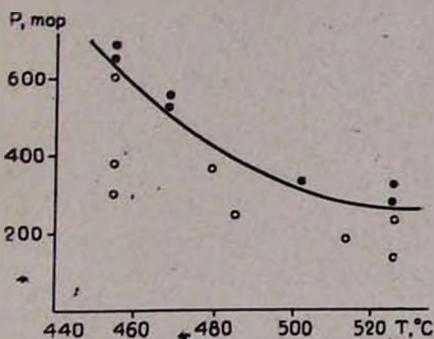


Рис. 2. Области существования радикалов CH_3O_2 (O) и смеси радикалов $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$ (●) в зависимости от P и T .

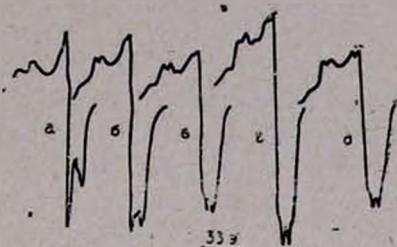


Рис. 3. Спектры ЭПР искусственных смесей радикалов $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$: а — спектр ЭПР радикалов HO_2 ; б, в, г, д — спектры смесей, процентное содержание радикалов HO_2 в смеси: б — 50, в — 35, г — 28, д — 20.

Следует особо отметить, что когда диафрагма обработана только раствором HF и не пропускает радикалы HO_2 , то при всех давлениях и температурах записывается только спектр ЭПР радикалов CH_3O_2 (рис. 1а).

Аналогичные результаты получаются также при термическом окислении смеси состава $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$ в тех же условиях.

Таким образом, полученные результаты показывают, что при термическом окислении метана в широком диапазоне изменения давления, температуры, а также состава реагирующей смеси ведущими активными центрами являются радикалы CH_3O_2 , а радикалы HO_2 в соизмеримых количествах образуются только при давлениях, близких к атмосферному.

CH_3O_2 եւ $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$ ԽԱՌՆՈՒՐԴ ԴԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԳՈՅՈՒԹՅԱՆ ՏԻՐՈՒՅԹՆԵՐԸ ՄԵՔԱՆԻ ԳԱԶԱՅԱԶ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻՍՈՒՄ

Լ. Ա. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ Ե Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Ռադիկալների ստացման մեթոդով ուսումնասիրված է մեթանի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիան $T = 455 - 525^\circ\text{C}$ և $P = (130 - 650)$ մմ սյւմաննիւրում: Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ շերմաստիճանի և ճնշման բավական մեծ տիրույթներում մեթանի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայում

հիմնական աղտիվ կենտրոններ են հանդիսանում CH_3O_2 ռադիկալները: HO_2 ռադիկալները համաչափելի քանակներով առաջանում են միայն համեմատաբար բարձր ճնշումների դեպքում:

THE REGION OF THE EXISTANCES OF CH_3O_2 AND $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$ RADICAL MIXTURES IN THE GAS PHASE OXIDATION REACTION OF METHANE

L. A. KHACHATRIAN, O. M. NIAZIAN and A. A. MANTASHIAN

The thermic oxidation of methane under static conditions has been studied by the radical freezing method in a temperature range of 455–525°C and at pressures 130–650 *tor*.

The results thus obtained indicate that in the thermic oxidation reaction of methane in a wide range of temperature and pressure the main active centres appear to be CH_3O_2 radicals. HO_2 radicals are formed in significant amounts only at comparatively high pressures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 46, 3030 (1972).
2. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1975.
3. А. А. Манташян, Г. Л. Григорян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 204, 1393 (1972).
4. M. Carlier, L. R. Sochet, J. Chem. Phys., 9, 1223 (1974).
5. Л. А. Хачатрян, Е. М. Кегелян, О. М. Ниязян, И. А. Варданян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 26, 1363 (1975).
6. Е. М. Кегелян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 17, 856 (1976).
7. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниязян, ЖФХ, 51, 341 (1977).
8. M. Carlier, L. R. Sochet, J. Chim. Research., (S) 134, (M) 1632 (1977).
9. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниязян, Арм. хим. ж., 31, 49 (1978).
10. С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 31, 643 (1978); 32, 429 (1979).

УДЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ И ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПАЛЛАДИЙ-СЕРЕБРЯНЫХ НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. Ш. ГРИГОРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 12 V 1980

Показано, что в случае активации $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов серебром величина их активной поверхности растет. При этом удельная активность на единицу поверхности и магнитная восприимчивость уменьшаются.

Сделано заключение, что увеличение активной поверхности катализаторов является следствием разбавляющего действия серебра на палладий. Последующее уменьшение активности при добавлении серебра происходит в результате усиливающегося электронного взаимодействия между серебром и палладием.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 13.

В работе [1] было показано, что добавление 10 ат. % серебра, каталитически неактивного для реакции гидрирования бензола, к 0,1% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатору приводит к его активации, а дальнейшее добавление серебра — к дезактивации. Предполагалось, что причиной многократно наблюдаемой [2—4] активации серебром является увеличение активной поверхности катализаторов, а дезактиваций — электронное взаимодействие между металлами, если принять, что ответственными за каталитический акт являются неспаренные *d*-электроны палладия. В настоящей работе предпринята экспериментальная проверка этих предположений.

Экспериментальная часть

Метод приготовления $\text{Pd}-\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов и измерение их активностей описаны в [3]. Измерение величин поверхностей катализаторов проводилось на объемной адсорбционной установке по адсорбции водорода при низких давлениях*. Водород, будучи негодным адсорбентом для измерения поверхностей металлических палладиевых катализаторов, является одновременно удобным адсорбентом для низкосодержащих

*Измерения проводились в МГУ, в лаборатории катализа и газовой электрохимии к х. н. Борониным В. С., за что выражаем ему благодарность.

нанесенных палладиевых катализаторов, для которых другие методы определения поверхностей (электронная микроскопия, рентгенография) непригодны из-за сильного влияния носителя [5]. Магнитная восприимчивость образцов определялась на магнитных весах методом Фарадея при комнатной температуре в вакууме $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены изотермы сорбции водорода на катализаторах в координатах уравнения Лангмюра P/p и P в $\mu\text{моль H}_2/\text{г}$ катализатора. По этим прямым получены величины «предельных» значений сорбции водорода. Принимая, что один поверхностный атом палладия адсорбирует один атом водорода [5—10], рассчитывались величины поверхностей катализаторов.

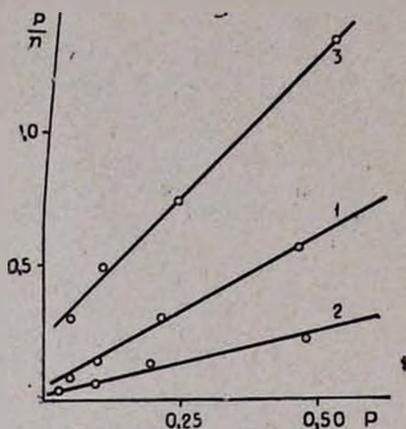


Рис. 1. Изотермы адсорбции водорода в координатах P/p — P : 1—0,1% Pd/ Al_2O_3 ; 2—0,1% Pd—10 ат. % Ag/ Al_2O_3 ; 3—0,1% Pd—66,7 ат. % Ag/ Al_2O_3 .

Полученные данные (табл. 1) показывают параллельное изменение удельной поверхности палладия и общей активности. Однако по мере увеличения содержания серебра удельная активность катализаторов на единицу поверхности палладия уменьшается.

Таблица 1
Активность и удельные поверхности 0,1% Pd—Ag/ Al_2O_3 катализаторов

Состав катализатора	Активность $\omega \cdot 10^3$, моль/ч	Удельная поверхность палладия		Удельная активн. $\times 10^3$ на 1 μ^2 поверхности Pd
		$\mu^2/\text{г}$ кат.	$\mu^2/\text{г}$ Pd	
0,1% Pd/ Al_2O_3	2,70	0,069	69	7,82
0,1% Pd—10 ат. % Ag/ Al_2O_3	4,30	0,156	155	5,51
0,1% Pd—66,7 ат. % Ag/ Al_2O_3	0,66	0,040	40	3,30

Таким образом, причиной часто наблюдаемой активации нанесенных на носители палладиевых катализаторов серебром является увели-

чение активной поверхности палладия, что, по-видимому, связано с различными скоростями осаждения солей палладия и серебра из растворов на носитель и их изменением при различных соотношениях концентраций солей. Это различие приводит к образованию более дисперсного слоя палладия и увеличению его активности.

Энергия активности реакции гидрирования бензола на этих катализаторах, измеренная в интервале 160—205°C, практически постоянна и составляет $43.1 \pm 1,6$ кДж/моль.

Понижение удельной активности катализатора на единицу активной поверхности по мере добавления серебра могло быть следствием *s-d* электронного взаимодействия между серебром и палладием. Измерение парамагнитной восприимчивости катализаторов подтвердило это предположение. Магнитная восприимчивость носителя равнялась $\chi = 0,21 \cdot 10^{-6}$. Добавление палладия на носитель сдвигает восприимчивость диамагнитной окиси алюминия в парамагнитную сторону на $0,04 \cdot 10^{-6}$. С добавлением серебра на Pd/Al₂O₃ катализатор восприимчивость постепенно понижалась (рис. 2). Из-за малых количеств палладия изменение восприимчивости носителя при его добавлении небольшое. Тем не менее, снижение парамагнетизма с добавлением серебра по всей области составов очевидно.

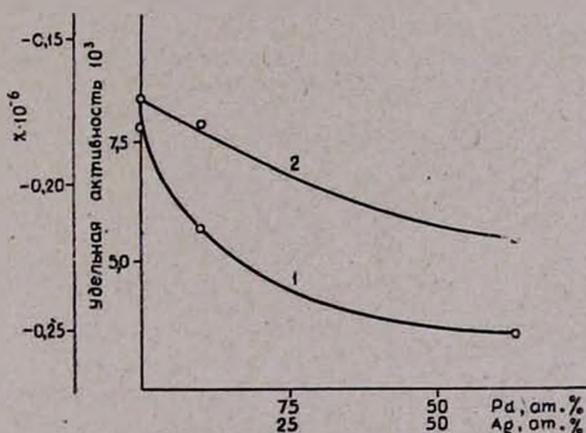


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости и удельной активности от состава 0,1% Pd—Ag/Al₂O₃ катализаторов: 1 — удельная активность, 2 — магнитная восприимчивость.

Наблюдаемая корреляция между изменением удельной активности на единицу поверхности палладия и магнитной восприимчивостью катализаторов указывает на связь между каталитическими свойствами и наличием неспаренных электронов на *d*-орбите палладия. Уменьшение количества *d*-электронов палладия в результате взаимодействия с серебром ведет к падению удельной активности, т. е. по мере заполнения *d*-орбиты палладия электронами серебра уменьшается концентрация активных мест на единице поверхности палладия. Начальные малые количества серебра в большей степени увеличивают поверхность палладия,

чем уменьшают число активных мест вследствие электронного взаимодействия и, следовательно, общая активность катализаторов растет. Однако по мере добавления серебра электронное взаимодействие усиливается и его отрицательный эффект растет, вследствие чего активность постепенно падает [1].

Аналогичное воздействие на палладий и другие металлы с незаполненными *d*-орбиталями [12] оказывают и другие металлы с одиночными *s*-электронами.

Возможно, что в состав активных центров при разбавленных слоях палладия входят и атомы носителя [13]. Сопоставление величин энергий активации реакции гидрирования бензола на нанесенных на различные носители палладиевых катализаторах, содержащих 0,1% Pd от веса носителя, показывает, что при различных носителях они разные (табл. 2). Величины энергии активации на палладиевых катализаторах на окиси алюминия (уд. поверхность 60 м²/г), активированном угле (380 м²/г) и силикагеле (380 м²/г) достаточно отличаются друг от друга. Наблюдаемая разность выходит за пределы точности определения энергии активации ($\pm 2,93$ кДж/моль). Это указывает на возможное образование примесных активных центров, состоящих из атомов носителя и палладия.

Таблица 2
Энергия активации реакции гидрирования бензола на Pd/носитель катализаторах

Катализаторы	Энергия активации, кДж/моль
0,1% Pd/Al ₂ O ₃	43,1
0,1% Pd/акт. уголь	41,0
0,1% Pd/SiO ₂	33,5

ԱՅՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԻ ԵՎ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ-ԱՐԾԱԹ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՏԵՍԱԿԱՐԱՐ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ՊԱՐԱՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ արծաթի ավելացման հետևանքով նստեցված պլազմային կատալիզատորների ակտիվացման փոփոխությունը կատալիզատորների ակտիվ մակերեսի մեծանուն է: Կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվ մակերեսի մեծությունը զուգահեռ է փոխվում նրանց ընդհանուր ակտիվության հետ: Միաժամանակ արծաթի քանակի մեծացման հետ զուգահեռ կատալիզատորների միավոր մակերեսին ընկնող տեսակարար ակտիվությունը, ինչպես նաև պարամագնիսական հատկությունները նվազում են: Եզրակացվել է, որ ակտիվության նվազման պատճառը հանդիսանում է պլազմային և արծաթի միջև էլեկտրոնային փոխազդեցությունը:

THE SPECIFIC ACTIVITY AND PARAMAGNETIC PROPERTIES OF PALLADIUM-SILVER CATALYSTS ON ALUMINA

A. Sh. GRIGORIAN

It has been shown that the change in activity of the palladium catalysts as a result of the addition of silver was due to an increase in the active surface of the catalysts. The activity per unit active surface and paramagnetic properties decrease simultaneously as a result of the addition of silver. It has been concluded that the cause of the decrease in activity is an electronic interaction between palladium and silver.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, 463, (1968).
2. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 20, 487 (1967).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780, 1631 (1959).
4. Д. В. Сокольский, М. С. Ерманова, Н. Б. Бажанова, Каталитические реакции в жидкой фазе, Изд. «Наука», Алма-Ата, 1967.
5. П. С. Эббен, Кин. и кат., 9, 957 (1968).
6. Д. В. Сокольский, А. М. Сокольская, Металлы—катализаторы гидрогенизации, Изд. «Наука» Алма-Ата, 1970, стр. 115.
7. Г. В. Жугова, М. Р. Тарасевич, Р. Х. Бурштейн, ЖФХ, 39, 1012 (1965).
8. Р. Х. Бурштейн, М. Р. Тарасевич, В. С. Вилинская, Электрохим., М., 3, 349 (1967).
9. Г. В. Мовсесян, Г. Д. Закумбаева, Д. В. Сокольский, Г. А. Чухаджян, в сб. «Каталитическое гидрирование и окисление», Изд. «Наука», Алма-Ата, 1969, стр. 54.
10. А. Matsuda, T. Nakata, J. Res. Cat. Hokkaido Univ., 6, 88 (1958).
11. А. М. Григорян, Арм. хим. ж., 34, 199 (1981).
12. Г. Д. Любарский, Е. И. Евзерихин, А. А. Слинкин, Кин. и кат., 5, 311 (1964).
13. С. С. Гагарин, А. Б. Воль-Эпштейн, В. П. Шифрин, В. С. Кортов, М. Б. Шпильберг, С. С. Макаров, Кин. и кат., 19, 961 (1978).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.12+547.233+547.298+547.333.4+547.466+547.562

АЛКИЛИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТ-Н КИСЛОТ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ
 СОЛЯМИ АММОНИЯ

А. Т. БАБАЯН и Г. Г. ГЕКЧЯН

Институт органической химия АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 II 1981

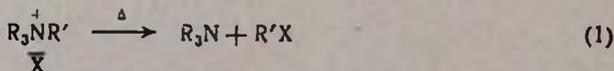
Статья посвящена краткому обзору литературных данных по алкилированию солями аммония.

В обзоре не рассматриваются исключительно интересные внутримолекулярные реакции С-алкилирования, известные под названием перегруппировок Стивенса и Соммеле, которым посвящен ряд обстоятельных обзоров. Не рассматриваются и исследования по алкилированию оснований Манниха и их солями, протекающему по механизму отщепления с последующим присоединением по Михаэлю.

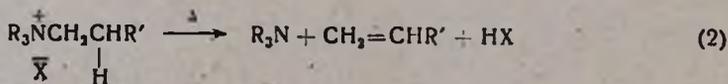
В в е д е н и е

Термическое алкилирование солями аммония имеет наряду с теоретическим и практический интерес. Метод этот полезен как в тех случаях, когда алкиламмониевая соль доступнее, чем галоидпроизводное, так и в тех, когда алкилируемое соединение неустойчиво в условиях алкилирования алкилгалогенидами.

Алкилирующая способность соединений четырехзамещенного аммония известна давно. Открытые Гофманом реакции расщепления солей [1] и гидроокисей [2] четырехзамещенного аммония по существу представляют собой реакции элемент-алкилирования (схемы 1, 2).



X = NaI, анион кислоты, OH, OR

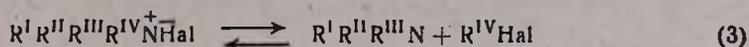


Как по первой, так и по второй схеме имеет место алкилирование в результате нуклеофильного замещения у одной из групп аммониевого катиона с той лишь разницей, что в первом случае алкилируется анион четвертичного аммониевого соединения, во втором—благодаря наличию в аммониевом катионе протоноподвижного водородного атома анион протонируется и образовавшийся карбанион атакует соседний α -углеродный атом. В результате происходит С-алкилирование с образованием испредельного соединения и третичного амина.

Исходя из этого можно ожидать, что закономерности термического расщепления аммониевых солей и алкилирования этими солями будут сходными.

С этой точки зрения изучение влияния состава алкильных групп в аммониевом катионе, природы аниона, условий реакции на ход термического расщепления в различной степени алкилированных аммониевых солей может дать ценную информацию при выборе состава аммониевой соли и условий реакции алкилирования этими солями.

Много интересного имеется в обширных систематических исследованиях Ведекинда в области ЧАС с асимметричным атомом азота. Им показано, что рацемизация оптически активных ЧАС, имеющая место в определенных растворителях, вызывается их спонтанным распадом, являющимся обратимым процессом [3, 4].



При этом скорость распада выше всего у йодидов.

Растворителями, способствующими расщеплению ЧАС, кроме хлороформа и бромформа, являются бензол, сероуглерод, дибромэтан, четыреххлористый углерод [5]. Для того, чтобы в заметной степени происходило расщепление, требуется наличие в аммониевом катионе наряду с арильной группы бензильного или аллильного типа [6]. При этом бензильная группа отщепляется в 20 раз быстрее аллильной.

Относительная стабильность ЧАС, содержащих арильную и одну из вышеуказанных групп, зависит от двух остальных групп. Две метильные группы способствуют стабильности. Замена одной из них на группу с нормальной углеродной цепью примерно в 2 раза увеличивает скорость распада. Замена второй метильной группы оказывает примерно такое же влияние, как и замена первой. В случае разветвленной углеродной цепи скорость распада еще больше увеличивается.

Фишером было найдено, что в то время как хлорид оптически активного эфира α -триметиламмонийпропионовой кислоты под действием триметиламина быстро теряет активность, гидрохлорид эфира оптически активного аланина не изменяется. Вывод: сполна алкилированная аммониевая группа увеличивает склонность к рацемизации [7]. Иными словами, нуклеофильное замещение у группы четырехзамещенного аммониевого катиона происходит легче, чем у менее замещенного.

Есть сравнительно большой материал по определению прочности связи различных групп с азотом в аммониевом комплексе. Найдено, что

наличие арильной группы в аммониевом катионе облегчает нуклеофильное замещение у сравнительно менее прочно связанной группы данного катиона. Аналогичное действие оказывает и наличие у азота α -непрерывной алкильной группы [8].

Многие ЧАС образуют молекулярные соединения с ароматическими аминами, фенолами, кислотами, галогенидами [9, 10]. В большинстве случаев это окрашенные соединения, но встречаются и бесцветные как, например, молекулярное соединение хлористого диметилдобензиламмония с анилином [11].

Надо полагать, что знание движущих сил в образовании этих молекулярных соединений, строения этих соединений, природы связей в них, также может помочь в познании механизма алкилирования ЧАС, а также в раскрытии механизма катализа ЧАС всевозможных реакций в щелочной среде (межфазный катализ).

Для реакций алкилирования ЧАС нет единого механизма. Об этом свидетельствуют и литературные данные, правда немногочисленные, но достоверно указывающие на существование одно- и двустадийного (через образование карбониевого иона) механизмов алкилирования [12—15].

При алкилировании как по первому, так и по второму механизму требуется наличие электрофильного и нуклеофильного центров.

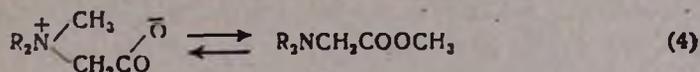
В ЧАС электрофильными центрами являются α -углеродные атомы групп, входящих в состав аммониевого катиона. Естественно, что замещение произойдет у наиболее электрофильного углеродного атома. При наличии в аммониевом катионе групп с соизмеримой электрофильностью и отсутствии стерических препятствий следует ожидать образования смеси продуктов алкилирования [16].

В качестве нуклеофильных агентов используются элемент-N кислоты—спирты, фенолы, амины, амиды, кислоты, простые и сложные эфиры, ароматические углеводороды с повышенной нуклеофильной активностью, соединения с активным метиленовым или метиновым водородным атомом, дианистое кали, кали роданат, сульфиты, сульфиды и т. д.

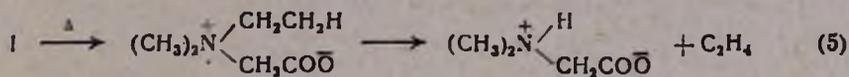
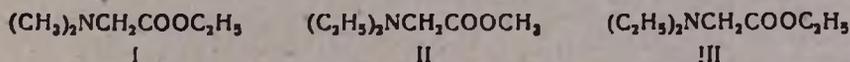
Термическая устойчивость ЧАС зависит от природы аниона и групп, входящих в состав катиона. Отсюда, алкилирующая способность ЧАС зависит не только от наличия сравнительно легко отщепимой группы, но и от природы остальных групп, связанных с азотом. Наиболее подвижной является легко поляризуемая группа, содержащая заместители, снижающие плотность электронного облака, непосредственно связанная с азотом углеродного атома.

К и с л о р о д - а л к и л и р о в а н и е

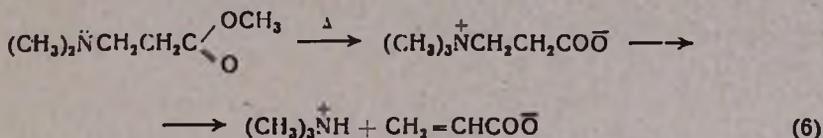
Еще в 1876 г. Лосен [17] при нагревании бетаинов наблюдал внутримолекулярное O-алкилирование, приводящее к образованию эфиров α -диалкиламинокислот. Впоследствии Вильштетером [18] было показано, что реакция эта обратима.



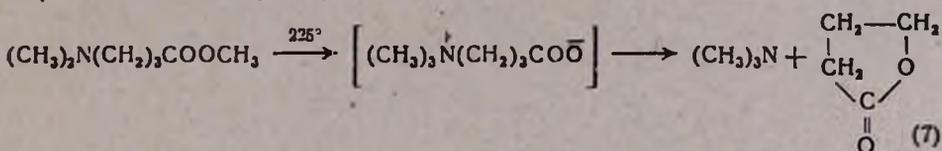
В случае эфиров типа I—III реакция осложняется отщеплением, которое может происходить лишь через стадию бетаина.



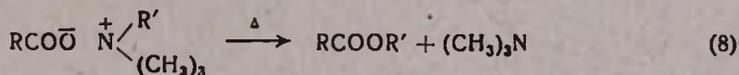
Для бетаинов β- и γ-диалкиламинокислот обратный переход в эфир не осуществим вследствие их расщепления при высокой температуре с образованием α-непредельных кислот, в первом случае (схема 6)



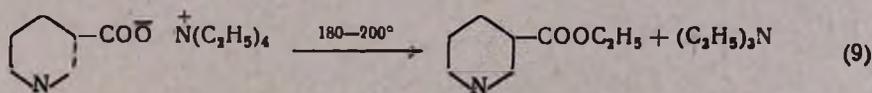
и γ-лактона, во втором (схема 7)



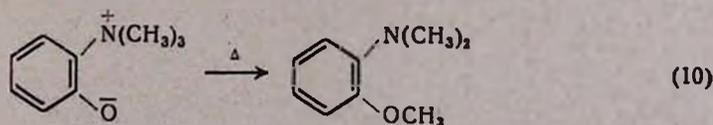
Межмолекулярным аналогом этих реакций является образование эфиров, наблюдавшееся Лавсоном и Коли [19] при нагревании четвертичных аммониевых солей карбоновых кислот (схема 8), и



этилового эфира никотиновой кислоты при нагревании тетраэтиламмонийникотината [20].

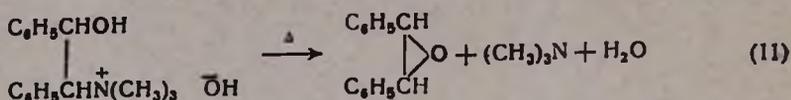


Ранними примерами внутримолекулярного алкилирования фенольного кислорода является образование диметиламиноанизолов при сухой перегонке *o*- и *p*-триметиламмонийфенолятов, наблюдаемое Грисом в 1880 г. [21].

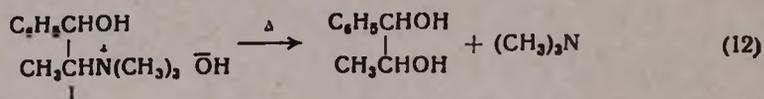


В качестве ранних примеров внутримолекулярного алкилирования спиртового кислорода можно привести [22—24] образование окиси эти-

лена при кипячении водного раствора гидроокиси триметил(α,β -дифенил- β -окснэтил)аммония [22]

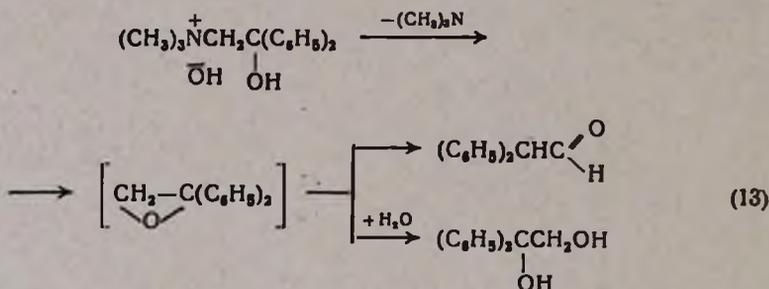


Из аналогично построенной гидроокиси аммония (I) Эмде и Рупе [23] получили соответствующий гликоль

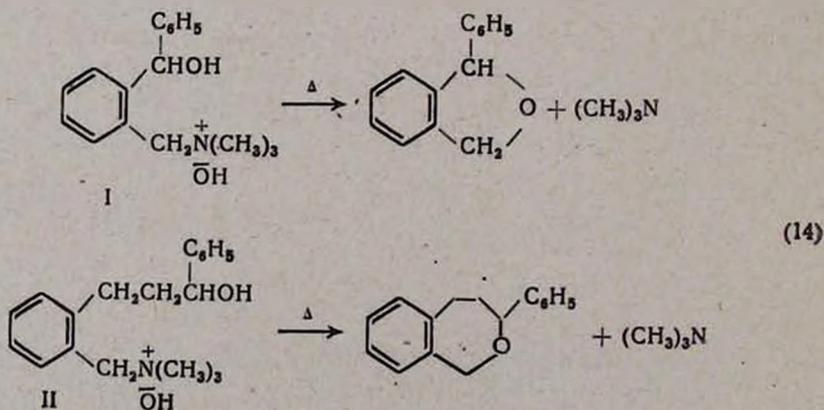


и предположили, что и в случае [22] сначала образуется гликоль, а затем из него окись. Однако авторы [22] повторили опыт Эмде и показали [24], что и в этом случае сначала образуется окись этилена, переходящая затем в гликоль.

В случае триметил- β,β -дифенил- β -оксиэтиламмония [22] в основном образуются дифенилацетальдегид и немного α,α -дифенилгликоля. Весьма возможно, что и в этом случае реакция идет через промежуточный этиленоксид с последующей изомеризацией и гидратацией, соответственно.

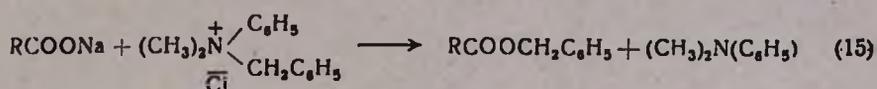


Из более поздних отметим работы [25, 26] по образованию 5- и 7-членных кислородсодержащих колец при расщеплении гидроокисей I и II

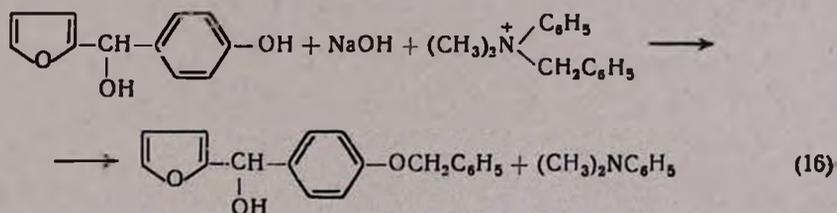


В 1911 г. на заседании Русского физико-химического общества Порай-Кошицем от своего и от имени Максимова было сделано сообщение [27], которое гласило: «Бензиловые эфиры фенолов просто и удобно получают при перегонке с водяным паром водного раствора соответствующего фенолята натрия и хлористого диметилфенилбензиламмония, взятых в молярных количествах».

Бензилирующая способность лейкотропа была широко использована Порай-Кошицем в реакциях O-, S-, N- и C-алкилирования [27, 28]. По этому способу были получены бензиловые эфиры α - и β -нафтолов, фенола, салициловой и тиосалициловой кислот (простые эфиры). Были испробованы ксантогеновые соли, лейкосоединения красящих веществ индиговой группы. С солями карбоновых кислот реакция в водном растворе шла очень медленно. Поэтому эфиры кислот (уксусной, масляной, бензойной и др.) получали нагреванием на масляной или водяной бане смеси сухих натриевой соли кислоты и лейкотропа.



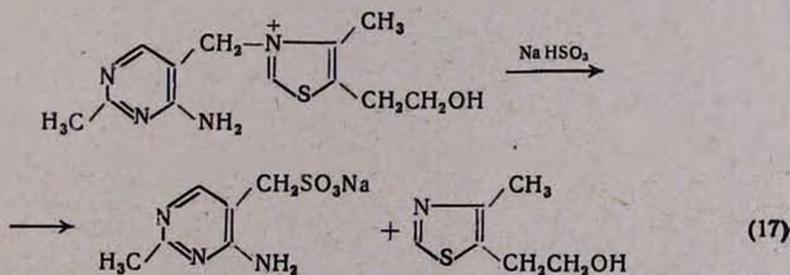
При наличии в молекуле спиртового и фенольного гидроксила бензилируется фенольный. Так, в водной среде оксифенилфурфурилкарбинол в присутствии двойного мольного количества лейкотропа и едкого натра образует бензиловый эфир фенола.



Взаимодействием лейкотропа с роданистым калием был выделен устойчивый кристаллический продукт—роданат диметилбензилфениламмония, который при 100° распадался на бензилтиоцианат и диметиламин.

С помощью лейкотропа Чугаев и Хлопин [29] алкилировали в водном растворе натрийтелурид в бензилтелурид.

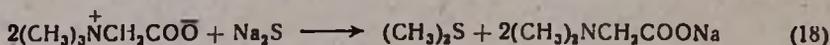
S-алкилирование осуществлялось и взаимодействием тиамина (витамин В₁) с бисульфитом натрия [30].



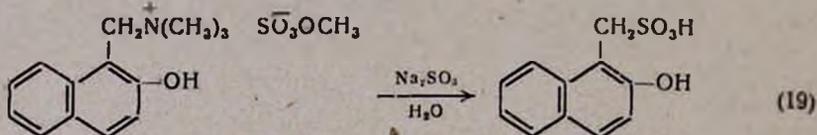
Снайдер и Спэк [31] лейкотропом бензилировали бисульфит, сульфит, гидросульфид, сульфид, тиосульфат натрия.

В [32] было показано, что бромистый диметилаллилфениламмоний является таким же хорошим аллилирующим агентом, как и лейкотроп бензилирующим. Было установлено влияние природы остальных групп, связанных с азотом, на легкость алкилирования. Так, например, в условиях, при которых лейкотроп и хлористый диметилаллилфениламмоний легко алкилируют, хлористый триметилбензиламмоний не изменяется [32]. Аналогично ведут себя йодистый триметилфениламмоний и бромистый *n*-тетрабутиламмоний. Алкилирующая способность последних проявляется при более высоких температурах в диэтиленгликоле.

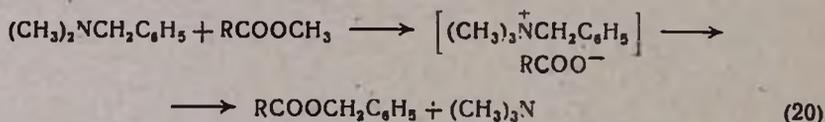
S-алкилирование осуществлено и взаимодействием бетайна с органическими сульфидами, сульфидом натрия [33]



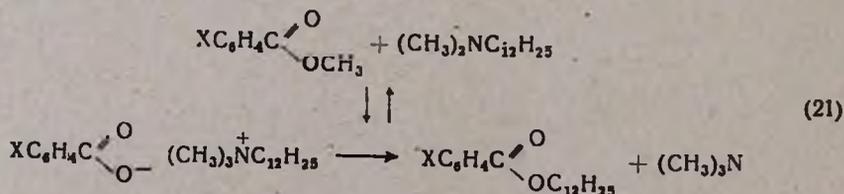
и метилсульфометилатом 1-диметиламинометил-2-оксинафталина [34].



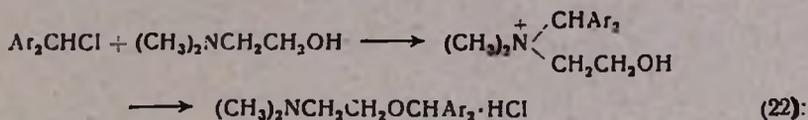
Переалкилирование эфиров третичными аминами [35—37] происходит через предварительное образование четвертичного аммониевого катиона и аниона кислоты с последующим нуклеофильным замещением.



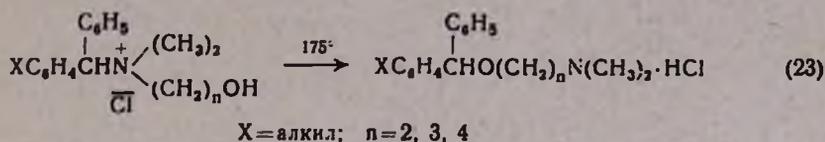
С целью изучения этой реакции, особенно ее второй стадии—нуклеофильного замещения, и установления влияния различных заместителей в ядре, изучалось взаимодействие метиловых эфиров *p*-нитробензойной и *o*-хлорбензойной кислот с различными третичными аминами [37]. С диметил-*p*-метил-, *p*-хлор-, -*n*-метокси-, *o*,*n*-дихлорбензиламинами были получены бензиловые эфиры с высокими выходами. Диметил-*p*-нитробензиламин дал только следы бензилового эфира. Диметилдодециламин образовал додециловый эфир, хотя до этого считалось, что алкилирование осуществляется группами типа бензил и метил. Таким образом, авторами было показано, что у высших алкильных групп может происходить нуклеофильное замещение. Образование додецилового эфира авторы объясняют обратимостью реакции и сдвигом равновесия вследствие летучести триметиламина.



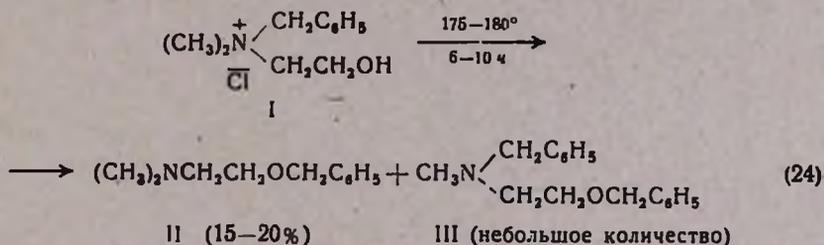
Внутримолекулярное О-алкилирование имеет место не только при нагревании гидроокиси аммония, но и солей. Так, например, нагревание солей, образующихся в результате взаимодействия диметилэтанол-амина и бензгидрилхлоридов, выше температуры их плавления или в растворителе [38, 39] приводит к образованию бензгидриловых эфиров диметилэтанол-амина.



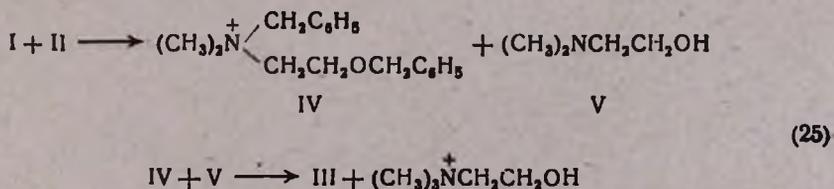
Миджояном и сотрудниками были синтезированы диалкиламино-алкиловые эфиры *o*-, *m*-, *p*-замещенных бензгидрилов [40—43] нагреванием соответствующих четвертичных аммониевых солей.



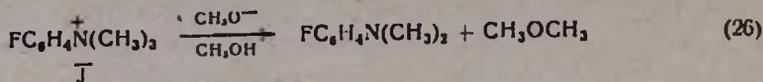
Кузнецов и Чигарева [44] внутримолекулярным О-алкилированием получали бензиловый эфир диметилэтанол-амина



Увеличение продолжительности нагревания до 40 ч приводит к повышению выхода III до 25—30% и понижению II до 5%, что указывает на участие II в образовании III, согласно схеме 25.



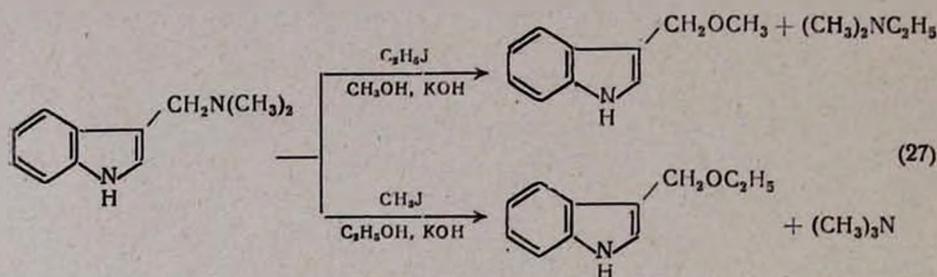
К сожалению, в статье нет сведений о составе реакционного остатка. Родионов [45] в качестве О- и N-метилирующего агента предложил метил-*n*-толуолсульфонат диметиланилина, сходный по строению с хлористым триметилфениламмонием. Судя по нижеприведенным данным, еще более удобным метилирующим агентом может быть триметилфторфениламмоний. Беван и Бик [46] изучали кинетику реакции деметилирования некоторых триметил(фторфенил)аммоний йодидов с метоксидом натрия в абсолютном метаноле.



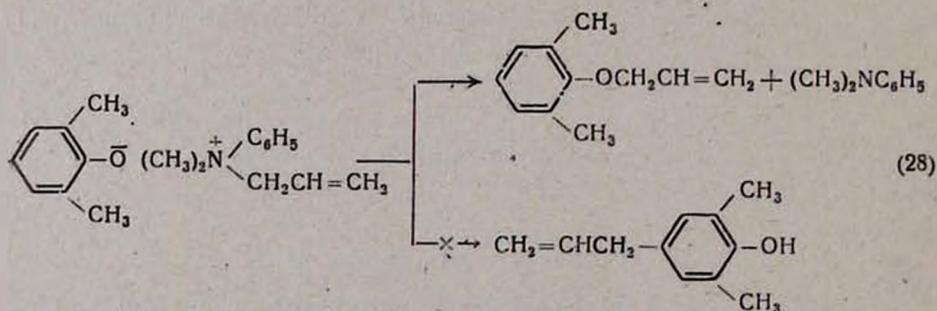
Было показано, что метильный заместитель в фенильной группе затрудняет, а электрооттягивающий фтор облегчает замещение, причем константа скорости реакции падает при переходе от *o*- к *m* и *p*-изомеру



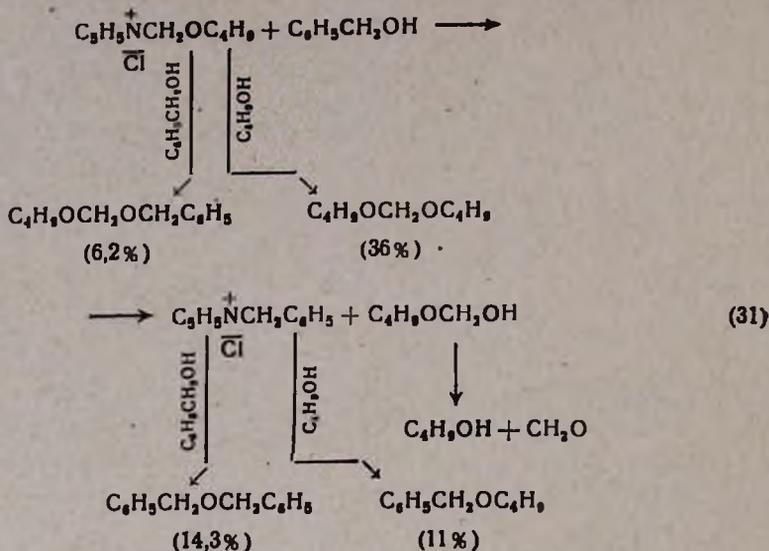
Гейсман и Арди-Армен [47] убедительно показали, что алкилирование метанола грамином в присутствии едкого кали и йодистого метила происходит через стадию йодалкилата грамина, который и алкилирует метанол (схема 27), а не через гидролитическое расщепление грамина на β -оксиметилиндол с последующим алкилированием йодистым метилом, как предполагали авторы этой реакции [48].



Тарбел и Воган [49] взаимодействием 2,6-диметилфенолята калия с бромистым диметилаллилфениламмонием в абсолютном пропаноле выделили бесцветные, очень гигроскопичные кристаллы фенолята диметилаллилфениламмония и показали, что последний при нагревании до 65° расщепляется на диметиланилин и эфир фенола.

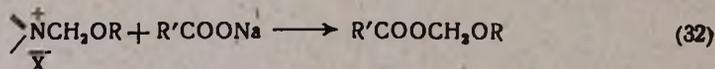


Отсутствие продукта С-алкилирования авторы рассматривали как свидетельство против ионного механизма клеазеновской перегруппировки. Позднее Виттиг взаимодействием β -нафтолята натрия с хлористым тетраметиламмонием в абсолютном метаноле выделил некристаллизующую вязкую массу, расщепляющуюся при 110° на триметиламин и β -метоксинафталин (неролин) [50]. Систематическими исследованиями

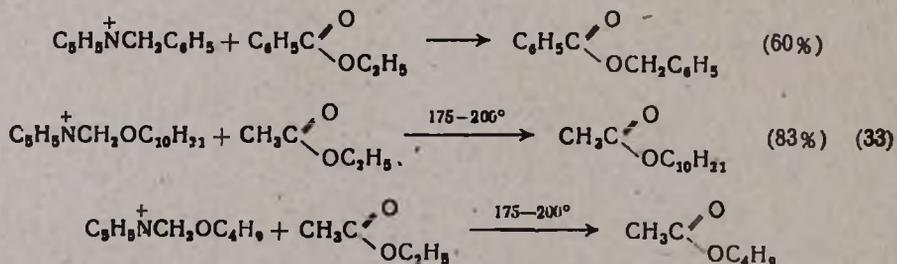


Представления эти, естественно, привели к мысли о родстве этих реакций с реакциями дегидратации спиртов [56]. Отсюда вывод: замена в этих реакциях алкилпиридиния галондородной солью пиридина должна привести к продуктам дегидратации.

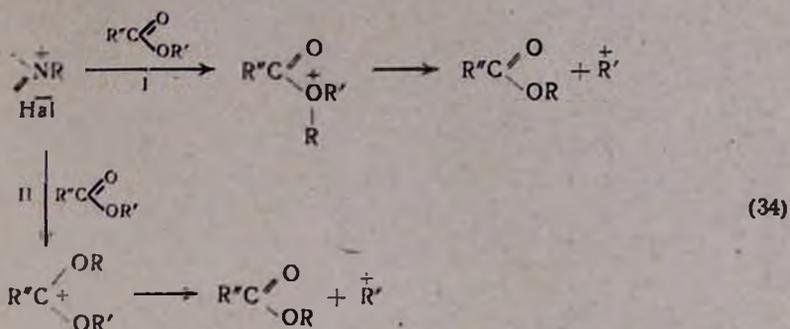
Указанные соли использовались и для алкилирования кислот.



Таким образом, был разработан и предложен метод синтеза ряда алкоксиметилвых эфиров алифатических, ароматических, жирно-ароматических карбоновых кислот [52]. Было показано, что алкоксиметилвые эфиры при нагревании со свободной карбоновой кислотой отщепляют формальдегид и переходят в алкиловые эфиры. Изучалось также взаимодействие с эфирами карбоновых кислот.



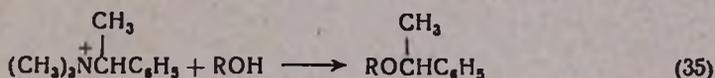
Отщепление CH_2O в данном случае авторы объясняют высокой температурой реакции, ссылаясь на данные Измайльского и Богословского [60], показавших, что метилоксиметилвый эфир салициловой кислоты отщепляет CH_2O уже при $140-150^\circ$. Предлагаются [52] следующие схемы реакции:



Аналогия с реакцией спиртов заставляет авторов отдать предпочтение схеме I.

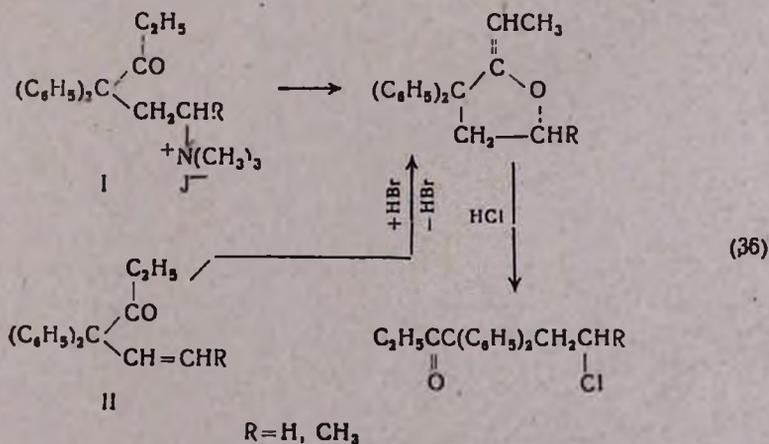
Солями алкоксиметилпиридиния была алкилирована и целлюлоза [61]. При этом выяснилось, что легкость алкилирования целлюлозы сильно зависит от величины алкильной группы в алкоксиметильной. Так, например, октадецилоксиметилпиридиний алкилирует уже при 100°, в этих условиях *n*-бутоксиметилпиридиний в реакцию не вступает.

Механизм алкилирования спиртов и фенолов изучался Курсановым и Виттом. В результате взаимодействия метанола, этанола и *n*-бутанола с оптически активной солью триметил- α -фенилэтиламмония при 135—155° были получены неактивные эфиры указанных спиртов.

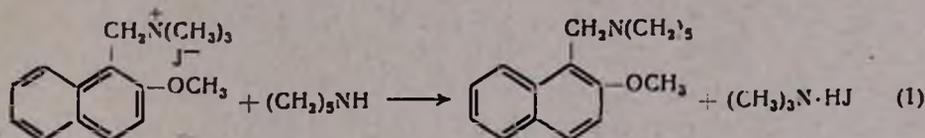


Непрореагировавшая часть соли почти полностью сохранила оптическую активность. Был сделан вывод, что в этих условиях реакция имеет асинхронный механизм—через промежуточное образование иона карбония [13].

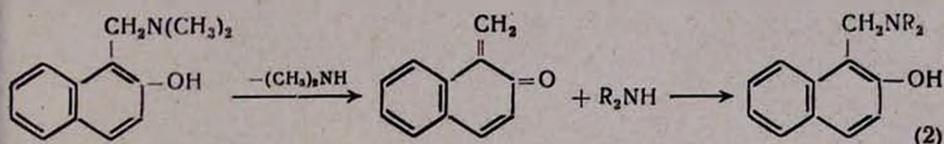
Механизму O-алкилирования, наблюдаемому при нагревании йодметилата γ -диалкиламинокетонов типа I, посвящен ряд работ Еастона и сотр. [15, 62—64]. Продукты этой реакции—этилидентетрагидрофураны, можно получить и из II присоединением HBr и его удалением в вакууме.



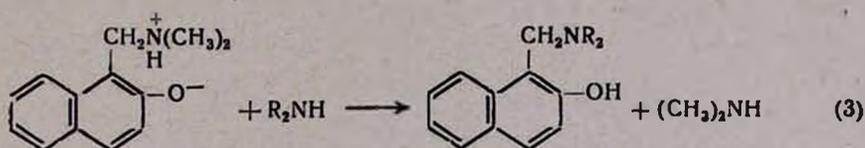
Снайдером было показано [71], что йодметилат α -диметиламино-метил- β -метоксинафталина своей активностью в реакциях алкилирования напоминает соли бензиламина.



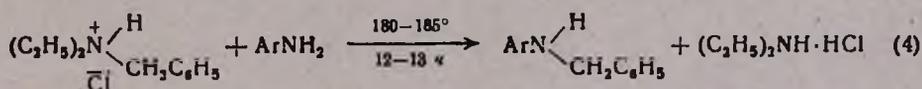
α -Диметиламинометил- β -оксинафталин способен к алкилированию и в свободном виде. Факт этот рассматривался как свидетельство участия фенольного водорода в реакциях алкилирования фенольными основаниями Манниха, делающего возможным отщепление амина с образованием непредельного соединения, осуществляющего алкилирование.



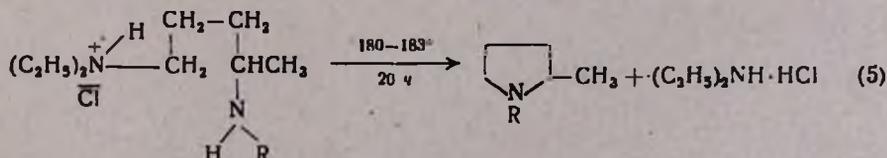
Однако не исключена возможность, что *o*-диалкиламинометилфенолы образуют внутренний аммонийфенолят, который и алкилирует.



В пользу такого представления говорят и исследования Ставровской [72], показавшие способность хлористоводородной соли диэтилбензиламина, не способного к отщеплению, алкилировать ароматические амины,

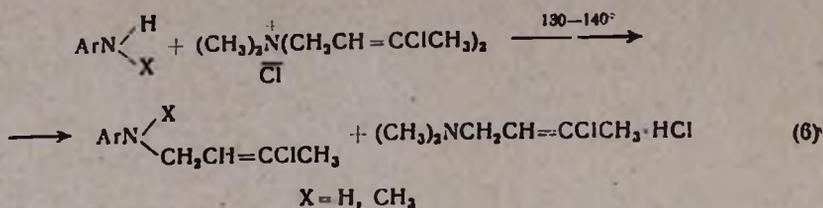


а также образование α -метилпирролидина из моногидрохлорида 1-диэтиламино-4-алкиламинопентана

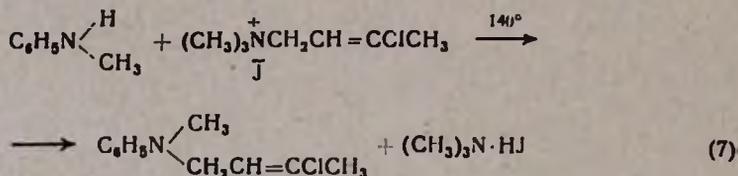


Для получения моногидрохлорида в трубку загружают мольные количества свободного диамина и его дигидрохлорида.

Удобным N-алкилирующим агентом является и хлористый диметилди(3-хлор-2-бутил)аммоний. Этой солью алкилировались анилин, метиланилин, *o*-, *p*-толуидины, *p*-анизидин [73], *m*-толуидин [74], α - и β -нафтиламины [75].

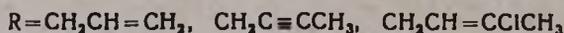
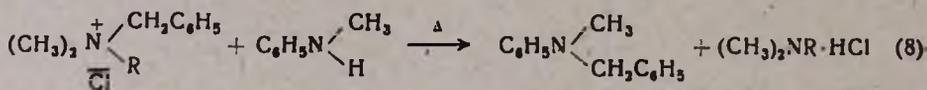


Продукты алкилирования получаются чистыми и с высокими выходами (85—95%). При непосредственном взаимодействии анилина с 1,3-дихлор-2-бутеном выходы ниже и трудно избежать образования продукта диалкилирования даже при значительном избытке анилина. Метиланилин алкилировался и йодистым триметил (3-хлор-2-бутенил) аммонием [76].



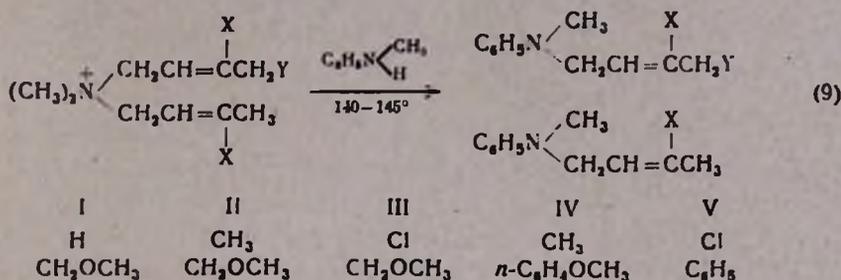
Алкилирующая способность ЧАС использовалась не только в синтетических целях. В своих обширных исследованиях, посвященных выяснению сравнительной прочности связи с азотом различных групп, входящих в аммониевый комплекс, Браун, наряду с другими методами, использовал и реакцию N-алкилирования аминов солями четырехзамещенного аммония и показал ряд преимуществ этого метода [77].

Позднее также пользовались этим методом. Так, например, для уточнения вопроса о том, какова сравнительная прочность связи бензильной и некоторых аллильного типа групп с азотом в аммониевом катионе нагревали смесь метиланилина и четвертичной аммониевой соли, содержащей бензильную и аллильного типа группу [78, 79]. Во всех испытанных случаях был получен метилбензиланилин.



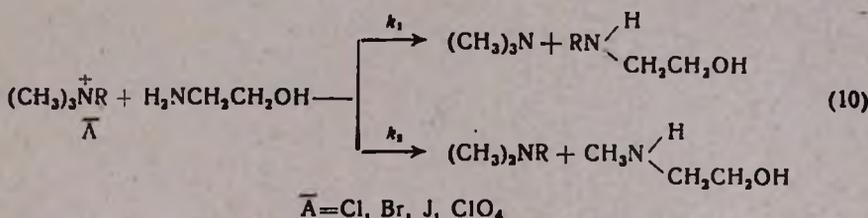
В результате нагревания смеси эквимольных количеств метиланилина и йодистых солей триметилбензил- и триметилаллиламмония также был получен метилбензиланилин. Аналогичные данные были получены алкилированием метиланилина йодистым метилаллилдобензиламмонием и *o*-толуидина бромистым метилаллилбензилфениламмонием [79]. В обоих случаях были получены продукты бензилирования—метилбензиланилин и метилбензил-*o*-толуидин. Таким образом, вопреки данным [80, 81] и в соответствии с данными Ведекинда [6], было установлено, что бензильная группа подвижнее аллильной. Было показано также, что бензильная группа подвижнее 2-бутильной и 3-хлор-2-бутенильной

групп. Изучалось взаимодействие нескольких четвертичных аммониевых солей, содержащих заместитель в σ -положении β, γ -непредельной группы с метиланилином [16].



Во всех случаях образуется смесь обоих возможных продуктов алкилирования практически почти в равных количествах с небольшим преобладанием продукта, содержащего фенильный заместитель (в случае солей IV и V).

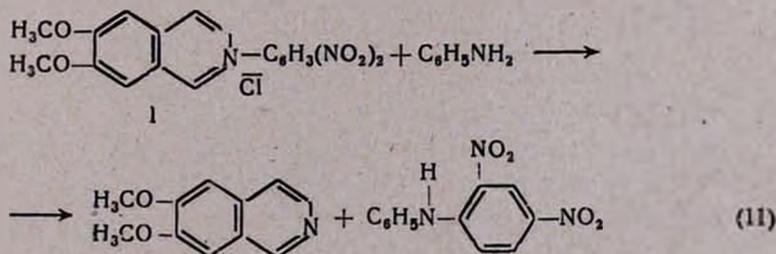
Изучалась кинетика алкилирования этаноламина солями триметилалкиламмония при 154°.



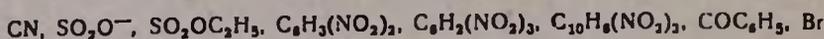
При этом было установлено, что природа аниона не оказывает влияния на скорость реакции [82]. Как и следовало ожидать, аллильная группа оказалась подвижнее метильной, а последняя—изопропильной, этильной, пропильной, бутильной и изобутильной.

В случае йодистых триметил- и триэтиланилиния алкилирование происходит особенно легко из-за пониженной основности ароматических аминов.

Интересный пример N-алкилирования наблюдали Кабачник и Цицер [78]. Им было установлено, что в результате взаимодействия хлор-(2,4-динитрофенилата)-6,7-диметоксизохинолина с анилином имеет место не размыкание изохинолинового кольца, как в случае взаимодействия хлор (2,4-динитрофенилата) изохинолина с фенолгидразином [79], а N-алкилирование анилина по схеме 11.

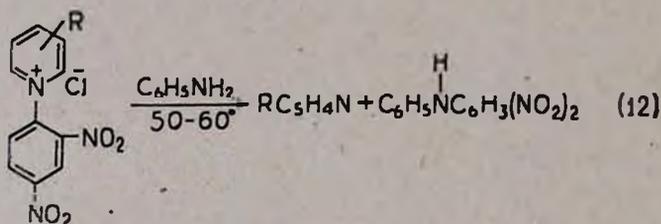


Аналогично протекает реакция с толуидином и пиперидином. Авторы объясняют это диссоциацией I на 6,7-диметоксинизохинолин и 2,4-динитрохлорбензол; последний и реагирует с анилином. Приводится ряд радикалов R, в котором падает способность солей пиридиния к размыканию пиридинового кольца и повышается легкость к диссоциации на RX и пиридин (соответственно изохинолин и т. д.).

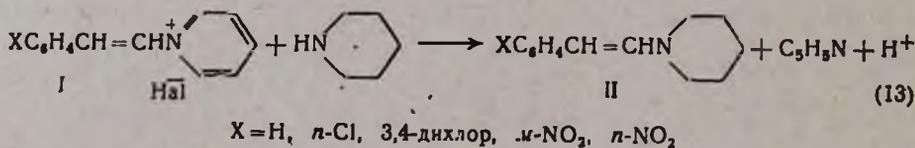


Более вероятно синхронное алкилирование указанными солями, а не через предварительную диссоциацию на амин и RX. С этой точки зрения положение бензоильной группы в этом ряду ясно свидетельствует о том, что в реакциях ацилирования галоидангидридами карбоновых кислот в присутствии пиридина последний играет не просто роль связывающего галоидоводород. Ацилирующим является непрочный промежуточный комплекс пиридина с хлорангидридом кислоты [85, 86]. Вомпе и Турцина показали [87], что хлор(2,4-динитрофенилат)пиридин в спиртовом растворе как на холоду, так и при нагревании почти количественно расщепляется анилином с образованием гидрохлорида дианила глутаконного альдегида.

При наличии в β -, γ -положении пиридинового кольца электроположительных заместителей ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{NHCOCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{NHC}_6\text{H}_5$) кольцо пиридина стабилизируется и имеет место алкилирование анилина с образованием 2,4-динитродифениламина.



В результате взаимодействия пиперидина со стирилпиридиниевыми солями I, как показали Кронке и Фогт [88], образуются стирилпиперидины II.

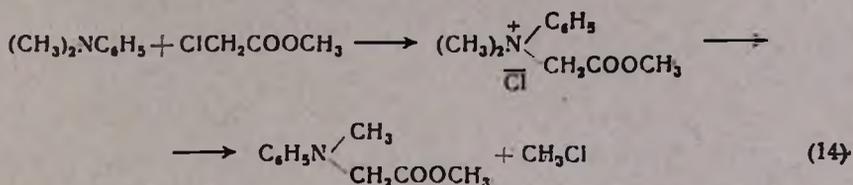


В этих примерах заслуживает особого внимания тот факт, что алкилирующими являются арильные [83, 87] и стирильные [88] группы, т. е. α -ненасыщенные группы.

Имеются интересные примеры переалкилирования третичного амина через промежуточное образование ЧАС. Еще в 1884 г. Зильберштейном было показано, что в результате взаимодействия диметиланилина с

метилловым эфиром хлоруксусной кислоты образуется метиловый эфир N-метил-N-фенилгликоля и выделяется хлористый метил [89].

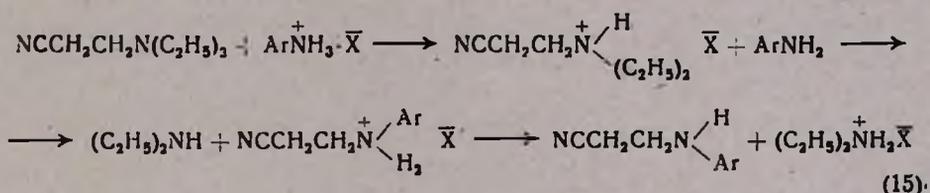
Реакция эта, безусловно, происходит через стадию образования ЧАС.



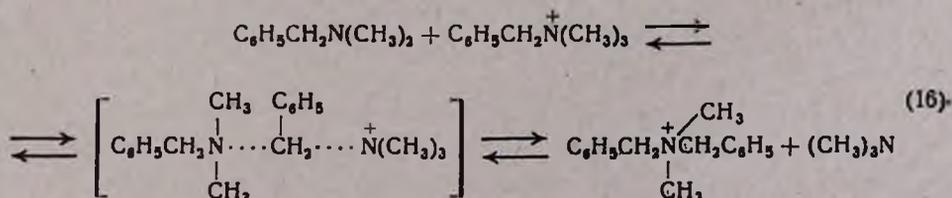
Позднее Ведскинд [90] в результате расщепления четвертичной аммониевой соли из диметиланилина и метилового эфира йодуксусной кислоты при 125—140° получил метиловый эфир N-метил-N-фенилгликоля и йодистый триметилфениламмоний.

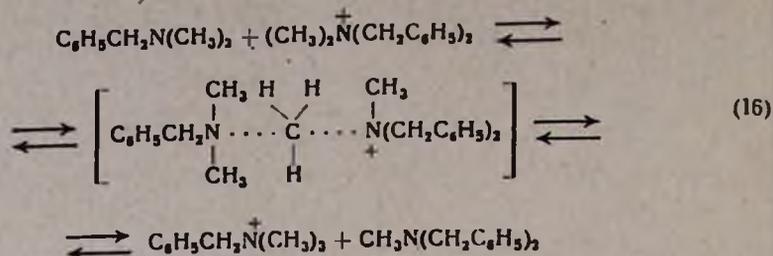
Продукты переалкилирования были получены Брауном при взаимодействии диметиланилина с бром- или йодацетофеноном при 100° [91]

Бехли [92], затем и Бауер с сотр. [93] независимо друг от друга показали способность переалкилирования в ряду β-диалкиламинопропионитрила. В данном случае алкилирование может происходить как по механизму отщепления-присоединения, так и непосредственно. Бехли [94]—сторонник механизма отщепления-присоединения. В отличие от него Бауер считает, что имеет место непосредственное алкилирование, т. е. предлагает механизм нуклеофильного замещения.



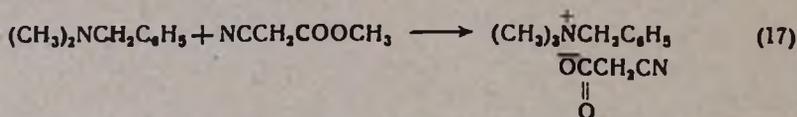
Свайдер с сотр. [95] наблюдал образование метилдибензиламина при взаимодействии диметилбензиламина с хлористым триметилбензиламмонием. Далее было показано [96], что реакция диспропорционированная диметилбензиламина с образованием метилдибензиламина и триметиламина имеет место и при продолжительном нагревании (200°) диметилбензиламина в присутствии каталитического количества своего йодметилата.





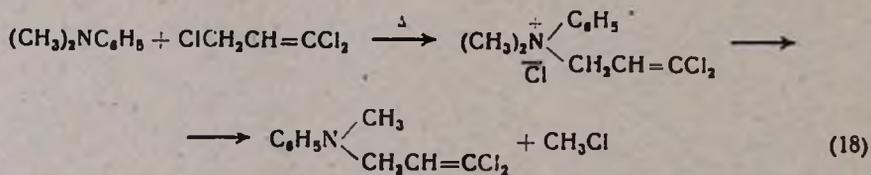
Аналогично диметилтениламин превращается в метилдитениламин, а диметилфурфурил—в метилдифурфуриламмин. При применении в реакции смеси аминов, наряду с нормальным продуктом, образуются и смешанные, например, метилбензил- α -фурфуриламмин и метилбензил- α -тениламмин.

Образование метилдибензиламина побочно наблюдалось и при алкилировании метилового эфира циануксусной кислоты диметилбензиламинном [97], которое представляется через промежуточное образование соли триметилбензиламмония.

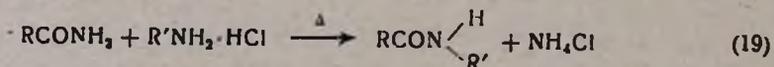


Таким образом, катион аммония играет как бы роль катализатора. Отмечают, что третичные амины, не содержащие групп типа бензильной, в реакцию не вступают.

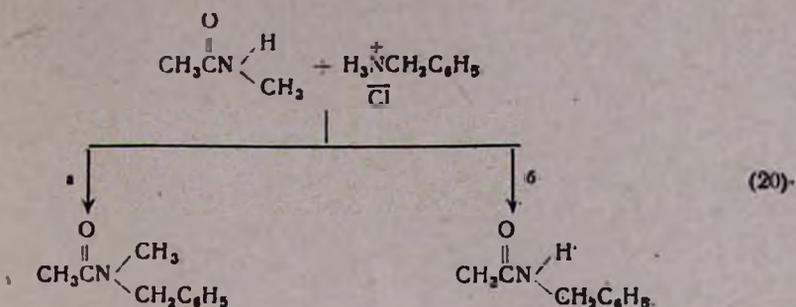
Фрейдлина и Семенов в результате нагревания 1,1,3-трихлор-2-пропена с диметиланилином получили метилфенил (3,3-дихлор-2-пропенил)-амин [98]. Образование последнего представляется через стадию четвертичной аммониевой соли с последующим отщеплением хлористого метила.



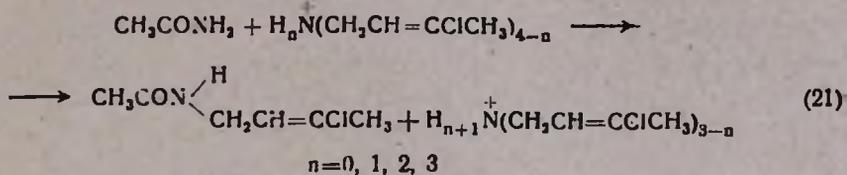
Аммониевыми солями алкилируются и амиды карбоновых кислот. Реакция Гейлгет-Илиона [99], хотя и рассматривается как ацилирование



солей аминов, на самом деле представляет собой алкилирование амидов, о чем свидетельствует образование N-метил-N-бензилацетамида (схема 20, путь а), а не N-бензилацетамида (путь б) при взаимодействии N-метилацетамида с гидрохлоридом бензиламина [100].



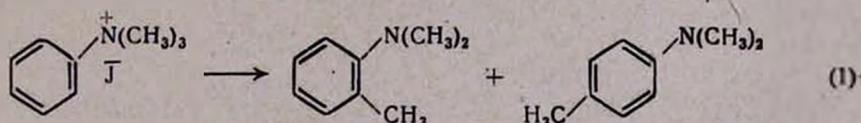
Алкилирование солями аммония особенно важно в тех случаях, когда из-за легкой гидролизуемости амида исключается возможность его алкилирования в водно-щелочной среде, как, например, в случае ацетамида [100].



Наилучшие выходы получаются при $n=3$ (85%), т. е. в случае соли первичного амина, и при $n=0$, т. е. ЧАС (62%).

Углерод-алкилирование

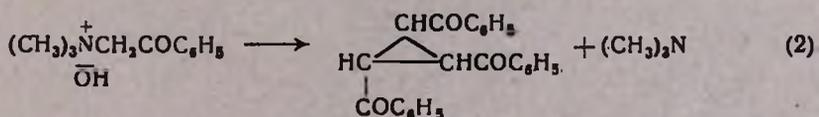
Ранними примерами С-алкилирования солями четырехзамещенного аммония могут служить наблюдаемое Гоффманом [101] образование N,N-диметилтолуидинов при термическом расщеплении расплавленного йодистого триметилфенилammония



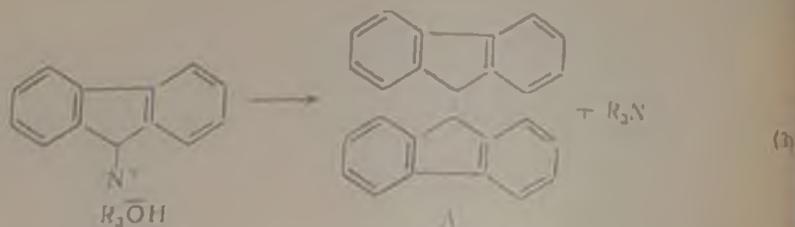
а также исследования Ладенбурга [102—104] и Ланге [105] по синтезу пиридиновых оснований нагреванием (270—290°) йодаalkилатов пиридина в запаянной ампуле.

Впоследствии Чичибабин и Рюшмина [106] показали, что в присутствии порошка меди или полухлористой меди можно достигнуть аналогичных результатов и в открытой системе в менее жестких условиях.

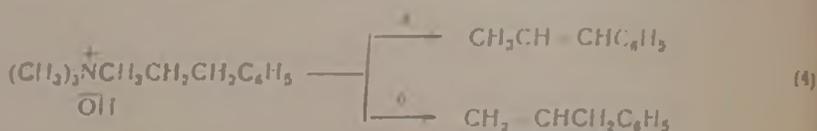
Интересный пример С-алкилирования наблюдал Браун [107] при расщеплении гидроокиси триметилфенацетилammония, приведшего к образованию 1,2,3-трибензоилциклопропана.



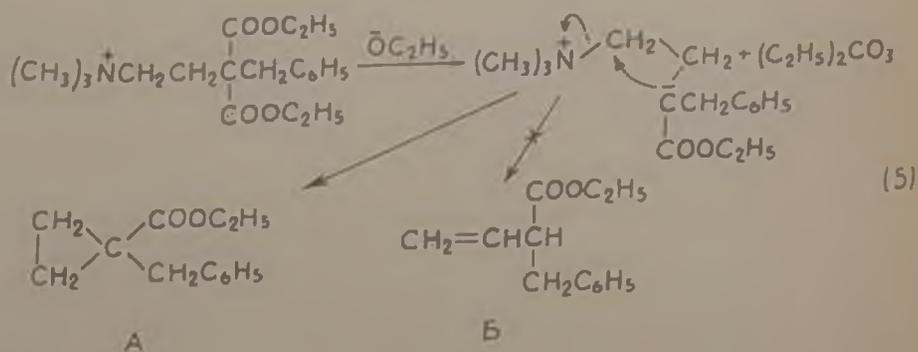
При расщеплении гидроокиси триметил- и триэтилфлуоренил-аммония Мигольд с сотр. [108] наблюдали образование 1,1-бифлуоренилла (А)



Следует отметить, что не исключена возможность образования А в результате межмолекулярного С-алкилирования с последующим β-отщеплением. Авторы рассматривали образование А как результат α-отщепления и предсказали возможность γ-отщепления с образованием производного циклопропана при наличии в γ-положении активирующей группы. Такой группой может служить фенильная С. С этой точки зрения образование вместо 3-фенилпропана 1-фенилпропена при расщеплении гидроокиси триметил (3-фенилпропил) аммония [109] можно было рассматривать как указание на γ-отщепление с перегруппировкой Вагнера. Однако образование этого соединения могло иметь место и в результате β-отщепления с последующей миграцией водородного атома.

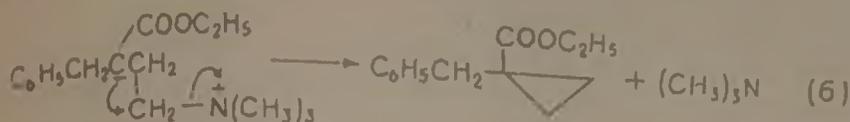


Поэтому Мигольд и Роджерс [110] объектом исследования избрали этансид триметил (3,3-дикарбэтоксип-1-фенилбутил) аммония, в котором водородные атомы замещены группами, способными отщепляться под действием нуклеофильного аниона.

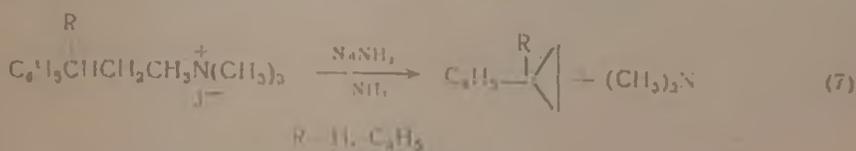


К сожалению, как это было установлено впоследствии Вейнстоком [111], этиловый эфир 1-бензилциклопропанкарбоновой кислоты (А) авторы приняли ошибочно за этиловый эфир α-бензилзакротоновой кислоты (Б) и поэтому считали, что произошло γ-отщепление с перегруппировкой

Виссера. Образование циклопропанового кольца Вейнсток рассматривал как замещение триметиламина стабильным карбанионом, генерированным в γ -положении к азоту в результате декарбоксилирования.

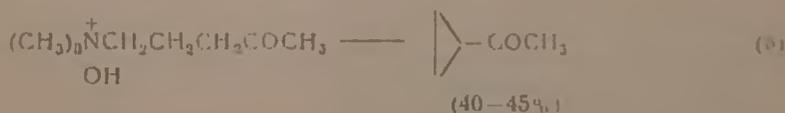


Ротгер [112] признал правоту Вейнстока относительно строения продукта реакции, но предпочел объяснить процесс как внутримолекулярное замыкание кольца, происходящее синхронно с декарбоксилированием, и приписывая специальную роль карбоксильной группе для объяснения, почему в данном случае образуется циклопропановое кольцо, а в случае гофмановского расщепления гидроксили триметил(3-фенилпропил)аммония не образуется. В связи с этим уместно привести результаты исследований Бумгарднера, посвященных реакциям отщепления. Им показано, что в результате расщепления гидроксили триметил(3,3-дифенилпропил)аммония наряду с олефином образуется и существенное количество циклопропанового производного [113]. Кроме того, соли триметил(3-фенилпропил)- и -(3,3-дифенилпропил)аммония под действием амида натрия в жидком аммиаке образуют фенилциклопропан (80%) и 1,1-дифенилциклопропан (78%) [114].



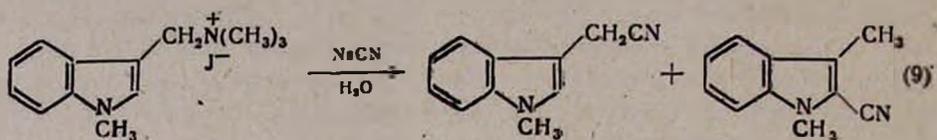
Таким образом, декарбоксилирование не играет существенной роли, важно образование карбанионного центра в γ -положении к азоту. Будет ли это через декарбоксилирование или отрыв протона — не имеет особого значения.

Слободин и Селезнева [115] наблюдали образование производного циклопропана в результате нечерпывающего метилирования 1-диметиламино-4-пентаона.

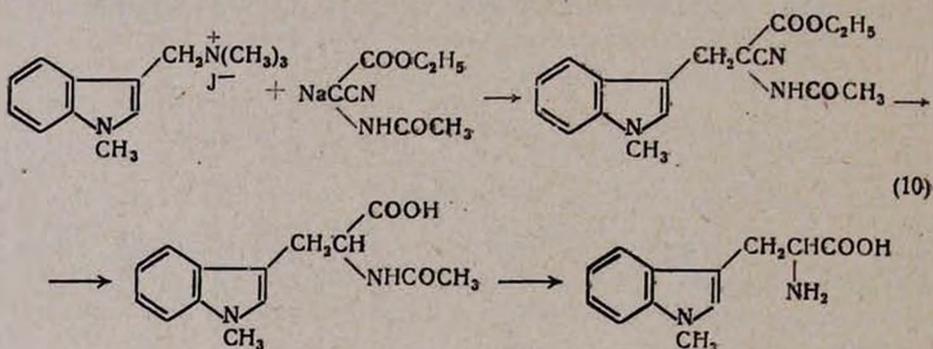


Систематические исследования по C-алкилированию солями четырехзамещенного аммония проводились Свайдером и его сотрудниками. Успешно проводимые до этого маннинговскими основаниями и их четвертичными солями реакции C-алкилирования соединений, имеющих активную метиленовую группу, интерпретировались не как непосредственное алкилирование, а как отщепление с последующей конденсацией по Михаэлю.

Снайдером было показано, что хлористым диметилфенилбензиламонием, широко применяющимся для O-, S-, N-алкилирования, можно осуществить алкилирование натриймалонового и ацетоуксусного эфиров [116]. В данном примере исключается механизм отщепления-присоединения. Далее было показано, что C-алкилирование можно осуществить не только грамином и его йодметилатом [117], для которых не исключается механизм отщепления-присоединения, но и йодметилатом 1-метилграмина [118]. В результате взаимодействия с цианистым натрием в водной среде [119] образуется, наряду с 1-метил-3-индолацетонитрилом, также и его изомер—1,3-диметил-2-цианиндолил.



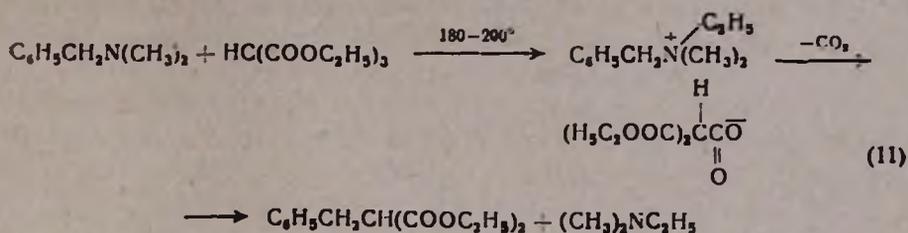
Образование последнего можно рассматривать и как результат нуклеофильного замещения, но с переносом реакционного центра, приводящим к аллильной изомеризации. Алкилированием натриевого производного этилового эфира ацетиламинопантуксусной кислоты [120] был осуществлен синтез 1-метилтриптофана.



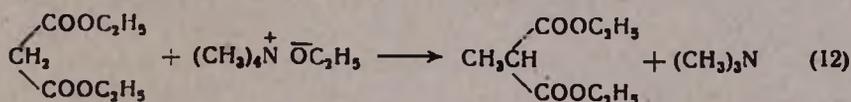
Авторы указывают, что синтез интересен и как пример легкого алкилирования четвертичной аммониевой солью в случае, когда механизм промежуточного отщепления не может иметь места.

Снайдером с сотр. была установлена возможность алкилирования циануксусного эфира и других эфиров, содержащих метиленовую или метиновую группу, и такими третичными аминами как 1-метилграмин, диметилбензиламин [95, 121].

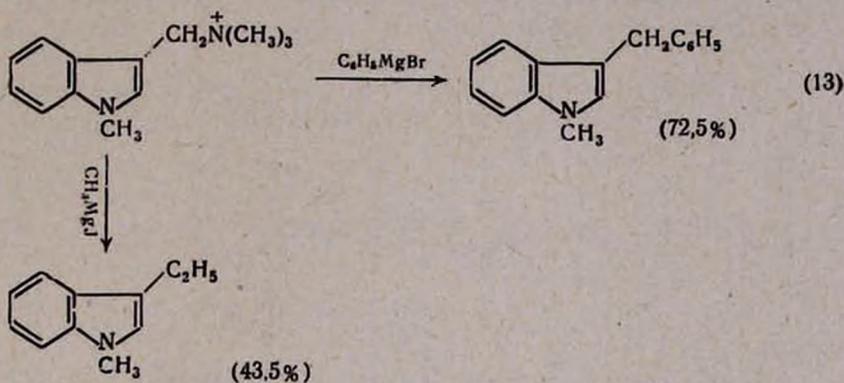
При этом было установлено, что в результате алкилирования отщепляется не диалкиламин, а триалкиламин [95], что ясно указывает на то, что первой стадией является образование четырехзамещенного аммониевого соединения, катион которого и является активным алкилирующим агентом.



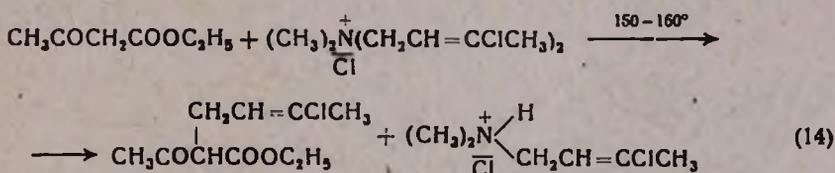
Интересный пример С-алкилирования имеется у Виттига [50]. Малоновый эфир был монометилирован этоксидом тетраметиламмония.



ЧАС алкилировали и Гриньяровские реактивы [122].



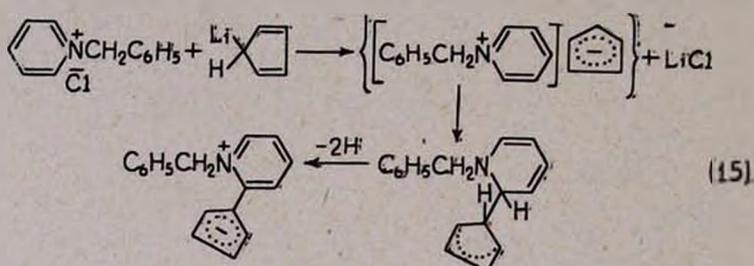
Далее показано, что можно осуществить термическое алкилирование фенилацетилена, малонового и ацетоуксусного эфиров [123].



Сеткина и Курсанов в своих исследованиях по алкилированию фенолов и нафтолов хлористым диметилфенилбензиламмонием и бензилпиридинием [59] отмечают, что в отличие от фенолов, у которых происходит как О-, так и С-алкилирование, в случае нафтолов образуются лишь продукты бензилирования в ядро в орто- и пара-положениях к гидроксильной группе. Механизм алкилирования фенолов изучали Курсанов и Витт [13, 14]. На основании результатов взаимодействия оптически активного йодистого триметил- α -фенилэтиламмония с резорцином и флороглюцином, взятых в избытке, приведшего к образованию α -фенилэтилфенолов, не обладающих оптической активностью, был сделан

вывод, что реакция алкилирования асфиропа. Вывод был подтвержден также реакцией оптически активной соли с дейтерорезорцином, являющимся алкилируемым фенолом и донором дейтерия. Образовавшийся α -фенилэтилрезорцин содержал в фенилэтильной группе 6—10% дейтерия от рассчитанного, что указывает на промежуточное образование карбониевого иона. Из данных по глубине обмена следует, что скорость дейтерообмена по крайней мере в 10 раз меньше скорости С-алкилирования

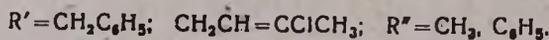
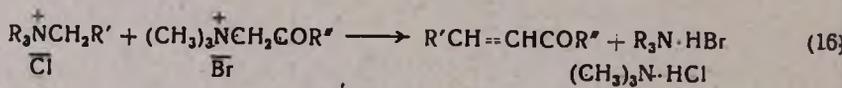
резорцина карбониевым ионом $C_6H_5^+CH_2CH_3$.
Исключительно интересное С-алкилирование было осуществлено Курсановым, Баранецкой и Сеткиной [124]. Взаимодействием хлористого бензилпиридиния с циклопентадиениллитием ими был получен устойчивый биполярный ион. Предполагается, что сначала образуется соединение типа солей Шленка и далее устойчивый анион циклопентадиенила взаимодействует с местами наименьшей электронной плотности пиридиниевого кольца (α - и γ -положения) с последующим отщеплением двух атомов водорода.



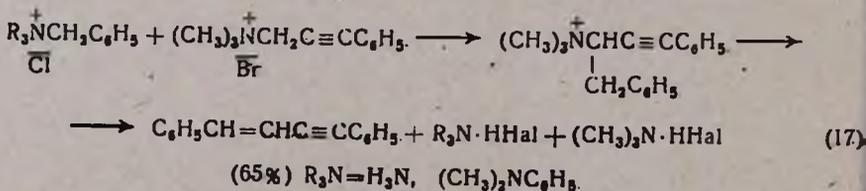
В заключение приведем примеры алкилирования ЧАС, в которых роли С-Н кислоты выступает сама ЧАС [125].

В качестве алкилирующих использованы хлористые соли диметилфенилбензил-, диметилфенил(3-хлор-2-бутенил)- и бензиламмония. Алкилированию были подвергнуты бромистые соли триметилфенил-, (I)-ацетонил- II и -3-фенилпропаргиламмония III.

В результате нагревания эвтомольной смеси алкилируемой и алкилирующей ЧАС в случае солей I и II образуются α -непредельные кетоны,



а в случае соли III—производные винилацетиленов.



Таким образом, первичный продукт реакции в условиях термического алкилирования подвергается β -отщеплению.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Hofmann, Ber., 14, 494, 659 (1881).
2. A. Hofmann, Lieb. Ann., 78, 253 (1851).
3. E. Wedekind, Z. Electrochem., 12, 330, 515 (1906).
4. E. Wedekind, O. Wedekind, F. Paschke, Ber., 41, 1029 (1908).
5. E. Wedekind, F. Paschke, Ber., 41, 2659 (1908).
6. E. Wedekind, F. Paschke, Ber., 43, 1303 (1910).
7. E. Fischer, Ber., 40, 5000 (1907).
8. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР, 133, 1334 (1960).
9. В. Emmert, N. Roh, Ber., 58, 503 (1925).
10. А. Ф. Вомпе, ДАН СССР, 60, 803 (1948).
11. М. Г. Инджикян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 411 (1957).
12. H. R. Snyder, I. H. Branster, J. Am. Chem. Soc., 71, 291 (1949).
13. Д. Н. Курсанов, С. В. Витт, ДАН СССР, 113, 607 (1957).
14. Д. Н. Курсанов, С. В. Витт, ДАН СССР, 113, 1066 (1957).
15. N. R. Easton, S. I. Nelson, V. B. Fish, J. Org. Chem., 25, 847 (1960).
16. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, А. А. Григорян, ДАН АрмССР, 36, 67 (1962).
17. W. Lossen, Ann. Chim., 181, 377 (1876).
18. R. Willstätter, Ber., 35, 584 (1902).
19. Lawson, Collie, J. Chem. Soc., 53, 624 (1888).
20. Н. Б. Симон, Сб. статей по общей химии, 1, 672 (1953).
21. P. Griess, Ber., 13, 246 (1880).
22. P. Rabe, I. Hallensleben, Ber., 43, 884 (1910).
23. H. Emde, E. Runne, Ber., 43, 1727 (1910).
24. P. Rabe, I. Hallensleben, Ber., 43, 2622 (1910).
25. H. W. Versch, Angew. Chem., 64, 596 (1952).
26. H. W. Versch, Angew. Chem., 65, 328 (1953).
27. А. Е. Порай-Кошиц, ЖРФХО, 43, 673 (1911).
28. А. Е. Порай-Кошиц, Тр. Ленингр. хим. техн. инст., 1, 7 (1934).
29. L. A. Tshugaeff, U. G. Chlopin, Ber., 47, 1272 (1914).
30. Robert R. Williams, R. E. Waterman, S. C. Keresztesy, E. R. Buchman, Am. Chem. Soc., 57, 536 (1935).
31. H. R. Snyder, I. C. Speck, Am. Chem. Soc., 61, 668 (1939).
32. H. R. Snyder, I. C. Speck, Am. Chem. Soc., 61, 2895 (1939).
33. F. Challenger, P. Taylor, B. Taylor, J. Chem. Soc., 1942, 48.
34. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Н. А. Дзбановский, С. В. Марочко, Сб. статей по общей химии, 1, 610 (1953).
35. E. L. Ellet, R. P. Andersen, J. Am. Chem. Soc., 74, 547 (1952).
36. Newman, Lloyd, J. Am. Chem. Soc., 74, 2672 (1952).
37. E. L. Ellet, T. N. Ferdinand, M. C. Herrman, J. Org. Chem., 19, 1963 (1954).
38. A. F. Harms, W. Th. Nauta, Rec. trav. chim., 71, 431 (1952); [C. A., 46, 11161. (1952)].
39. A. F. Harms, W. Th. Nauta, C. A., 54, 18429 (1960).
40. О. Л. Мнджоян, Н. М. Морозова, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 563 (1962).
41. А. А. Гамбуриян, Н. А. Бабалян, Н. М. Морозова, Н. Е. Акопян, К. М. Чаушян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 24, 900 (1971).
42. Н. А. Бабалян, А. А. Гамбуриян, Д. Х. Шапуни, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 26, 164 (1973).

43. А. А. Гамбурян, Н. А. Бабалян, Л. М. Саркисян, О. Л. Минджоян, Арм. хим. ж., 28, 112 (1975).
44. С. Г. Кузнецов, С. М. Чигарева, ЖОрХ, 6, 861, (1970).
45. V. M. Rodionov, Bull. soc. chim. France, [4], 39, 305 (1926).
46. C. W. L. Bevan, G. C. Bue, J. Chem. Soc., 1957, 3194.
47. T. A. Geissman, Ardy Arman, J. Am. Chem. Soc., 74, 3916 (1952).
48. J. Madinaveitina, J. Chem. Soc., 1937, 1927.
49. D. S. Tarbel, J. K. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 65, 231 (1943).
50. G. Wittig, M. Heintzeler, M. H. Watterling, Ann., 557, 201 (1947).
51. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, В. М. Родионов, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 228 (1948).
52. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 190.
53. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 274.
54. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 314.
55. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, ДАН СССР, 65, 847 (1949).
56. В. Н. Сеткина, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 216.
57. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, 1950, 386.
58. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 654.
59. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 81.
60. В. А. Измаильский, Б. М. Богословский, ЖОХ, 6, 1193 (1936).
61. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, ЖПХ, 16, 36 (1943).
62. S. J. Nelson, V. B. Fish, P. N. Graig, J. Am. Chem. Soc., 75, 3751 (1953).
63. N. R. Easton, V. B. Fish, J. Am. Chem. Soc., 76, 2836 (1954).
64. N. R. Easton, V. B. Fish, J. Am. Chem. Soc., 77, 2547 (1955).
65. Joh. Plnov, E. Koch, Ber., 30, 2850 (1897).
66. Joh. Plnov, M. Wegner, Ber., 30, 3110 (1897).
67. M. Scholtz, Ber., 31, 414 (1898).
68. M. Scholtz, Ber., 31, 1700 (1898).
69. V. M. Rodionov, Bull. soc. chim. France, [4], 45, 109 (1929).
70. M. E. Hultquist, E. Kuh, O. B. Cosulich, J. Am. Chem. Soc., 70, 23 (1948).
71. H. R. Snyder, J. H. Brewster, J. Am. Chem. Soc., 71, 1058 (1949).
72. В. И. Ставровская, ЖОХ, 25, 148 (1955); 24, 1038 (1954).
73. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм. ССР, физ.-мат. ест. науки, 3, 563 (1950).
74. А. Т. Бабалян, Нина П. Гамбарян, Изв. АН Арм. ССР, физ.-мат. ест. науки, 2, 73 (1953).
75. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, Сб. статей, 1, 666 (1953).
76. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, Н. Г. Вартамян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 30, 2263 (1960).
77. I. V. Braun, M. Kahn, O. Goll, Ber., 59, 2330 (1926).
78. М. Г. Инджикян, С. А. Сурманян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 3, 213 (1957).
79. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, С. А. Сурманян, ДАН Арм ССР, 26, 235 (1958).
80. I. V. Braun, Ber., 40, 3933 (1907).
81. С. К. Ingold, L. Hey, J. Chem. Soc., 1933, 66.
82. S. Huntg, W. Baron, Ber., 90, 395 (1957).
83. М. И. Кабачник, А. И. Цицер, ЖОХ, 7, 162 (1937).
84. Linse, Krollpfeiffer, Ann., 408, 285 (1915).
85. И. Шеттле, Н. Ключкин, М. Фукс, ЖПХ, 12, 1143 (1939).
86. С. И. Лурье, ЖОХ, 18, 1517 (1948).
87. А. Ф. Вомпе, Н. Ф. Турицина, ДАН СССР, 64, 341 (1949).
88. F. Kronke, I. Vogt, Ann., 589, 52 (1954).
89. G. H. Silberstein, Ber., 17, 2660 (1884).
90. B. Wedekind, Ber., 35, 766 (1902).
91. I. V. Braun, Ber., 41, 2134 (1908).
92. А. Ф. Бехли, ЖОХ, 21, 86 (1951).

93. *L. Bauer, J. Cymerman, M. I. Scholdon*, J. Chem. Soc., 1951, 3311.
94. *А. Ф. Бехли*, ЖОХ, 28, 204 (1958).
95. *H. R. Snyder, E. L. Ellel, R. E. Carnahan*, J. Am. Chem. Soc., 72, 2958 (1950).
96. *H. R. Snyder, R. E. Carnahan, F. R. Lovejog*, J. Am. Chem. Soc., 76, 1301 (1954).
97. *А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян, Нина П. Гамбарян*, ДАН Арм. ССР, 17, 39 (1953).
98. *Р. Х. Фрейдлина, Н. А. Семенов*, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 466.
99. *A. Galat, G. Ellon*, J. Am. Chem. Soc., 65, 1566 (1943).
100. *Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, А. Т. Бабаян*, Арм. хим. ж., 34, (1981).
101. *A. W. Hoffman, C. A. Martins*, Ber., 4, 742 (1871).
102. *A. Ladenburg*, Ber., 16, 1410 (1883).
103. *A. Ladenburg*, Ber., 17, 772 (1884).
104. *A. Ladenburg*, Ber., 18, 1589, 2961 (1885).
105. *O. Lange*, Ber., 18, 3436 (1885).
106. *А. Е. Чичибабин, П. Ф. Рюмишина*, ЖРФХО, 47, 1297 (1915).
107. *I. V. Braun*, Lieb. Ann., 382, 19 (1911).
108. *C. K. Ingold, I. A. Jessop*, Chem. Soc., 1929, 2357.
109. *L. Senfter, J. Tafel*, Ber., 27, 2309 (1894).
110. *C. K. Ingold, M. Rogers*, Chem. Soc., 1935, 722.
111. *I. Weinstock*, J. Org. Chem., 21, 540 (1956).
112. *M. A. T. Rogers*, J. Org. Chem., 22, 350 (1957).
113. *C. L. Bumgardner*, Am. Soc., 83, 4423 (1961).
114. *C. L. Bumgardner*, Am. Soc., 83, 4420 (1961).
115. *Я. М. Слободин, И. А. Селезнева*, ЖОХ, 23, 886 (1953).
116. *H. R. Snyder, S. W. Smith, I. M. Stewart*, J. Am. Chem. Soc., 66, 200 (1944).
117. *H. R. Snyder, S. W. Smith*, J. Am. Chem. Soc., 66, 350 (1944).
118. *H. R. Snyder, E. L. Ellel*, J. Am. Chem. Soc., 70, 1703 (1948).
119. *H. R. Snyder, E. L. Ellel*, J. Am. Chem. Soc., 70, 1857 (1948).
120. *H. R. Snyder, E. L. Ellel*, J. Am. Chem. Soc., 70, 3155 (1948).
121. *H. R. Snyder, E. L. Ellel*, J. Am. Chem., 71, 663 (1949).
122. *H. R. Snyder, E. L. Ellel, R. E. Carnahan*, J. Am. Chem. Soc., 73, 970 (1951).
123. *А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян, Нина П. Гамбарян*, ЖОХ, 24, 1887 (1954).
124. *Д. Н. Курсанов, Н. К. Баранецкая, В. Н. Сеткина*, ДАН СССР, 113, 116 (1957).
125. *А. Т. Бабаян, Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян*, ДАН АрмССР, 70, 179 (1980).

РЕАКЦИЯ АЛКИЛИРОВАНИЯ СТИРОЛОМ ОРГАНИЧЕСКИХ
 СОЕДИНЕНИЙ.
 СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
 В РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Э. М. НАЗАРЯН, С. М. МИРАКЯН
 и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 7 I 1980

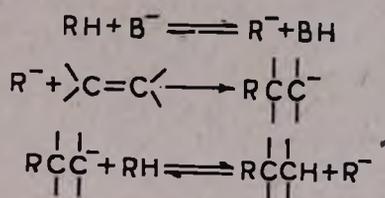
На примере реакции С- и N-алкилирования стиролом органических соединений проведено сравнительный анализ трех, наиболее распространенных каталитических систем с применением каталитических количеств натрия, катализаторов межфазного переноса и суперосновной среды. Определены области применения указанных каталитических систем.

Рис. 1, библиографических ссылок 30.

Алкилирование СН- и NH-кислот активированными ненасыщенными соединениями в присутствии основных агентов, известное под названием реакции Михаэля, является одним из общепризнанных способов синтеза различных органических соединений, представляющих интерес в качестве вспомогательных материалов при полимеризации [1—3], биологически активных препаратов [4—13], поверхностно-активных веществ [14] и др.

В многочисленных работах показано, что при использовании в качестве ненасыщенных соединений стирола, бутадиена и их алкилпроизводных требуется наличие сильноосновных агентов—*n*-бутиллития, диалкиламидов лития, щелочных металлов, особенно натрия [15]. В последнее время проводятся интенсивные поиски по нахождению новых каталитических систем для осуществления указанной реакции. В этом аспекте наиболее перспективными являются реакции с применением катализаторов межфазного переноса [16] и суперосновных сред [17].

Для осуществления рассматриваемой реакции (в любой каталитической системе) требуется реализация каталитического цикла, включающего металлизацию исходного соединения (RH), нуклеофильную атаку R⁻ по молекуле ненасыщенного соединения и переметаллирование промежуточного карбаниона молекулой RH.



До настоящего исследования в литературе отсутствовали данные по сравнительному анализу полученных результатов, на основании которых можно было бы подобрать соответствующую реагирующую пару субстрат-ненасыщенное соединение, каталитическую систему, растворитель, условия реакции и т. д.

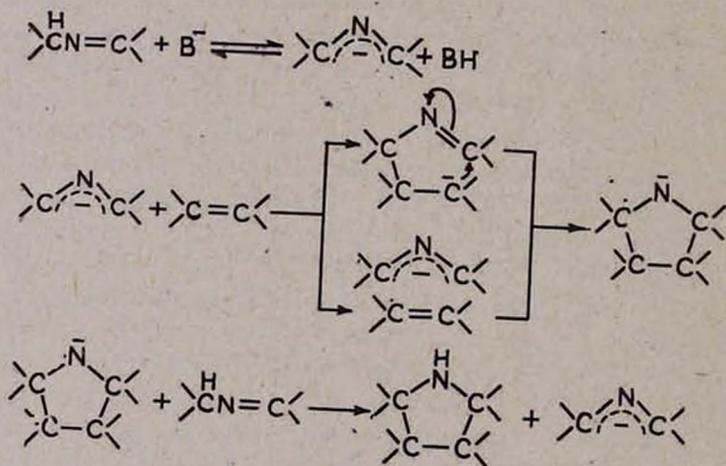
Наше предположение о том [18], что важным критерием оценки реакционной способности органических соединений в реакции алкилирования стиролом в присутствии каталитических количеств натрия является их кислотность, подтвердилось и при использовании другой каталитической системы--суперосновной среды [19].

В настоящей работе на примере реакции алкилирования органических соединений стиролом нами проведено сравнение трех, наиболее распространенных каталитических систем с применением каталитических количеств натрия, катализаторов межфазного переноса и суперосновной среды.

а) Алкилирование в присутствии каталитических количеств натрия. Согласно имеющимся данным, в большинстве случаев в относительно мягких условиях и с высокими выходами протекают реакции алкилирования стиролом при значениях pK_a субстратов в интервале 30—34,5 (одним из исключений, например, можно считать алкилирование трифенилметана (pK_a 33 [19]) стиролом, которое протекает с трудом и приводит к продукту реакции с низким выходом [20]). Так, алкилирование N,N-диэтилацетамида (pK_a 34,5 [21]), N-изобутилиденциклогексиламина (pK_a 34,5 [21]), N,N-диметилацетамида (pK_a 34 [21]), циклогексиламина (pK_a 34 [22]), бензиламина (pK_a 30,5 [21]) и др. происходит гладко, приводя к соответствующим С- или N-алкилированным продуктам с высокими выходами [15]. В то же время при значениях $pK_a < 30$ для осуществления реакции требуются жесткие условия, при этом выходы целевых продуктов низкие. Например, согласно [23], для алкилирования первичных ароматических аминов (анилин, изомерные толуидины) требуется 3—7-часовое нагревание реакционной смеси при 110—140°. Впоследствии было установлено [24], что использование добавок апротонных диполярных растворителей в этих реакциях позволяет провести процесс в более мягких условиях и, что очень важно, резко повышаются выходы целевых продуктов. При проведении реакции без растворителя (130°, 3 ч выход N-алкилированного продукта анилина (pK_a 27 [21]) составляет 28%, а в гексаметилфосфортриамиде при 85°, 2 ч—92%. Более того, применение апротонных диполярных растворителей позволило зна-

лительно расширить область применения рассматриваемой реакции, включив в нее флуорен (pK_a 22,9 [19]) и инден (pK_a 18,5 [19]) [20]. В аналогичных условиях цикlopентадиен (pK_a 15 [19]) не подвергается алкилированию. На основании этих результатов в [18] было сделано предположение о том, что реакция алкилирования стиролом происходит для СН- и NH-кислот, pK_a которых лежат в интервале 18—35. При этом следует подчеркнуть, что для субстратов со значениями pK_a 18—23 обязательно, а с 23—29 предпочтительно применение диполярных растворителей. При значении pK_a субстратов в интервале 30—35 реакцию следует проводить либо без растворителя, либо в неполярных или малополярных растворителях.

На первый взгляд, с этими доводами не согласуются данные по взаимодействию N-бензилиденбензиламина (pK_a 21 [19]) со стиролом в присутствии каталитических количеств натрия [25]. Так, установлено, что при нагревании реакционной смеси (без растворителя) до 55° происходит бурная экзотермическая реакция и с выходами 65—70% получается продукт анионного [3+2]-циклоприсоединения—2,3,5-трифенилпирролидин. Однако при этом следует учесть, что причиной «аномального» поведения использованной СН-кислоты может быть различие в механизме реакции, который включает в себя внутримолекулярную атаку промежуточного карбаниона на фрагмент =СН- по ступенчатому [25] или синхронному [26] механизму с последующим переметаллированием вновь образовавшегося аниона с отрицательным зарядом на атоме азота.

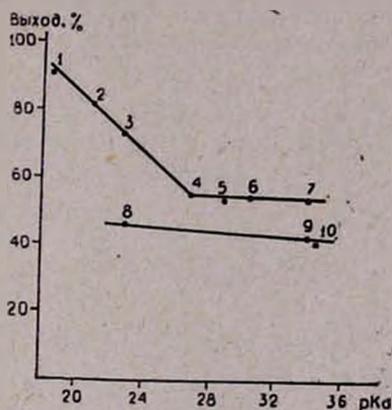


б) *Алкилирование в двухфазной каталитической системе.* Известно, что двухфазный каталитический метод алкилирования распространяется на относительно «кислые» СН-кислоты с $pK_a \leq 22$ [16]. С другой стороны, как было отмечено выше, катализируемое основными агентами алкилирование стиролом органических соединений со значениями pK_a в интервале 18—23 происходит лишь в апротонных диполярных растворителях. По сути дела эти доводы практически исключают возможность

осуществления реакции алкилирования стиролом в двухфазной каталитической системе. поскольку добавка диполярного растворителя в двухфазную каталитическую систему приводит к гомогенизации среды. По-видимому, этим и объясняется тот факт, что до настоящего времени отсутствовали работы по алкилированию стиролом органических соединений в присутствии катализаторов межфазного переноса. Нетрудно заметить, что при этом следует применить более электрофильные ненасыщенные соединения.

в) *Алкилирование в суперосновной среде.* В работе [21] показано, что аналогично реакции алкилирования стиролом в присутствии каталитических количеств натрия, алкилирование СН- и NH-кислот в суперосновной среде также распространяется на органические соединения со значениями pK_a 18--35. Так, в суперосновной среде осуществлено алкилирование стиролом индена, флуорена [27], некоторых сульфонов [28] и аминов [27], N-бензилиденбензиламина [29], N-этилацетамида и N,N-диалкиламидов карбоновых кислот [30].

Рис. Зависимость между выходами целевых продуктов и кислотностью исходных субстратов: 1 — инден, 2 — N-бензилиденбензиламин, 3 — флуорен, 4 — анилин, 5 — *p*-толуидин, 6 — бензиламин, 7 — циклогексиламин, 8 — диметилсульфон, 9 — N,N-диметилацетамид, 10 — N,N-диэтилацетамид.



Интересно отметить, что анализ данных [27] указывает на наличие некоторой симбатной зависимости между выходами целевых продуктов индена, флуорена, анилина, *p*-толуидина и кислотностью исходных субстратов. Для подтверждения этого явления нами в условиях, идентичных [27], исследовано алкилирование N-бензилиденбензиламина, диметилсульфона, бензил- и циклогексиламинов, а также N,N-диметил- и N,N-диэтилацетамидов стиролом в суперосновной среде (т. к. для указанных соединений нам были известны значения pK_a). Выяснилось, что по мере уменьшения кислотности изученных органических соединений выходы продуктов алкилирования стиролом уменьшаются в ряду: инден—91, N-бензилиденбензиламин (pK_a 21 [21])—82, диметилсульфон (pK_a 23 [19])—46, анилин—55, *p*-толуидин (pK_a 29 [21])—53, бензиламин—54, циклогексиламин—54, N,N-диметилацетамид (pK_a 34 [21])—42, N,N-диэтилацетамид (pK_a 34,5 [21])—40.

Из данных, приведенных на рисунке, следует, что в интервале pK_a 18,5—27 (за исключением диметилсульфона) наблюдается симбатная зависимость между выходами целевых продуктов и кислотностью исход-

ных субстратов, а в интервале 29—34 выходы продуктов алкилирования приблизительно одинаковы.

Наблюдаемую «аномалию» в случаях диметилсульфона, N,N-диметил- и N,N-диэтилацетамидов можно объяснить высокими значениями дипольных моментов и диэлектрической проницаемости исходных субстратов, вследствие чего последние выполняют также и функцию растворителя [28]. Поэтому наличие в реакционной смеси диметилсульфоксида приводит к разбавлению среды, что, в свою очередь, уменьшает выходы продуктов реакции. В подтверждение сказанному в [28] показано, что исключение из реакционной смеси растворителя—диметилсульфоксида, приводит к повышению выхода целевого продукта.

Таким образом, полученные результаты подтверждают данные [24] о целесообразности применения реакции алкилирования стиролом в суперосновной среде для органических соединений со значениями $pK_a < 25$.

Таким образом, в реакции C- и N-алкилирования стиролом органических соединений кислотность субстрата имеет определяющее значение при подборе соответствующей каталитической системы и условий проведения реакции.

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏԻՐՈՂՈՎ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ
ՏԱՐԲԵՐ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՄԻՋԱՎԱՅԵՐՈՒՄ ՍՏԱՑՎԱԾ
ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐԻ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԸ

Ա. Յ. ՄԱԼԿԱՍՅԱՆ, Է. Մ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱԿՅԱՆ և Գ. Խ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Օրգանական միացությունների ստիրոլով C- և N-ալկիլման ռեակցիայի օրինակով կատարվել է երեք, առավել տարածված կատալիտիկ միջավայրերի (նատրիումի կատալիտիկ հավելույթների, միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորների և գերհիմնային միջավայրի կիրառությամբ) անալիզը: Որոշվել են նշված կատալիտիկ միջավայրերի կիրառման մարզերը:

ALKYLATION REACTION OF ORGANIC COMPOUNDS
WITH STYRENE.

A COMPARATIVE ANALYSIS OF RESULTS OBTAINED
IN DIFFERENT CATALYTIC SYSTEMS

A. Ts. MALKHASSIAN, E. M. NAZARIAN, S. M. MIRAKIAN
and G. T. MARTIROSIAN

A comparative analysis of three most widely used catalytic systems has been carried out in C- and N-alkylation reactions of organic compounds (catalytic amounts of sodium, phase-transfer catalysts, and superbasic medium). The scope of the above catalytic system has been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. П. Мяслова, К. Н. Золотарева, Н. А. Глазунова, А. С. Баранова, Л. А. Скрипко, В. М. Демиста, Л. А. Пугачева, Г. А. Барышникова, Химические добавки к полимерам, Справочник, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 11.
2. Г. Ф. Бебих, А. А. Гринберг, Синтез и исследование эффективных химикатов—добавок для полимерных материалов, вып. 2, Тамбов, 1969, стр. 77.
3. Л. П. Залукаев, Е. М. Фаустова, А. В. Косовица, Н. Ф. Соколова, А. Л. Малюгина, Е. Г. Гусева, Труды проблемной лаборатории химии высокомолекулярных соединений Воронежского университета, Воронеж, 1966, № 4, стр. 135.
4. J. H. Biel, A. E. Drukker, Th. F. Mitchell, E. P. Sprengeler, P. A. Nuhfer, A. C. Conway, A. Norita, J. Am. Chem. Soc., 81, 2805 (1959).
5. G. H. Cocolas, S. Avakian, G. J. Martin, J. Med. Chem., 8, 875 (1965).
6. Пат. США 2927111 (1960). РЖХ, 1961, 5Л381.
7. Пат. США 2928875 (1960). РЖХ, 1962, 10Л322.
8. Пат. США 2937180 (1960). РЖХ, 1961, 14Л348.
9. Пат. США 2969371 (1961). РЖХ, 1962, 10Л262.
10. Пат. США 2999880 (1961). РЖХ, 1962, 18Л235.
11. Пат. США 3256345 (1966). РЖХ, 1967, 21Н128П.
12. Пат. Великобритании 865254 (1961). РЖХ, 1962, 4Л269.
13. Пат. Великобритании 869575 (1961). РЖХ, 1962, 8Л314.
14. А. А. Абрамзон, В. В. Бочаров, Г. М. Гаевой, Поверхностно-активные вещества, Справочник, Изд. «Химия», Л., 1979, стр. 376.
15. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Малхасян, Л. В. Асратян, Э. М. Асатрян, Арм. хим. ж., 33, 370 (1980).
16. М. Мокоша, Усп. хим. 46, 2174 (1977).
17. Б. А. Трофилов, Тезисы докладов VI Всесоюзн. научн. конференции по химии ацетилена и его производных, Баку, 1979, стр. 3.
18. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, И. П. Белецкая, ЖОрХ, 14, 15 (1978).
19. Д. Крам, Основы химии карбанонов, Изд. «Мир», М., 1967, гл. 1.
20. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Ш. А. Маркарян, А. П. Енгоян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 680 (1977).
21. А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, С. М. Мирякян, Г. Т. Мартиросян, И. П. Белецкая, ЖОрХ, 17, 467 (1981).
22. J. V. Conant, G. W. Wheland, J. Am. Chem. Soc., 54, 1212 (1932).
23. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Е. А. Сарумян, Арм. хим. ж., 27, 229 (1974).
24. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 31, 870 (1978).
25. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, С. О. Мисарян, ДАН Арм. ССР, 58, 216 (1974).
26. Th. Kaufmann, Angew. Chem., 86, 715 (1974).
27. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, С. М. Мирякян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 33, 728 (1980).
28. Э. М. Асатрян, А. Ц. Малхасян, С. М. Мирякян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 33, 868 (1980).
29. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, С. М. Мирякян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 33, 956 (1980).
30. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, С. М. Мирякян, Г. Т. Мартиросян, ЖОрХ, 16, 2566 (1980).

2-ЦИАНМЕТИЛОКСИ-4-АЛКИЛ (ДИАЛКИЛ) АМИНО-6-
 МЕТОКСИАМИНО (N-МЕТИЛМЕТОКСИАМИНО) -СИММ-
 ТРИАЗИНЫ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛАТЯН, В. А. ПИВАЗЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

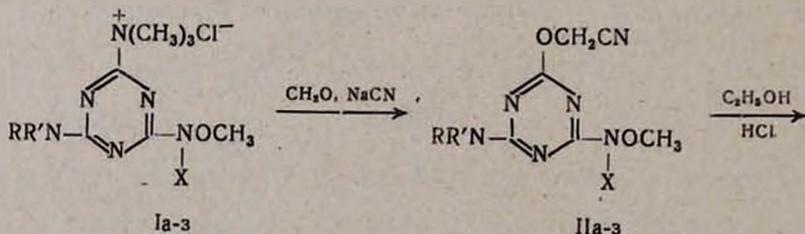
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

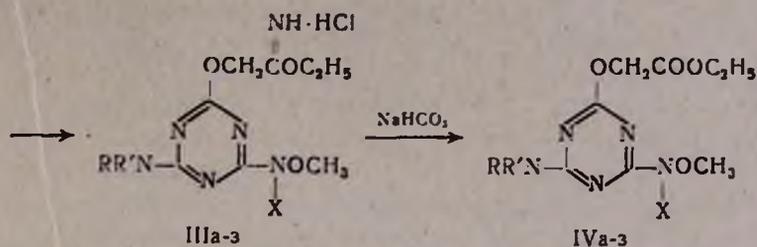
Поступило 14 VII 1980

Взаимодействием четвертичных аммониевых солей *симм*-триазинового ряда с цианметилирующей смесью получены новые производные метоксиамино-*симм*-триазинов. Табл. 2, библиографические ссылки 4.

Ранее нами было показано, что цианметилоксипроизводные *симм*-триазинового ряда проявляют гербицидные и ярко выраженные стимулирующие свойства [1]. Известны производные метоксиамино-*симм*-триазина, обладающие избирательностью и непродолжительным остаточным фитотоксическим действием [2, 3].

С целью поиска новых высокоэффективных гербицидов взаимодействием хлоридов [4-алкил (диалкил) амино-6-метоксиамино (N-метил-N-метоксиамино) -*симм*-триазинил-2]триметиламмония с цианметилирующей смесью нами синтезированы новые производные *симм*-триазина, сочетающие в молекуле цианметилокси- и метоксиаминогруппы. Из 2-цианметилокси-4-алкил (диалкил) амино-6-N-метилметоксиамино (метоксиамино) -*симм*-триазинов в условиях реакции Пиннера получены гидрохлориды иминоэтиловых эфиров, которые под действием бикарбоната натрия переведены в соответствующие этиловые эфиры.





I--IV. X=H, CH₃: а. R=H, R'=C₂H₅; б. R=H, R'=изо-C₃H₇; в. R=H, R'=стоп-C₄H₉; г. R=H, R'=трет-C₄H₉; д. R=H, R'=изо-C₄H₉; е. R=R'=CH₃; з. R=R'=C₂H₅.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и масс-спектрологии. ИК спектры, см⁻¹: соединений IIIa-з 2240—2260 (C≡N), соединений IVa-з 1740—1760 (C=O). Колебания триазинового кольца наблюдаются в области 1545—1615 см⁻¹. Масс-спектры соединений, в которых наблюдаются пики молекулярных ионов, соответствуют расчетным.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений получены на спектрофотометре UR-10 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе МХ-1303, ТСХ выполнена на пластинках силуфол-254 в системе ацетон—гексан, 1:1, 1:2 или 1,5:2.

Таблица 1

Соединения IIIa-з

Соединение	X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
				C	H	N	C	H	N	
а	H	62	85—86	42,21	5,11	37,34	42,81	5,35	37,46	0,50
б	H	75	80—82	45,00	5,60	35,00	45,38	5,88	35,25	0,42
в	H	79	сироп	47,11	6,00	33,48	47,68	6,34	33,30	0,45
г	H	65	110—122	47,24	6,21	33,52	47,68	6,34	33,30	0,58
д	H	71	83—85	47,32	6,53	33,74	47,68	6,34	33,30	0,35
е	H	79	183—185	42,60	5,64	37,22	42,81	5,35	37,46	0,33
з	H	88	95—97	47,40	6,61	33,63	47,68	6,34	33,30	0,46
а	CH ₃	84	88—90	45,60	6,02	35,39	45,33	5,88	35,25	0,55
б	CH ₃	71	83—85	47,90	6,60	33,60	47,68	6,34	33,30	0,52
в	CH ₃	54	74—75	50,22	7,00	31,24	49,56	6,76	31,54	0,56
г	CH ₃	68	сироп	50,15	6,92	31,80	46,56	6,76	31,54	0,50
д	CH ₃	75	90—92	49,40	6,31	31,30	49,56	6,76	31,54	0,35
е	CH ₃	87	72—74	45,63	6,10	35,44	45,33	5,88	35,25	0,54
з	CH ₃	71	сироп	49,85	6,92	31,72	49,56	6,76	31,54	0,33

2-Цианметилокси-4-метоксиамино(*N*-метилметоксиамино)-6-алкил-(диалкил)амино-симм-триазины(IIa-з) (табл. 1) получают из соединений Ia-з [4] по ранее разработанному способу [1].

Этиловые эфиры 4-метоксиамино(*N*-метилметоксиамино)-6-алкил-(диалкил)амино-симм-триазинов-2 оксиуксусных кислот (IVa-з) (табл. 2) получают из соединений IIa-з по ранее разработанному способу [1]. Промежуточные гидрохлориды иминоэтиловых эфиров III из-за гигроскопичности не во всех случаях удавалось выделить.

Таблица 2

Соединения IVa-з

Соединение	X	Выход, %	Т. пл., °C (n_D^{20})	R_f	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
а	H	64	94—96	0,40	44,20	6,20	25,48	44,28	6,27	25,83
б	H	40	86—87	0,41	46,58	6,41	24,32	46,31	6,66	24,56
в	H	50	45—47	0,34	48,09	7,24	23,11	48,16	7,02	23,41
г	H	40	96—98	0,38	48,37	7,12	23,62	48,16	7,02	23,41
д	H	47	60—62	0,44	48,47	7,31	23,58	48,16	7,02	23,41
е	H	88	140—141	0,49	44,60	6,00	25,49	44,28	6,27	25,83
з	H	60	72—74	0,33	48,23	7,18	23,08	48,16	7,02	23,41
а	CH ₃	56	74—76	0,45	46,80	7,00	24,40	46,31	6,66	24,56
б	CH ₃	66	90—92	0,43	48,50	7,25	23,70	48,16	7,02	23,41
в	CH ₃	57	62—64	0,34	49,60	7,13	22,00	49,84	7,34	22,36
г	CH ₃	51	сироп	0,41	49,59	7,44	22,57	49,84	7,34	22,36
д	CH ₃	46	56—57	0,48	49,70	7,38	22,68	49,84	7,34	22,36
е	CH ₃	62	(1,5079)	0,36	46,20	6,24	25,17	46,31	6,66	24,56
з	CH ₃	52	(1,5069)	0,48	49,68	7,51	22,55	49,84	7,34	22,36

2-ՑԻԱՆՄԵԹԻԼՕՔՍԻ-4-ԱԼԿԻԼ(ԴԻԱԼԿԻԼ)ԱՄԻՆԱ-6-ՄԵԹՕՔՍԻ-ԱՄԻՆԱ(*N*-ՄԵԹԻԼ-ՄԵԹՕՔՍԻԱՄԻՆԱ)-ՄԻՄ-ՏՐԻԵԶԻՆՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Վ. Ա. ԳԻՎԱԶՅԱՆ և Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ

սիմ-Տրիազինային շարքի շորրորդային ամոնիումային աղերի և ցիան-մեթիլոզ խառնուրդի փոխազդեցությունից ստացվել են մեթօքսիամինա-սիմ-արիազինների նոր ածանցյալները:

2-CYANOMETHYLOXY-4-ALKYL(DIALKYL)AMINO-6-METHOXY-AMINO(N-METHYL METHOXYAMINO)-s-TRIAZINES AND THEIR TRANSFORMATIONS

V. V. DOVLATIAN, V. A. PIVAZIAN and K. A. ELIAZIAN

The cyanomethylation quaternary ammonium salts of *s*-triazines are given new derivatives of methoxyamino-*s*-triazines.

New methoxyamino-*s*-triazine derivatives have been obtained by the interaction of quaternary ammonium salts of the triazine series and cyanomethylating mixtures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 24, 354 (1971).
2. Ю. А. Баскаков, Ю. В. Щеглов, Н. А. Володарская, И. А. Мельникова, Агрохим., 10, 135 (1965).
3. Ю. А. Баскаков, Ю. В. Щеглов, И. А. Володарская, И. А. Мельникова, Агрохим., 3, 130 (1967).
4. В. В. Довлатян, В. А. Пивязян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 33, 247 (1980).

НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 2-ХЛОР-4-МЕТОКСИАМИНО-6-АЛКИЛАМИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, В. А. ПИВАЗЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

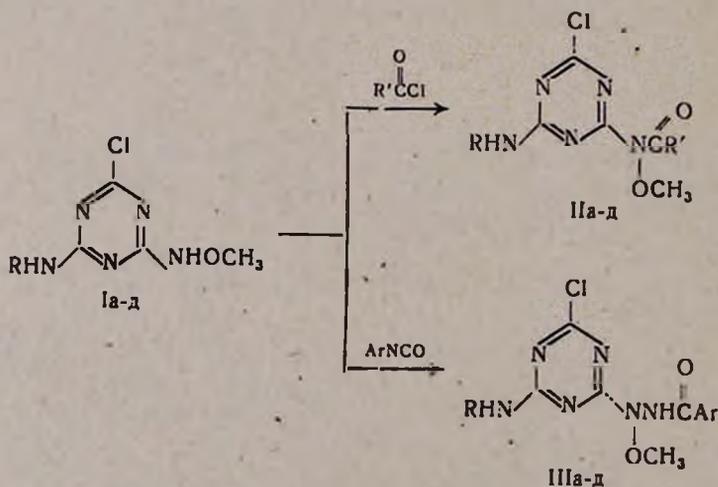
Поступило 14 VII 1980

Установлено, что 2-хлор-4-метоксиамино-6-алкиламино-симм-триазины (I) взаимодействуют с хлорангидридами карбоновых кислот и арилизоцианатами с образованием соответствующих N-ацил-N-метоксиамино- и N-арилкарбамоил-N-метоксиаминопроизводных симм-триазинов.

Табл. 2, библиограф. ссылок 1.

Региоселективный характер алкилирования 2-хлор-4-N-метоксиамино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинов [1] галоидными алкилами вызвал интерес к изучению их взаимодействия с хлорангидридами кислот и изоцианатами.

Было установлено, что ацилирование и арилкарбамоилирование также протекает исключительно по месту подвижного атома водорода метоксиаминогруппы, что приводит к образованию N-ацил-N-метоксиамино-(II) и N-арилкарбамоил-N-метоксиаминопроизводных (III).



I—III. а. R=C₂H₅; б. R=изо-C₃H₇; в. R=втор-C₄H₉; г. R=трет-C₄H₉;
 д. R=изо-C₄H₉. R'=CH₃, ClCH₂, CH₂O, CH₂CCl₂.
 Ar=C₆H₅, o-ClC₆H₄, p-ClC₆H₄.

В ИК спектрах синтезированных соединений IIа-д и IIIа-д проявляется полоса поглощения, характерная для группы С=О в области 1700—1712 см⁻¹, колебания триазинового кольца наблюдаются в области 1550—1610 см⁻¹. Масс-спектры соединений, в которых наблюдаются пики молекулярных ионов, соответствующих рассчитанным, подтверждают их структуру.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений получены на спектрофотометре UR-10 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации, энергия ионизирующих электронов 50 эВ. ТСХ выполнена на пластинках силуфол-254 в стандартных условиях в системах ССl₄—ацетон в соотношении 2 : 1 для соединений II и ацетон—гексан, 1 : 1,5 или 1 : 2 для соединений III.

2-Хлор-4-N-ацил-N-метоксиамино-6-алкиламино-симм-триазины (IIа-д). А. К суспензии 0,01 моля 2-хлор-4-N-калий-N-метоксиамино-6-алкиламино-симм-триазина, полученного из 0,01 моля соединений I и 0,66 г (0,01 моля) 84% едкого кали в 20 мл сухого ацетона, прибавляют 0,01 моля хлорангидрида карбоновой кислоты и нагревают реакционную смесь 2 ч. Фильтруют, фильтрат упаривают наполовину, приливают 30 мл воды и отсасывают продукт реакции (табл. 1).

Таблица 1

Соединения II

R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
				С	Н	N	С	Н	N	
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	96	104—105	41,25	5,71	28,00	41,61	5,39	27,36	0,68
<i>втор</i> -C ₄ H ₉	"	93	78—80	44,01	6,11	25,71	43,87	5,84	25,59	0,70
<i>трет</i> -C ₄ H ₉	"	96	72—73	43,54	5,39	25,25	43,87	5,84	25,59	0,67
C ₂ H ₅	ClCH ₂	85	126—128	34,68	4,20	24,64	34,28	3,92	25,00	0,56
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	"	87	113—114	37,21	4,71	24,20	36,73	4,42	23,80	0,59
<i>втор</i> -C ₄ H ₉	"	91	сироп	39,18	5,03	23,04	38,96	4,87	22,72	0,61
<i>трет</i> -C ₄ H ₉	"	92	сироп	39,21	5,17	22,41	38,96	4,87	22,72	0,52
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	"	80	113—115	39,34	5,10	23,17	38,96	4,87	22,72	0,70
C ₂ H ₅	CH ₂ O	98	126—127	37,43	4,75	26,88	37,09	4,58	27,15	0,63
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	"	94	65—66	39,63	5,38	25,26	39,26	5,08	25,40	0,55
<i>втор</i> -C ₄ H ₉	"	93	сироп	41,03	5,11	23,74	41,45	5,52	24,18	0,67
C ₂ H ₅	CH ₂ CCl ₂	90	149—150	33,11	3,49	21,54	32,87	3,65	21,30	0,70
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	"	94	86—88	34,61	4,19	20,09	35,03	4,09	20,43	0,68
<i>втор</i> -C ₄ H ₉	"	87	102—103	37,47	4,71	19,23	37,02	4,48	19,63	0,62
<i>трет</i> -C ₄ H ₉	"	88	сироп	37,30	4,49	19,90	37,02	4,48	19,63	0,54
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	"	85	123—125	37,36	4,80	20,07	37,02	4,48	19,63	0,59

В. К раствору 0,01 моля соединения I в 20 мл абс. бензола при 0—5° прикапывают 1,0 г (0,01 моля) триэтиламина, затем 0,01 моля хлорангидрида карбоновой кислоты. Реакционную смесь нагревают 3 ч, отфильтровывают, фильтрат промывают раствором NaHCO₃, водой и бензольный раствор высушивают над б/в MgSO₄. После удаления растворителя получают соединения II, которые хорошо перекристаллизовываются из октана.

Таблица 2

Соединения III

R	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
				C	H	N	C	H	N	
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	87	119—121	48,64	4,79	25,55	48,37	4,65	26,04	0,54
изо-C ₃ H ₇	.	93	117—118	50,31	5,17	25,17	49,93	5,05	24,94	0,61
втор-C ₄ H ₉	.	94	104—105	51,61	5,70	24,20	51,35	5,42	23,96	0,68
трет-C ₄ H ₉	.	94	125—126	51,70	5,71	20,30	51,35	5,42	23,96	0,53
изо-C ₄ H ₉	.	92	124—125	51,47	5,26	24,67	51,35	5,42	23,96	0,51
C ₂ H ₅	o-C ₆ H ₄ Cl	87	137—139	44,00	4,07	23,16	43,69	3,89	23,52	0,66
изо-C ₃ H ₇	.	92	146—147	45,06	4,69	22,66	45,58	4,31	22,64	0,58
втор-C ₄ H ₉	.	89	136—137	46,90	4,76	22,29	46,76	4,67	21,81	0,67
трет-C ₄ H ₉	.	90	121—122	46,81	4,83	22,30	46,75	4,67	21,81	0,53
изо-C ₄ H ₉	.	91	162—163	46,53	4,49	22,44	46,75	4,67	21,81	0,58
C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₄ Cl	83	179—180	43,78	4,13	23,56	43,69	3,89	23,52	0,43
изо-C ₃ H ₇	.	84	145—146	45,68	4,54	23,03	45,58	4,31	22,64	0,69
втор-C ₄ H ₉	.	86	131—132	47,07	4,71	21,70	46,75	4,67	21,81	0,49
трет-C ₄ H ₉	.	90	134—135	46,90	4,50	22,00	46,75	4,67	21,81	0,52
изо-C ₄ H ₉	.	81	153—154	47,11	4,73	22,11	46,75	4,67	21,81	0,63

2-Хлор-4-N-арилкарбамоил-N-метоксиамино-6-алкиламино-симм-триазины (IIIa-d) (табл. 2). К суспензии 0,01 моля 2-хлор-4-N-метоксиамино-6-алкиламино-симм-триазина в 20 мл абс. бензола прибавляют 0,01 моля арилизоцианата и 3 капли пиридина. Реакционную смесь оставляют на ночь, затем отсасывают N-арилкарбамоил-N-метоксиаминопроизводное, которое перекристаллизовывают из 70% этанола.

2-ՔԼՈՐ-4-ՄԵԹՕՔՍԻԱՄԻՆԱ-6-ԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ԻՆԱԿՑԻԱՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Վ. Ա. ԴԻՎԱԶՅԱՆ և Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ

Հաստատված է, որ 2-քլոր-4-մեթօքսիամինա-6-ալկիլամինա-սիմ-տրիազինները կարրոնական ֆթոնների քլորանհիդրիդների և արիլիզոցիանատների հետ փոխազդելիս առաջացնում են համապատասխան N-ացիլմեթօքսիամինա-և N-արիլկարբամոլի-N-մեթօքսիամինա-սիմ-տրիազիններ:

SOME REACTIONS OF 2-CHLORO-4-METHOXYAMINO-
6-ALKYLAMINO-*s*-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, V. A. PIVAZIAN and K. A. ELIAZIAN

It has been shown that the interaction of 2-chloro-4-methoxyamino-6-alkylamino-*s*-triazines with acid chlorides and arylisocyanates leads to the formation of the corresponding *N*-acyl-*N*-methoxyamino- and *N*-aryl-carbamoyl-*N*-methoxyamino-*s*-triazine derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, В. П. Пивазян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 33, 865 (1980).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

ЛIII. НЕКОТОРЫЕ 2-ЗАМЕЩЕННЫЕ 5-(2-АЛКОКСИ-5-АЦЕТИЛБЕНЗИЛ)-
 ПИРИМИДИНЫ

М. А. КАЛДРИКЯН, А. В. ХЕКОЯН, Б. Т. ГАРИБДЖАНЯН
 и Г. М. СТЕПАНЯН

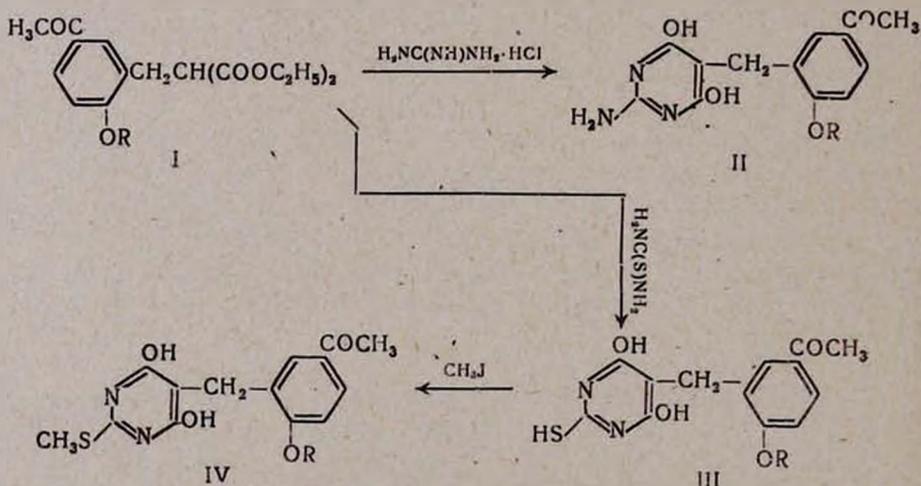
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VII 1980

Синтезированы 2-алкокси-5-ацетилбензилмалоновые эфиры, циклизацией которых с тиомочевинной и гуанидином получены соответствующие 2-меркапто-, 2-аминопири-
 мидины. Изучена их противоопухолевая активность.

Табл. 5, библи. ссылок 9.

В продолжение исследований по изысканию соединений с противо-
 опухолевой активностью [1, 2] в настоящей работе нами осуществлен
 синтез новых пириимидинов II, III, IV, отличающихся наличием ацetyl-
 ной группы в алкоксибензильном радикале, по следующей схеме:

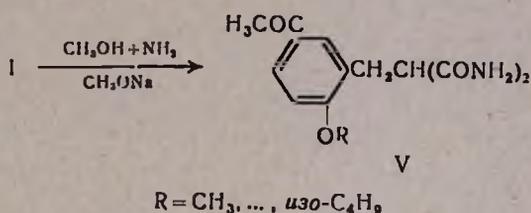


В качестве исходных веществ служили 2-алкокси-5-ацетилбензил-
 малоновые эфиры I, полученные взаимодействием соответствующих
 бензилхлоридов [3, 4] с малоновым эфиром аналогично описанному в
 литературе способу [5].

Введение замещенных малоновых эфиров в реакцию циклизации с тиомочевинной и гуанидином в абсолютном этаноле в присутствии этилата натрия приводит к получению пиримидинов II, III. При этом важное значение имеет качество абсолютного этанола (не менее 99,8%) и количество этилата натрия. Установлено, что 2-меркапто- и 2-амино-4,6-диоксипиримидины получают с высокими выходами при применении двух- и трехэквивалентного количества этилата натрия, соответственно.

Пиримидины III переведены в метилтиопроизводные IV действием йодистого метила в метанольном растворе едкого кали.

Для получения 4,6-диокси-5-(2-алкокси-5-ацетилбензил)пиримидинов нами синтезированы диамиды 2-алкокси-5-ацетилбензилмалоновых кислот V действием метанольного раствора аммиака на замещенные малоновые эфиры I в присутствии каталитических количеств метилата натрия.



Однако попытки осуществить циклизацию диамидов малоновых кислот IV с формамидом [1], этилформиатом и метилформиатом [6] при варьировании реакционной среды (ДМФ, *n*-бутанол, формамид) и продолжительности нагревания не увенчались успехом. В любом случае обратно получали исходный диамид.

Структура синтезированных пиримидинов доказана данными масс-спектрометрии.

Токсичность и противоопухолевая активность пиримидинов II, IV изучена по известной методике [7]. Абсолютно смертельная доза II для мышей при однократном внутрибрюшинном применении составляет 2500—3000, а для IV—3000—3500 мг/кг.

По антибластическим свойствам испытуемые соединения во многом схожи с ранее изученными производными алкоксибензилпиримидинов [8, 9]. Большинство из них на 30—59% тормозит рост солидных экспериментальных опухолей сарком 45, 180 и карциносаркомы Уокера, а на асцитную карциному Эрлиха антибластического эффекта не оказывают.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при температуре на 40—50° ниже точек плавления. Энергия ионизирующих ионов 30 эВ.

Диэтиловые эфиры 2-алкокси-5-ацетилбензилмалоновых кислот I. К раствору этилата натрия, приготовленного из 0,1 г-ат натрия и 100 мл абс. этанола, добавляют 0,2 моля малонового эфира, а затем 0,1 моля

соответствующего 2-алкокси-5-ацетилбензилхлорида. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане 10--12 ч, отгоняют этанол, добавляют воду и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат над прокаленным сульфатом натрия. После отгона эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица 1

Диэтиловые эфиры 2-алкокси-5-ацетилбензилмалоновой кислоты (I)

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
					С	Н	С	Н
CH ₃ *	79	190—192/1	1,5172	1,1457	62,94	6,67	63,36	6,88
C ₂ H ₅	75	198—200/2	1,5084	1,1078	64,40	7,44	64,27	7,19
C ₃ H ₇	77	195—197/1	—	—	64,67	7,70	65,12	7,48
изо-C ₃ H ₇	82	202—204/2	1,5062	1,0940	64,63	7,90	65,12	7,48
C ₄ H ₉	57	205—206/1	1,5015	1,0865	65,49	7,72	65,91	7,74
изо-C ₄ H ₉	63	201—203/2	1,5002	1,0852	65,86	8,03	65,91	7,74

* Т. пл. 44—46°.

Диамиды 2-алкокси-5-ацетилбензилмалоновых кислот V. 0,1 моля диэтилового эфира 2-алкокси-5-ацетилбензилмалоновой кислоты I в 150 мл насыщенного аммиачного раствора метанола прибавляют к раствору метилата натрия, приготовленному из 0,2 г натрия и 70 мл абс. метанола. Смесь оставляют при комнатной температуре на 96 ч, отфильтровывают выпавшие белые кристаллы и промывают небольшим количеством метанола (табл. 2).

Таблица 2

Диамиды 2-алкокси-5-ацетилбензилмалоновой кислоты (V)

R	Выход, %	Т. пл., °С (бутанол)	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	N	С	Н	N
CH ₃	97	227—228	59,50	6,50	10,27	59,08	6,10	10,60
C ₂ H ₅	91	245—246	60,20	7,00	9,69	60,42	6,52	10,06
C ₃ H ₇	87	229—230	61,40	6,72	9,76	61,62	6,89	9,58
изо-C ₃ H ₇	83	233—234	61,22	6,54	10,01	61,62	6,89	9,58
C ₄ H ₉	80	218—220	62,40	7,50	9,56	62,72	7,24	9,14
изо-C ₄ H ₉	81	215—216	62,65	7,61	9,18	62,72	7,24	9,14

Масс-спектр V (R=CH₃) дает молекулярный ион M⁺=264 и осколки m/e 220, 203, 188; V (R=C₂H₅)— молекулярный ион M⁺=278 и осколки m/e 263, 244, 217, 189.

2-Меркапто-4,6-диокси-5-(2-алкокси-5-ацетилбензил)пиримидины III. Смесь 0,05 моля 2-алкокси-5-ацетилбензилмалонового эфира I, 0,08 моля тиомочевины и этилата натрия (приготовленного из 0,13 г-ат натрия и 70 мл абс. этанола) при перемешивании нагревают на водяной бане 6—8 ч. Прибавляют 125 мл воды и экстрагируют эфиром, водный слой подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выпавшие кристаллы фильтруют, высушивают и перекристаллизовывают из 50% этанола (табл. 3).

Таблица 3
2-Меркапто-4,6-диокси-5-(2-алкокси-5-ацетилбензил)-
пиримидины (III)

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
			N	S	N	S
CH ₃	92	244—245	9,46	10,77	9,14	10,46
C ₂ H ₅	86	222—224	8,59	9,71	8,74	10,01
C ₃ H ₇	78	149—150	8,14	9,32	8,37	9,58
изо-C ₃ H ₇	76	158—160	8,30	10,01	8,37	9,58
C ₄ H ₉	69	96—97	8,04	9,40	8,04	9,20
изо-C ₄ H ₉	56	166—167	8,42	9,24	8,04	9,20

Масс-спектр III (R=C₃H₇) дает молекулярный ион M⁺=334 и осколки m/e 292, 277, 232, 191, 149.

2-Метилмеркапто-4,6-диокси-5-(2-алкокси-5-ацетилбензил)пиримидины IV. 0,1 моля едкого кали растворяют при нагревании в 250 мл метанола, добавляют 0,1 моля 2-меркаптопиримидина III и нагревают на водяной бане 5—10 мин, охлаждают, прибавляют 0,15 моля йодистого метила. Смесь нагревают на водяной бане 15—20 мин, прибавляют 100—150 мл воды и оставляют на ночь. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из уксусной кислоты (табл. 4).

Таблица 4
2-Метилмеркапто-4,6-диокси-5-(2-алкокси-5-ацетилбензил)-
пиримидины (IV)

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
			N	S	N	S
CH ₃	85	276—277	8,48	10,36	8,74	10,01
C ₂ H ₅	84	290—291 (с разл.)	8,37	10,01	8,37	9,59
C ₃ H ₇	81	267—268	7,68	9,51	8,06	9,23
изо-C ₃ H ₇	79	264—265	8,08	9,67	8,06	9,23
C ₄ H ₉	73	262—263	8,12	8,46	7,73	8,84
изо-C ₄ H ₉	75	245—246	8,13	8,43	7,73	8,84

Масс-спектр IV ($R = CH_3$) дает молекулярный ион $M^+ = 320$ и оскол-
ки m/e 305, 277, 163.

2-Амино-4,6-диокси-5-(2-алкокси-5-ацетилбензил)пиримидины II.
Смесь этилата натрия, приготовленного из 0,15 г-ат натрия и 100 мл абс.
этанола, 0,05 моля 2-алкокси-5-ацетилбензилмалонового эфира I и
0,05 моля гидрохлорида гуанидина при перемешивании нагревают на во-
дяной бане 10—12 ч. Прибавляют 150 мл воды и подкисляют уксусной
кислотой (pH 5). Образовавшийся осадок оставляют в холодильнике на
5—6 ч. Перекристаллизацию проводят из уксусной кислоты (табл. 5).

Таблица 5

2-Амино-4,6-диокси-5-(2-алкокси-5-ацетилбензил)пиримидины (II)

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
CH ₃	92	284—286 (с разл.)	53,22	5,55	14,12	58,12	5,23	14,52
C ₂ H ₅	88	297—299	59,24	5,74	13,44	59,39	5,61	13,85
C ₃ H ₇	81	277—278	60,16	6,01	12,93	60,56	6,03	13,24
изо-C ₃ H ₇	74	289—290	60,12	5,80	12,85	60,56	6,03	13,24
C ₄ H ₉	69	255—257	61,35	6,00	12,56	61,61	6,38	12,68
изо-C ₄ H ₉	65	259—261	61,30	6,67	12,69	61,61	6,38	12,68

Масс-спектр II ($R = CH_3$) дает молекулярный ион $M^+ = 289$ и оскол-
ки m/e 274, 259, 247, 163, 121; II ($R = C_2H_5$)—молекулярный ион $M^+ = 303$
и осколки m/e 288, 274, 260, 135, 121.

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

LIII. ՄԻ ՔԱՆԻ ՏԵՂԱԿԱԼԿԱՇ 5-(2-ԱԼԿՕՔՍԻ-5-ԱՑԵՏԻԼԲԵՆԶԻԼ)ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԵՐԻ

Բ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ, Ա. Վ. ԽԵԿՕՅԱՆ, Բ. Տ. ԳԱՐԻԲՋԱՆՅԱՆ Ե Հ. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

*Սինթեզված են 2-ալկոքսի-5-ացետիրենզիլմալոնաթթվի էսթերներ, որոնց
փոխազդեցությունը թիոմիդանյութի և գուանիդինի հետ հանգեցնում է հա-
մապատասխան 2-մերկապտո-, 2-ամինոպիրիմիդինների:*

Ուսումնասիրված է նրանց հակառուտոցքային ակտիվությունը:

PYRIMIDINE DERIVATIVES

LIII. SOME 2-SUBSTITUTED 5-(2-ALKOXY-5-ACETYL BENZYL)PYRIMIDINES

M. A. KALDRİKIAN, A. V. KHEKOYAN, B. T. GARIBJANIAN
and G. M. STEPANIAN

The corresponding 2-mercapto and 2-aminopyrimidines have been
synthesized by the interaction of diethyl-2-alkoxy-5-acetylmalonates with

thiourea and guanidine hydrochloride. The antitumour properties of these compounds have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 61 (1967).
2. Л. А. Григорян, М. А. Калдрикян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 486 (1975).
3. R. Traue, Gazz. chim. Ital., 81, 773 (1951); [С. А., 46, 8048g (1952)].
4. E. Profft, K. Drix, J. prakt. Chem., [4], 4, 236 (1957); [С. А., 51, 12037 (1957)].
5. А. Л. Мнджоян, В. В. Довлатян, Изв. АН Арм. ССР, сер. ест. и техн. наук, 8, 37 (1955).
6. R. Hull, J. Chem. Soc., 1951, 2214.
7. В. А. Чернов, Методы экспериментальной химиотерапии, Медгиз, М., 1971, стр. 357.
8. Б. Т. Гарибджян, Г. М. Степанян, Биол. ж. Армении, 22, 21 (1969).
9. Б. Т. Гарибджян, Г. М. Степанян, Ф. Г. Арсенян, А. А. Чачоян, Биол. ж. Армении, 26, 25 (1973).

СИНТЕЗ И АНТИМЕТАБОЛИТНЫЕ СВОЙСТВА 2,5-ДИМЕТИЛ-
 7-АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
 ОКСАЗОЛО[5,4-*d*]ПИРИМИДИНА

Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН, Т. А. ХАЧАТУРЯН, Дж. Г. АМИРАГОВ
 Ж. С. МАНУКЯН и С. А. ЛАПОЯН

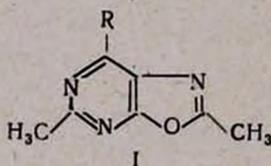
Институт тонкой органической химии
 им. А. Л. Миджояна АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 VII 1980

Разработан новый метод синтеза 7-аминозамещенных производных оксазолов[5,4-*d*] пириимидина. Изучена их противоопухолевая активность.

Табл. 1, библиографических ссылок 7.

Интерес к 7-аминозамещенным производным оксазолов[5,4-*d*] пириимидина (Iа-з) вызван тем, что они могут рассматриваться как оксоаналоги биологически активных пуринов [1, 2] и, кроме того, являются ценными полупродуктами в синтезе N₉-замещенных гипоксантина [3, 4].



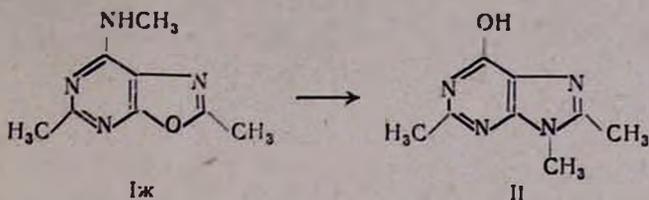
Iа. R=Cl, б. R=N(CH₃)₂, в. R=N(C₂H₅)₂, г. R=N(C₃H₇)₂, д. R=

е. R=, ж. R=NHCH₃, з. R=-COOC₂H₅.

В литературе указывается, что ацетилауранил не циклизуется в 2-метилоксазоло[5,4-*d*]пириимидин в присутствии хлорокиси фосфора [5]. Нами установлено, что 2-метилацетилауранил циклизуется в 2,5-диметил-7-хлороксазоло[5,4-*d*]пириимидин (Iа) нагреванием с избытком хлорокиси фосфора в присутствии диметиламина.

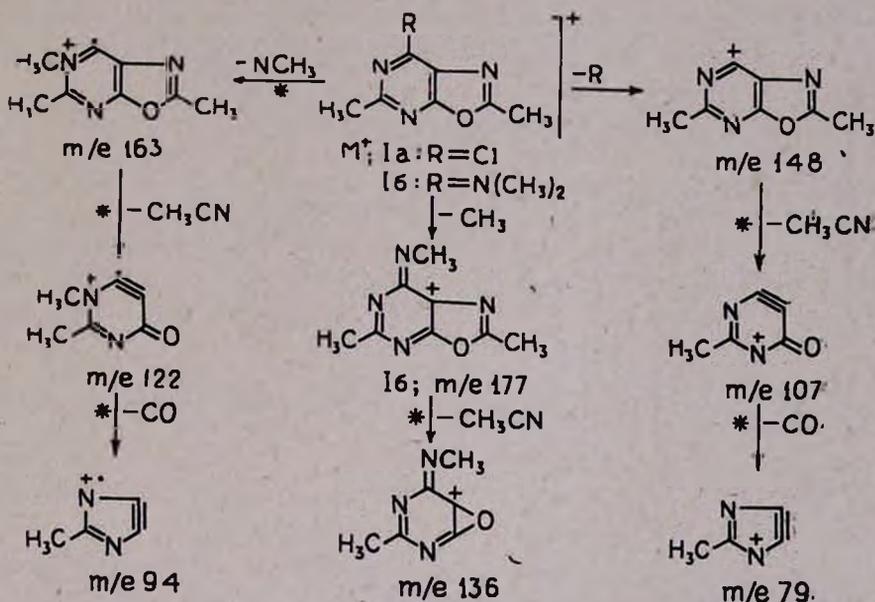
Взаимодействием Iа с различными алифатическими и гетероциклическими аминами синтезированы Iб-з.

Кипячением Iж в формамиде получен известный в литературе [4] 2,8,9-триметилгипоксантин (II).



Чистота и индивидуальность полученных соединений подтверждены данными ТСХ, ЯМР и масс-спектрометрии.

Молекулярные веса соединений I, II, определенные масс-спектрометрически, совпадают с их молекулярной формулой, кроме того, в масс-спектрах присутствует ряд характеристических пиков ионов, подтверждающих их строение.



Изучена острая токсичность (на белых мышах) и противоопухолевая активность (на саркоме-45) по общепринятой методике [6] соединений Ia-e и Iz. Все они показали слабую активность в отношении саркомы-45.

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на силуфоле UV-254 с подвижной фазой абс. эфир—петролейный эфир, 49 : 1, проявление УФ лучами.

ЯМР спектр снят на приборе «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц. Внутренним эталоном служил ТМС.

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при температуре на 20--30° ниже точки плавления. Энергия ионизирующих ионов 30 эВ.

2,5-Диметил-7-хлороксазоло[5,4-*d*]пиримидин (Ia). Смесь 36,6 г (0,2 моля) 2-метил-4,6-диокси-5-ацетиламинопиримидина, 175 мл хлорокси фосфора и 80 мл диметиланилина кипятили 3—4 ч. Отогнали избыток хлорокси фосфора, остаток экстрагировали бензолом. Бензольный экстракт промыли водой, высушили над сульфатом натрия, отогнали растворитель, полученные кристаллы перекристаллизовали (табл.).

Таблица

Соединения Ia-з

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель)	R _f	С, %		Н, %		N, %	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
а*	59	81—82 (гептан)	0,71	45,67	45,79	3,75	3,29	23,41	22,89
б	48	79—80 (петрол. эфир)	0,68	56,40	56,24	6,35	6,29	28,56	29,15
в	48	157—158 (петрол. эфир)	0,50	59,86	59,98	7,23	7,32	25,50	25,44
г	39	53—55 (петрол. эфир)	0,76	62,90	62,88	8,71	8,12	23,02	22,56
д	43	172 (спирт—петрол. эфир, 1:1)	0,73	57,01	56,40	6,49	6,02	24,28	23,92
е	50	125—126 (спирт)	0,52	62,01	62,05	6,52	6,94	24,47	24,12
ж	45	182—183** (50% спирт)	0,47	54,00	53,92	5,77	5,66	30,94	31,45
з	58	75—77 (гептан)	0,51	58,40	57,92	6,15	6,25	19,55	19,30

* Найдено %: Сl 19,58. Вычислено %: Сl 19,31.

** По лит. [4], т. пл. 184—185° (из разбавленного спирта).

ЯМР спектр Ia содержит в областях 2,7 и 2,72 м. д. два синглета, соответствующих метильным протонам в положениях 2 и 5.

2,5-Диметил-7-аминозамещенные производные оксазоло[5,4-*d*]пиримидина (Iб-ж). Смесь 3,66 г (0,02 моля) Ia и 0,04 моля соответствующего амина в 50 мл абс. бензола оставили на 1—2 ч при комнатной температуре, затем нагревали на водяной бане 4—5 ч. Отфильтровали выпавшие кристаллы гидрохлорида амина, фильтрат упарили, выпавшие кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали (табл.).

2,5-Диметил-7-(α -карбэтоксн-1-пирролидил)оксазоло[5,4-*d*]пиримидин (Iз). 1,83 г (0,01 моля) Ia, 1,35 г (0,01 моля) этилового эфира 1-пролина [7] и 1,01 г (0,01 моля) триэтиламина в 30 мл абс. бензола кипятили 28—30 ч. Отфильтровали выпавшие кристаллы гидрохлорида триэтиламина, фильтрат упарили и полученные кристаллы перекристаллизовали (табл.).

2,8,9-Триметилгипоксантин (II). 2,1 г (0,012 моля) I кипятили с 10,5 мл формамида 3 ч. Отфильтровали выпавшие по охлаждению кристаллы и высушили. Выход 1,45 г (69,1%) [4].

ՍՔՍԱԶՈՒՆ [5,4-d] ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ 2,5-ԴԻՄԵԹԻԼ-7-ԱՄԻՆՈՑԵՆԴԱԿԱԼԻՎԱՄ
ԱՊԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱԿԱՌԻՌՈՒՑՔԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ռ. Դ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ, Ք. Ա. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Զ. Գ. ԱՄԻՐԱԳՈՎ,
Ժ. Ս. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ Լ Ս. Ա. ՊԱՊՈՅԱՆ

Հակառուցքային ակտիվությամբ օժտված միացություններ ստանալու նպատակով մշակված է օքսազոլոն [5,4-d] ամինոսեղակալված ածանցյալների սինթեզի նոր մեթոդը: Ուսումնասիրված է նրանց հակառուցքային ակտիվությունը:

SYNTHESIS AND ANTIMETABOLIC PROPERTIES OF 2,5-DIMETHYL-7-AMINOSUBSTITUTED DERIVATIVES OF OXAZOLO[5,4-d]PYRIMIDINES

R. G. MELIK-OGANJANIAN, T. A. KHACHATURIAN, J. G. AMIRAGOV,
G. S. MANUKIAN and S. A. PAPOYAN

A new method for the synthesis of the title compounds has been elaborated with the purpose of obtaining compounds with potential anti-metabolic activity. Besides their antitumour properties have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. A. Falco, G. B. Ellon, E. Burgl, G. H. Hitchings, J. Am. Chem. Soc., 74, 4897 (1952).
2. Y. Ohtsuka, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 187 (1970).
3. Яп. пат., 72.20.031 (1972); [С. А., 77, 101674 (1972)].
4. Y. Ohtsuka, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3909 (1970).
5. T. Nishiwaki, Nature, 211, 737 (1966).
6. В. А. Чернов, Методы экспериментальной химиотерапии, Медгиз, М., 1959, стр. 294.
7. Дж. Гринштейн, М. Виноц, Химия аминокислот и пептидов, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 425.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.216.004.86

СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЬФТАЛАТА И
 ВЫДЕЛЕНИЕ ЕГО ИЗ РЕАКЦИОННОЙ МАССЫ

В. Е. БАДАЛЯН, А. Л. МКРТЧЯН и С. С. ХАЧАТРЯН

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»

Поступило 22 V 1980

На лабораторной и пилотной установках исследован процесс синтеза поливинилбутиральфталата, полученного на основе поливинилбутираля и фталевого ангидрида. Определены оптимальные условия процесса, концентрация и тип катализатора, соотношение исходных компонентов и продолжительность процесса синтеза. Разработан процесс выделения (осаждения) поливинилбутиральфталата из реакционной массы.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Полимерные соединения, растворимые одновременно в органических соединениях и водных растворах кислот или щелочей, находят все более широкое применение в различных областях промышленности [1—7]. Сополимерные соединения на основе поливинилбутираля (ПВБ) и фталевого ангидрида (ФА) могут быть применены в полиграфической промышленности для изготовления печатных плат и фотополимеризующихся компаундов.

В работе [8] описывается способ получения поливинилбутиральфталата (ПВБФ) на основе ПВБ и ФА в присутствии катализатора — ацетата натрия. При этом для получения продукта необходимого качества содержание связанных фталевых групп в нем должно быть в пределах 19—22%. В этой работе синтез ПВБФ проводился в среде уксусной кислоты или диметилформамида. Полученный сополимер выделялся из реакционной массы осаждением в воду, затем ПВБФ просушивался, повторно растворялся в уксусной кислоте и снова осаждался в воду. Этот процесс повторялся 3 раза с целью отмычки от непрореагировавшего ФА, который ухудшает качество ПВБФ. ФА в воде подвергается гидролизу с образованием фталевой кислоты (ФК), причем оба продукта трудно растворяются в воде, и поэтому добиться их низкого содержания в ПВБФ довольно трудно.

Этот метод получения ПВБФ имеет ряд недостатков: содержание свободной ФК в конечном продукте достигает 5—10%, требуется боль-

шой расход уксусной кислоты в связи с многократными пересаживаниями, образуется большое количество сточных вод и т. д. Целью настоящей работы явилось исследование процесса синтеза ПВБФ для подбора оптимальных условий—типа и концентрации катализатора, продолжительности процесса, а также разработка одностадийного способа осаждения ПВБФ из реакционной массы.

Процесс синтеза ПВБФ на основе ПВБ и ФА был исследован на лабораторной и пилотной установках, а осаждение ПВБФ из реакционной массы—на пилотной установке.

Лабораторная установка состояла из круглодонной четырёхгорлой колбы объемом 0,5 л, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой. После загрузки в колбу определенного количества ледяной уксусной кислоты при непрерывном перемешивании и нагревании добавляли рассчитанное количество ПВБ и ФА и продолжали перемешивание до их полного растворения. При достижении температуры в реакторе 110—112° вводили различные катализаторы, затем при 115—117° продолжали процесс в течение 3—10 ч.

Во время синтеза, а также после завершения опыта отбирали пробы реакционной массы на анализ, которые предварительно разбавляли метанолом в соотношении 1 : 1 для улучшения отмывки свободной ФК и трижды пересаживали в воду, затем после высушивания анализировали на содержание связанных фталевых групп и свободной фталевой кислоты методом кондуктометрического титрования 0,1 *n* раствором этилата натрия.

С целью определения оптимальной концентрации и типа катализатора при синтезе ПВБФ были поставлены серии опытов на различных катализаторах. Результаты опытов приведены в таблице.

Из таблицы видно, что наиболее активным катализатором является ацетат натрия в концентрациях 1,5—2,0%, причем увеличение его концентрации выше 2,0% не приводит к увеличению скорости реакции. Катализаторы NaOH и KOH по своей активности уступают ацетату натрия, а применение борной кислоты и хлористого цинка приводит к образованию геля.

Оптимальное соотношение исходных компонентов ПВБ : ФА изучалось при 2,0% концентрации катализатора (ацетата натрия) и продолжительности процесса до 10 ч (рис. 1). Независимо от соотношения ПВБ : ФА максимальное содержание фталевых групп достигается через 3—4 ч, и на этом процесс практически останавливается (рис. 1). Конверсия ФА составляет 40—50%. Полученный сополимер в этих условиях после пересаживания, как описано выше, содержал 3,5—4,8% свободной фталевой кислоты.

Изучалось также влияние на скорость образования ПВБФ концентрации исходных компонентов ПВБ и ФА в реакционной среде при соотношении ПВБ : ФА 2 : 1, концентрации катализатора 1,5% (рис. 2).

Как видно из рис. 2, увеличение концентрации ПВБ от 10 до 20% приводит к значительному ускорению образования ПВБФ, при этом

после 5 ч синтеза содержание фталевых групп в ПВБФ увеличивается от 14,2 до 20,6 вес.%. Однако нам не удалось увеличить концентрацию ПВБ более 20% в связи с резким увеличением вязкости смеси и невозможностью работы мешалки.

Таблица

Влияние типа катализатора на процесс образования ПВБФ
Температура 115—117°, соотношение ПВБ:ФА 1,5:1,
продолжительность процесса 4 ч

Катализатор	Содержание катализатора в расчете на уксусную кислоту, вес. %	Содержание связанных фталевых групп в ПВБФ, %	Содержание свободной ФК в ПВБФ, %	Примечание
CH ₃ COONa	1,0	16,7	4,5	Через 30 мин образовался гель
	1,5	10,6	3,8	
	2,0	22,8	3,4	
	2,5	22,7	3,5	
NaOH	3,0	22,8	3,7	
	1,0	13,2	5,1	
	2,0	18,4	4,5	
CH ₃ COOK	3,0	18,6	4,2	
	1,0	14,5	4,8	
	2,0	17,8	4,2	
KOH	3,0	18,2	4,0	
	1,0	11,9	5,2	
	2,0	16,5	4,8	
H ₂ SO ₄	3,0	17,6	4,4	
	1,0			
H ₃ BO ₃	0,5			
	1,0			
ZnCl ₂	0,5			
	1,0			

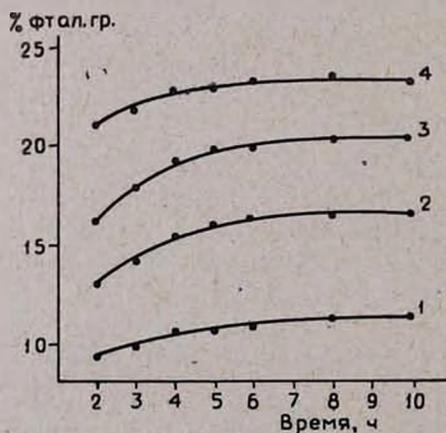


Рис. 1. Зависимость содержания фталевых групп в ПВБФ от продолжительности процесса и соотношения ПВБ:ФА: 1—3:1, 2—2,5:1; 3—2:1; 4—1,5:1.

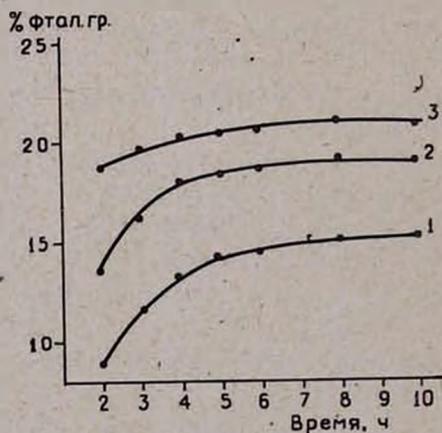


Рис. 2. Зависимость содержания фталевых групп в ПВБФ от концентрации (%) ПВБ, ФА и продолжительности процесса: 1—ПВБ—10, ФА—5; 2—ПВБ—15, ФА—7,5; 3—ПВБ—20, ФА—10.

Влияние продолжительности процесса на синтез ПВБФ исследовалось в зависимости от концентрации катализатора в пределах 1—3% и времени синтеза до 7 ч. При этом соотношение ПВБ: ФА поддерживалось постоянным—2 : 1, концентрация ПВБ 15%, ФА 7,5% (рис. 3). Как видим, образование ПВБФ практически заканчивается за 5 ч. Результаты опытов показывают также, что увеличение концентрации катализатора более 2% практически не увеличивает скорости реакции.

Таким образом, из приведенных данных можно сделать вывод, что при синтезе ПВБФ оптимальными условиями процесса являются: температура процесса 115—117°; концентрация катализатора (ацетата натрия) 1,5—2%; соотношение ПВБ : ФА 1,5: 1—2 : 1; концентрация ПВБ в исходной реакционной смеси 15—20%; продолжительность процесса 4,5—5 ч.

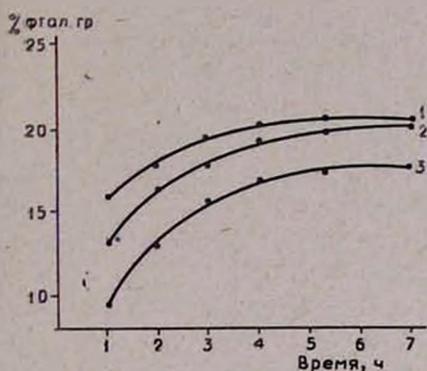


Рис. 3. Зависимость содержания фталевых групп в ПВБФ от продолжительности процесса и концентрации катализатора (%): 1—3,0; 2—2,0; 3—1,5.

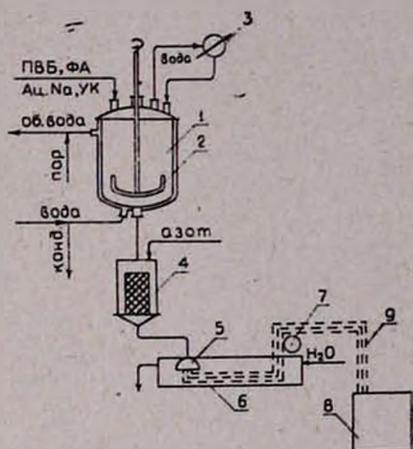


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема пилотной установки синтеза и осаждения ПВБФ: 1 — реактор, 2 — мешалка, 3 — конденсатор, 4 — фильтр, 5 — фильера, 6 — ванна, 7 — ролик, 8 — приемник, 9 — нити ПВБФ.

В связи с тем, что способ выделения ПВБФ из реакционной смеси многократным осаждением достаточно сложен и применение метанола при этом нежелательно, была разработана технология одностадийного осаждения полимера в воду. Опыты по синтезу и осаждению ПВБФ из реакционной массы проводились на пилотной установке, принципиальная технологическая схема которой изображена на рис. 4.

Реакционная масса из реактора 1 с температурой 25—30° самотеком поступала в фильтр 4. После заполнения фильтр отключался от реактора и в нем при помощи азота создавалось давление порядка 2—3 ат. Отфильтрованная масса, проходя через фильеру 5 с отверстиями 50—75 мк (количество отверстий 12000—20000 шт), высаждалась в ванне 6 в виде нитей. Полученные нити 9, проходя противотоком по отношению к подаваемой воде, промывались от остатков свободной фталевой кис-

лоты, катализатора, затем при помощи отжимного ролика 7 поступали в приемник 8.

Высаждение ПВБФ из реакционной массы в виде тонких нитей позволяло максимально эффективно промыть полимер от свободной фталевой кислоты без переосаждения. Были проведены эксперименты с целью определения оптимального соотношения реакционной массы к воде при осаждении ПВБФ.

При проведении опытов старались получить в ванне по возможности более концентрированную кислоту с целью облегчения ее регенерации. При этом количество воды должно быть достаточным для хорошей отмывки ПВБФ от остаточной фталевой кислоты.

Результаты опытов показали, что оптимальное весовое соотношение реакционной массы к воде составляет 1 : 18—20, при этом содержание свободной фталевой кислоты в ПВБФ не превышает 3—4%, а уксусной в промывной воде—в пределах 3,5—4,5%.

Известно, что с повышением температуры растворимость фталевой кислоты в воде резко увеличивается, т. е. можно было ожидать, что повышение температуры воды при осаждении реакционной массы сократит расход воды на осаждение и снизит содержание остаточной фталевой кислоты в продукте. С этой целью были поставлены серии опытов, в которых температура воды в осадительной ванне варьировалась в пределах 20—80°. Результаты показали, что, хотя процесс отмывки с повышением температуры воды улучшается, однако, начиная с 55°, ПВБФ меняет свои физико-химические свойства, причем резко снижается его растворимость в вышеперечисленных растворителях, что делает полимер непригодным для применения. По этой причине температуру воды в осадительной ванне следует поддерживать в пределах 40—45°.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԲՈՒՏԻՐԱԼՖՏԱԼԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԱԵԱԿՑԻՈՆ
ԽԱՌՆՈՒՐԴԻՑ ՆՐԱ ՆՍՏԵՑՈՒՄԸ

Վ. Ե. ԲԱԴԱԼԻԱՆ, Ա. Լ. ՄԿՐՏՅԱՆ և Ս. Ս. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ

Հետազոտվել է պոլիվինիլբուտիրալֆտալատի ստացումը պոլիվինիլբուտիրալից և ֆտալաթթվի անհիդրիդից:

Որոշվել են սինթեզի օպտիմալ պայմանները: Մշակվել է ռեակցիայի խառնուրդից պոլիվինիլբուտիրալֆտալատի նստեցումը:

INVESTIGATION OF POLYVINYL BUTYRAL PHTHALATE
PRODUCTION PROCESS AND SEPARATION OF THE LATTER
FROM THE REACTION MASS

V. E. BADALIAN, A. L. MKRTCHIAN and S. S. KHACHATRIAN

A study of polyvinyl butyral phthalate synthesis based on polyvinyl butyral and phthalic anhydride has been conducted in the laboratory and on a pilot plant scale.

The process optimum conditions, the type and concentration of catalyst, the ratio of initial components and the process duration have been determined.

A process of polyvinyl butyral phthalate separation from the reaction mass has been developed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США № 2275685 (1942).
2. Пат. США № 2484415 (1949).
3. Пат. США № 2555049 (1951).
4. *C. S. Warvel, C. E. Deoon*, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1045 (1938).
5. *С. Н. Ушаков, Р. Гавурина, П. Медведев*, ЖПХ, **4**, 1118 (1948).
6. *В. Коршак, В. Замятина*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1946**, 106.
7. Англ. пат. № 1325617 (1973).
8. Авт. свид. СССР, № 564310, Бюлл. изобр. № 25, 1977, стр. 95.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.241

СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ
С ПОМОЩЬЮ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Р. А. ХАЧАТРЯН, С. В. САЯДЯН, Г. А. МКРТЧЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Армянской филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

В последнее время в синтезе различных классов органических соединений прочное место занял метод межфазного катализа ониевыми солями [1, 2]. С его помощью удается легко осуществить реакции нуклеофильного замещения с участием неорганических и органических ионов, с генерированием анионов из О-Н, N-Н, S-Н кислот и т. д., а также реакции циклопропилирования с генерированием карбенов.

В литературе мы не нашли данных о применении метода межфазного катализа для получения третичных фосфинов из вторичных.

В настоящем сообщении описан синтез дифенилаллил-, дифенилкротил- и дифенил- γ , γ -диметилаллилфосфинов из дифенилфосфина и соответствующего галоидного 2-алкенила в среде водная щелочь—толуол. Выходы полученных третичных фосфинов в присутствии катализатора—катамина АБ, при эквимольном соотношении реагентов и температуре реакционной смеси 90—95°—63,5, 54,3 и 42,2%, соответственно. Выходы тех же продуктов в отсутствие катализатора—42, 40 и 25%, соответственно.

Дифенил-2-алкенилфосфины идентифицированы с помощью данных ИК спектров, а также температурами плавления производных (сравнением с литературными данными и отсутствием депрессии температуры плавления проб смешения с заведомо известными образцами).

Экспериментальная часть

Дифенилаллилфосфин. К интенсивно перемешиваемой при 90—95° в токе аргона смеси 12 г (0,0645 моля) дифенилфосфина, 5 г (0,0125 моля) 50% водного раствора катамина АБ и 8 мл (0,1 моля) 50% водного раствора КОН в течение 20 мин прикапывают 7,8 г (0,0645 моля) бромистого аллила в 20 мл толуола. Нагревание и перемешивание продол-

жакуют в течение 3 ч. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, органический слой отделяют, сушат над сернокислым магнием и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получено 9,3 г (63,5%) дифенилаллилфосфина с т. кип. 150—151°/2 мм. Найдено %: С 79,30; Н 6,30. $C_{15}H_{15}P$. Вычислено %: С 79,63; Н 6,63. По данным ИК спектра, вещество содержит бензольное кольцо и незамещенную винильную группу (1595, 1640 cm^{-1}), Иодметилат, т. пл. 140° [3].

В аналогичных условиях в отсутствие катализатора выход дифенилаллилфосфина 42%.

Дифенилкротилфосфин. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина, 2,5 г (0,0062 моля) 50% водного раствора катамина АБ, 4 мл (0,05 моля) 50% водного раствора КОН и 6,1 г (0,032 моля) бромистого кротила получено 4,2 г (54,3%) дифенилкротилфосфина с т. кип. 158—162°/3 мм. Найдено %: С 79,7; Н 6,7. $C_{16}H_{17}P$. Вычислено %: С 80,00; Н 7,08. По данным ИК спектра, вещество содержит бензольное кольцо и дизамещенную двойную связь (1595; 1650 cm^{-1}). Оксид, т. пл. 114° [3].

В аналогичных условиях в отсутствие катализатора выход дифенилкротилфосфина 40%.

Дифенил(γ,γ-диметилаллил)фосфин. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина, 2,5 г (0,006 моля) 50% водного раствора катамина АБ, 4 мл (0,05 моля) 50% водного раствора КОН и 3,37 г (0,032 моля) γ,γ-диметилаллилхлорида получено 3,5 г (42,2%) дифенил(γ,γ-диметилаллил)фосфина с т. кип. 156—160°/2 мм. Найдено %: С 80,00; Н 7,1. $C_7H_{19}P$. Вычислено %: С 80,31; Н 7,48. По данным ИК спектра, вещество содержит бензольное кольцо и дизамещенную двойную связь (1595, 1658 cm^{-1}). Оксид, т. пл. 150° [3].

В аналогичных условиях в отсутствие катализатора выход дифенил(γ,γ-диметилаллил)фосфина 25%.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Бабаян, Нина П. Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1851 (1954).
2. М. Мокоша, Усп. хим., 96, 2174 (1947).
3. М. Г. Инджикян, Ж. А. Аклан, М. Ж. Овакимян, Авт. свид. СССР № 551337, Бюлл. изобр., IV, II, 1977.

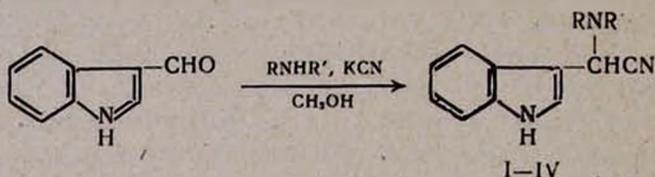
АМИНОНИТРИЛЫ ИНДОЛИЛ-3-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Л. С. ГАЛСТЯН и Г. Л. ПАПЯН

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

Поступило 7 V 1980

Изучена реакция цианаминирования индол-3-альдегида первичными ароматическими и вторичными алифатическими аминами в присутствии цианистого калия.

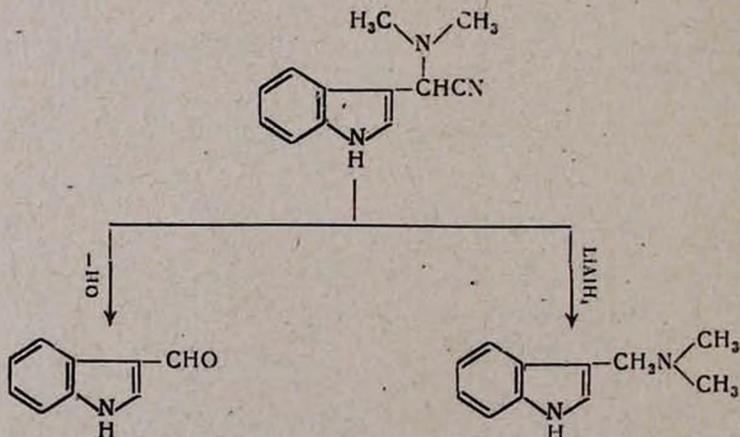


I. $R=R'=\text{CH}_3$; II. $R=R'=\text{C}_2\text{H}_5$; III. $R=\text{H}$, $R'=\text{C}_6\text{H}_5$; IV. $R=\text{H}$, $R'=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

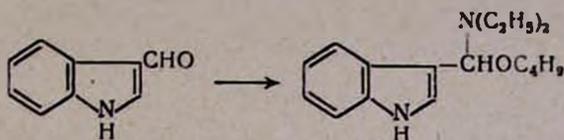
По сравнению с аминонитрилами ароматических, алифатических и некоторых гетероциклических систем аминонитрилы индола в отдельных реакциях ведут себя аномально.

Так, попытка восстановить α -диметиламиноиндол-3-ацетонитрил (α -цианграмин) [1] алюмогидридом лития в соответствующее аминозильное производное привела к образованию грамина [2].

Омыление I, проведенное с целью получения соответствующей аминокислоты, привело к исходному альдегиду.



Индол-3-альдегид подвергнут также алкоксиминированию. Показано, что в применяемых для ароматических альдегидов условиях [4] он с *n*-бутанолом и диэтиламино в присутствии поташа с 53% выходом образует кристаллический α -бутоксидиэтиламинометилиндол (V).



Экспериментальная часть

α -Цианграмин (I) получен по [1]. Гидрохлорид, т. пл. 60—61°. Найдено %: Cl 14,55; N 17,26. $C_{12}H_{14}N_3Cl$. Вычислено %: Cl 15,07; N 17,83.

α -Циандиэтиламинометилиндол (II). Смесь 1,45 г (0,01 моля) индол-3-альдегида в 50 мл метанола, 1,09 г (0,01 моля) солянокислого диэтиламина в 3 мл воды, 0,65 г (0,01 моля) цианистого калия в 4 мл воды нагревают 12 ч при 60°. Смесь отфильтровывают от не вошедшего в реакцию альдегида (0,39 г, 0,0027 моля), фильтрат промывают водой и сушат. Вещество охарактеризовано в виде гидрохлорида, т. пл. 109—110° (из спирта), R_f 0,79 (хлороформ—уксусная кислота—спирт, 0,5 : 1 : 5). Найдено %: C 63,72; H 7,40; N 15,30; Cl 13,28. $C_{14}H_{18}N_3Cl$. Вычислено %: C 63,75; H 6,83; N 15,93; Cl 13,50.

α -Цианфениламинометилиндол (III). Смесь 1,45 г (0,01 моля) индол-3-альдегида в 50 мл метанола, 1,74 г (0,01 моля) гидробромида анилина и 1 г (0,015 моля) цианистого калия, растворенные в воде, перемешивают при комнатной температуре 10—12 ч. Отфильтровывают не вошедший в реакцию альдегид (0,45 г). Фильтрат промывают водой и сушат над сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток кристаллизуется, т. пл. 150—152° (из спирта, гексана), R_f 0,56 (бензол—ацетон 2 : 8). Выход 48,6%. Найдено %: C 77,23; H 5,32; N 17,28. $C_{16}H_{13}N_3$. Вычислено %: C 77,73; H 5,26; N 17,00. Гидрохлорид, т. пл. 102—103°. Найдено %: Cl 12,70; N 14,30. $C_{16}H_{14}N_3Cl$. Вычислено %: Cl 12,52; N 14,81.

α -Цианбензиламинометилиндол (IV) получен нагреванием в течение 12 ч при 60° реагентов по 0,01 моля. Выход 51,6%, т. пл. 124—125°. R_f 0,57 (ацетон—спирт—бензол, 1 : 2 : 10). Найдено %: C 78,41; H 5,26; N 16,60. $C_{17}H_{15}N_3$. Вычислено %: C 78,16; H 5,74; N 16,09. Гидрохлорид, т. пл. 212—214°. Найдено %: Cl 12,20; N 13,98. $C_{17}H_{16}N_3Cl$. Вычислено %: Cl 11,93; N 14,11.

α -Бутоксидиэтиламинометилиндол (V). К перемешиваемой смеси 0,05 моля индол-3-альдегида, 0,07 моля диэтиламина и 0,25 моля *n*-бутанола прибавляют 0,05 моля порошкообразного сухого поташа. Смесь нагревают 24 ч при 80—100°, по охлаждении отфильтровывают, фильтрат упаривают, остаток кристаллизуют петролейным эфиром. Выход 52,8%, т. пл. 186—187°. R_f 0,40 (бензол—ацетон, 1 : 4). Найдено %: C 74,43; H 9,56; N 10,38. $C_{17}H_{26}N_2O$. Вычислено %: C 74,45; H 9,49; N 10,22.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. N. James, H. R. Snyder, J. Am. Chem. Soc., 82, 589 (1960).
2. R. Rajasooalen, B. G. Advani, Tetrah. lett., 21, 97 (1965).
3. А. П. Терентьев, М. Н. Пресбрюженская, Гэ Бан-линь, Хим. наука и пром., 4, 281 (1959).
4. C. R. Hauser, W. Q. Beard, D. N. Eepat, J. Org. Chem., 26, 2062 (1961).

ПРОИЗВОДНЫЕ 1,4-БЕНЗДИАЗЕПИНА

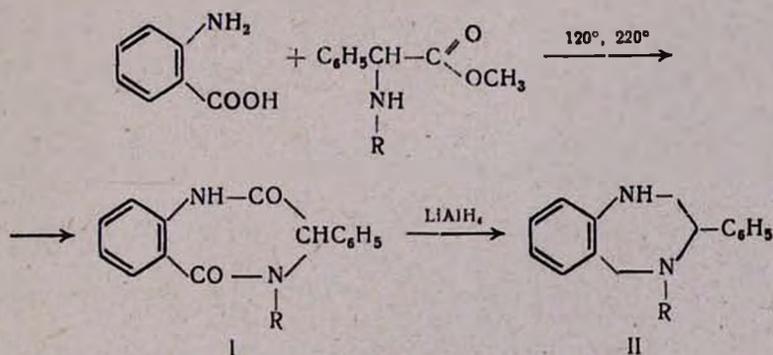
С. М. ДАВТЯН, Г. Л. ПАПАЯН и Д. А. МЕЛКОНЯН

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

Поступило 9 VII 1980

Среди производных бенздиазепинов имеются соединения с седативными, транквилизирующими и противосудорожными свойствами [1, 2].

С целью изучения транквилизирующей активности новых производных 1,4-бенздиазепинов получены 3-фенил-4-R-1H-2,3,4,5-тетрагидро-1,4-бенздиазепины на базе метиловых эфиров N-замещенной α-аминофенилуксусной кислоты. Попытки получить 1,4 бенздиазепины взаимодействием о-толуидина с вышеуказанными метиловыми эфирами в среде безводного толуола оказались неудачными. Результативным оказалось сплавление антралиновой кислоты и метилового эфира N-замещенной α-аминофенилуксусной кислоты по методу [3]. Этим путем синтезированы 3-фенил-4-R-3H-1,4-бенздиазепин[1H]-дионы-2,5 (I), восстановление которых АГЛ привело к 1,4-бенздиазепинам (II), охарактеризованным в виде дигидрохлоридов.



Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и масс-спектров. Чистота проверена ТСХ.

Противосудорожное действие соединений изучалось на белых мышах. весом 18—22 г Препараты вводились внутривенно в дозах 100 и 200 мг/кг в виде взвеси с карбоксиметилцеллюлозой. Изучаемые 8 соединений не проявили активности в отношении максимального электрошо-

ка, никотина и ареколина и обладали лишь незначительным антикоразоловым действием.

Соединения, представленные в табл. 2, обладают слабым возбуждающим действием на центральную нервную систему и оказывают местнораздражающее действие.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе МХ 1303 с прямым вводом образца в область ионизации. ТСХ проверена на пластинках силуфол UV-254, проявление—парами йода.

3-Фенил-4-R-3H-1,4-бенздиазепин[1H]дионы-2,5 (I). Смесь 2,7 г (0,02 моля) антрилиловой кислоты и 0,02 моля метилового эфира N-замещенной α -аминофенилуксусной кислоты [4] сначала сплавляют на бане Вуда при 120° (1—1,5 ч), затем нагревают при 220° до прекращения выделения воды и метанола (около 24 ч). После охлаждения густую вязкую массу растворяют в абс. бензоле и для удаления непрореагировавшей части обрабатывают эфирным раствором хлористого водорода. Отфильтровывают выпавший осадок, фильтрат промывают водой, отгоняют большую часть бензола и осаждают гексаном. Переосаждением (спирт—ледяная вода) получают соответствующее вещество (табл. 1). ИК спектр, $см^{-1}$: 1680—1690 (C=O).

Таблица 1

3-Фенил-4-R-3H,1,4-бенздиазепин[1H]дионы-2,5

R	Выход, %	Т. пл., °С	R _f	Система растворителей	Мол. вес (масс-спектрометрически)	Найдено, %			Вычислено, %		
						С	Н	N	С	Н	N
C ₆ H ₅	41	126—127	0,56	ацетон—гептан—спирт, 15:15:1	328	76,90	4,73	8,57	76,33	4,88	8,53
CH ₂ C ₆ H ₅	53	79—80	0,43	легр. эфир—ацетон—бензол, 5:3:1	342	76,97	5,40	7,97	77,19	5,26	8,18
C ₆ H ₁₁	50	164—165	0,60	ацетон—гептан, 1:1	334	75,52	6,78	8,69	75,45	6,58	8,38
CH(CH ₃) ₂	48	211—212	0,52	ацетон—гептан—спирт, 15:15:1	291	73,98	6,51	9,32	73,47	6,12	9,52

3-Фенил-4-R-1H-2,3,4,5-тетрагидро-1,4-бенздиазепины (II). К переосаждаемому раствору 0,95 г (0,025 моля) АГЛ в 30 мл абс. эфира прикапывают раствор 0,05 моля соответствующего I в 100 мл абс. тетрагидрофурана. Смесь кипятят 18 ч, после охлаждения разлагают водой, отфильтровывают, осадок несколько раз промывают эфиром. После

очистки основания пропусканнем через колонку с окисью алюминия осаждают дигидрохлорид (табл. 2). ИК спектр, см^{-1} : 1610—1620 (бенз-диазелиновая система), 3300—3400 (NH).

Таблица 2

Дигидрохлориды 3-фенил-4-R-1H,2,3,4,5-тетрагидро-1,4-бенздиазепинов

R	Выход, %	Т. пл., °C	R_f^*	Мо. вес (масс- спектро- метри- чески)	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	N	Cl ⁻	C	H	N	Cl ⁻
C_6H_5	64	172—173	0,44	300	67,90	6,50	7,73	18,70	67,56	5,89	7,51	19,03
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	53	129—130	0,60	314	67,79	6,00	7,41	18,22	69,21	6,21	7,23	18,34
C_6H_{11}	61	118—119	0,63	306	66,99	7,78	7,92	18,55	66,49	7,38	7,38	18,73
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	50	168—169	0,40	266	63,25	7,00	8,84	20,35	63,72	7,08	8,26	20,94

* R_f основания; система растворителей хлороформ—бензол—спирт, 6:2:0,5.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США 3702321 (1972).
2. Авгл. пат., 1117200 (1966).
3. Н. Tiedtke, Вег., 42, 621 (1909).
4. С. М. Давтян, Г. Л. Папаян, С. Н. Асратян, Арм. хим. ж., 23, 251 (1970).

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА И СТРУКТУРА ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРА

А. А. МАТНИШЯН, С. Г. ГРИГОРЯН и Э. Т. ПОГОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 12 V 1980

Способность винилацетилена (ВА) к термической полимеризации вызывала интерес ряда исследователей. Вначале Ньюланд [1], затем Прайс [2] предложили линейную структуру для полимеров ВА. Дикстра [3] из заподимеризовавшейся массы выделил ряд жидких продуктов конденсации ВА, на основании которых была предложена циклическая структура полимеров. Позже, исходя из термохимических расчетов, Икегами [4] показал, что выделяющаяся при полимеризации энергия достигает порядка 167,2 кДж/моль, что и является причиной взрыва. Он ошибочно принимал за первую стадию димеризацию ВА по тройной связи. Предлагались и другие циклические структуры, основанные на реакции диенового синтеза [5].

Систематические исследования структуры и свойств полимеров ВА и его производных проводились Долгопольским, применившим термин «чисто термическая полимеризация» [5], а также Мацюяном [6] и Кряжевым [7]. Показано, что полимеры, полученные при катионной полимеризации ВА, имеют лестничную структуру [7]. Однако авторы не объяснили ряда противоречий: появление в ИК спектре поглощения в области 1950 см^{-1} , парамагнитный характер полимера, несоответствия между полученными и рассчитанными значениями данных по теплотам сгорания, бромированию, а в случае винилацетиленовых спиртов также результатов по отщеплению кетонов [6, 8].

Из вышеизложенного следует, что существующие в литературе представления о механизме радикальной полимеризации ВА и структуре полимера не позволяют делать однозначных выводов.

Целью нашей работы являлось исследование некоторых закономерностей полимеризации ВА и структуры образующегося полимера.

Показано, что полимеры ВА, полученные в интервале 70—120°C, парамагнитны, интенсивность сигнала растет с увеличением температуры полимеризации или термообработки (70—180°) от $5,9 \cdot 10^{18}$ до

8,5·10¹⁸ спин/г. Растворимый полимер при сушке как на воздухе, так и в вакууме теряет растворимость через 2 ч.

В ИК спектрах полимеров (табл.) присутствуют полосы поглощения, соответствующие линейной структуре, предложенной нами ранее для полимеров димстилвинилэтинилкарбинола [9].

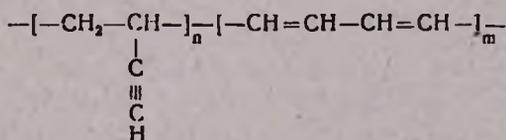
Данные ИК спектров полимера ВА и его аддукта с малеиновым ангидридом

Таблица

Полимер ВА		Аддукт	
поглощение, см ⁻¹	группа	поглощение, см ⁻¹	группа
3300	≡СН	3300	≡СН
2930, 2890, 2790	СН	3500—3400	ОН ассоц.
2120	С≡СН	2120	С≡СН
1730—1600, размытая	—	1780 и 1720	С=О
1670—1630	С=C, сопряж.	1650—1620	С=C
930—920	=СН	920	=СН
		1175—1110	СО

Наличие сопряженных двойных связей доказывается способностью полимеров ВА вступать в дисновый синтез с малеиновым ангидридом. Структура полученного аддукта подтверждается появлением в ИК спектре интенсивных полос поглощения карбонильной группы в областях 1780 и 1720 см⁻¹.

Образование полимера линейной структуры возможно при статистической полимеризации ВА по положениям 1,2 и 1,4. В последнем случае образующийся аллен изомеризуется в более выгодную диеновую структуру, что приводит к появлению полисопряжения. В дальнейшем при воздействии температуры возможна также ацетилен-аллен-диеновая перегруппировка, увеличивающая блоки сопряжения и интенсивность сигнала ЭПР, что и наблюдается при термообработке полученного полимера. При этом происходит снижение интенсивности поглощения ≡СН связи в области 3300 см⁻¹. Дополнительным подтверждением механизма 1,4 полимеризации ВА является наличие поглощения в области 1950 см⁻¹, обнаруженное в работе [2], которое можно отнести к поглощению аллена [10]. На основании проведенных исследований предлагается следующая структура для полимеров ВА:



Количественное определение связанного малеинового ангидрида (0,23 моля/звено полимера) позволило оценить соотношение $n/m \lesssim 3$, учитывая неколичественный характер диенового синтеза в полиенах [11].

Очевидно, что в процессах полимеризации конъюгированных винил-ацетиленов важное значение имеет стерическая доступность положений 2 и 4. По этой причине соотношение n/m полимеров диметилвинилэтинилкарбинола значительно больше, чем для полимеров ВА. Однако надо полагать, что это соотношение будет зависеть также от устойчивости радикала в положении 2 или 4.

Экспериментальная часть

ИК спектры полимерных образцов снимали на спектрометре UR-20 в виде таблеток с КВг или в вазелиновом масле, спектры ЭПР на спектрометре Е-3 «Varian», эталон —ДФПГ.

Дважды перегнанный с чистотой 99,7% ВА полимеризовали в цилиндрическом стальном автоклаве размерами 120×30 мм, под давлением 6—30 атм, температуре 70—120°. Остаточный мономер удаляли в вакууме, а полимер выделяли и пересаждали из эфирного раствора метанолом, сушили в вакууме 1—2 тор при 20°. При 100° выход полимера 20%, жидких олигомеров—32%. Характеристическая вязкость свежеполученного полимера в ДМФА при 25° 0,07 дл/г.

Диеновый синтез. Эквимолярные количества (0,01 моля) свежеполученного полимера ВА и малеинового ангидрида, перекристаллизованного из диэтилового эфира, растворяли в 10 мл сухого ацетона. Смесь нагревали в запаянной ампуле 24 ч при 70—80°. Полимерный аддукт выделяли осаждением дистиллированной водой и тщательно промывали до нейтральной реакции. Для определения количества связанного малеинового ангидрида фильтрат титровали 0,1 н раствором едкого натра.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Niewland, W. S. Colcott, F. B. Dawning, A. S. Carter, J. Am. Chem. Soc. 53, 4197 (1931),
2. C. Price, I. McKeon, J. Polym. Sci., 41, 445 (1959).
3. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc., 56, 1625 (1934).
4. I. Ikegami, Rev. Phys. Chem. Japan, 33, 1 (1963).
5. И. М. Долгопольский, З. Ф. Доблер, А. П. Яшина, П. Н. Трофимова, ЖПХ, 31, 1234 (1958).
6. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 347 (1963).
7. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихман, ВМС, Б13, 569 (1971).
8. Ю. Г. Кряжев, З. А. Окладникова, А. Б. Ржепка, Э. И. Бродская, М. Ф. Шостаковский, ВМС, А10, 2366 (1968).
9. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, Арм. хим. ж., 33, 626 (1980).
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
11. А. А. Берлин, М. А. Гейдериш, Б. Э. Довыдон, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хугарева, Химия полисопряженных систем, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 168.