

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

ԿՐԴԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳՐՈՒ

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մատնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,  
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,  
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատմ. քաղաքագր)

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

Ըճգեամուր և ֆիզիկական բիմիա

Մարգարյան Շ. Ա. — Տրիէթիլամինի և հալոմեթանների միջև ընթացող ֆոտոքիմիական ռեակցիայի մեխանիզմի և կինետիկայի ուսումնասիրությունը միջուկների ջիմիական բևեռացման մեթոդով . . . . . 281

Պոլոսյան Մ. Ջ., Ղուկասյան Պ. Ս., Մանքաշյան Ա. Ջ. — Արգասիքների կուտակման օրինաչափությունները պրոպանի կայունացված ստոր բոցում . . . . . 288

Ճշմարիտյան Ջ. Ն., Բեյլիբրյան Ն. Մ. — Ջրում [հալիումի պերսուլֆատ + պղնձի ամինոացետատային խելատ] համակարգով հարուցված ակրիլամիդի պոլիմերման կինետիկայի ուսումնասիրությունը . . . . . 293

Կարապետյան Ֆ. Ն., Սիմոնյան Լ. Խ., Բեյլիբրյան Ն. Մ. — Պոլիմերիլացետատի մեթանոլիդի հնարավորությունը ամինների ներկայությամբ . . . . . 299

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Գյունաշյան Ա. Պ., Դավրյան Ս. Ե., Ափյան Ս. Ս. — Լուծելիության ուսումնասիրությունը  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  համակարգում 0 և 20°-ում . . . . . 303

Օրգանական բիմիա

Չուխաշյան Գ. Ա., Կուկուլև Վ. Պ., Բայլուշինա Ն. Ա., Մաքսույան Վ. Ա. — Դիքլորբուտենների կառուցիտիկ գեհիզբոջութեամբ ցիտիտների վրա . . . . . 310

Բոչարյան Ս. Տ., Ոսկանյան Ո. Ս., Գրիգորյան Վ. Վ., Բաբայան Ա. Թ. — Հեռազուտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CLV. Ստիվենսոյան վերախմբավորումը α-մեթիլացետոնիլ խմբի մասնակցությամբ . . . . . 315

Աղաջեղյան Յ. Ե., Մինասյան Ն. Գ. — Պոլիէզդիկ միացությունների սինթեզը և փոխարկումները: III. Ուրուբուրային հետ քայքայ- և պրոպիոնոնհիզդիդների փոխազդեցության արգասիքների մասին . . . . . 319

Ավետիսյան Ա. Ա., Վանյան Է. Վ., Դանդյան Մ. Տ. — Ուսումնասիրություններ չհազեցած լակտոնների բնագավառում: LI. Ֆունկցիոնալ տեղակալված կուլմարինների մի քանի ջիմիական փոխարկումներ . . . . . 322

Դավլարյան Վ. Վ., Գյուլբաբաջյան Լ. Լ., Համբարձումյան Է. Ն. — Ցիանամինոսիմ-արեթադինների փոխազդումը հայրգենիտիների հետ . . . . . 326

Ավետիսյան Ա. Ա., Գասպարյան Պ. Կ., Ճաննապետյան Ա. Ն., Դանդյան Մ. Տ. — Հեռազուտություններ չհազեցած լակտոնների բնագավառում: LXXXI. 3-Ացետիլ-4,6-արիմեթիլ-5,6-զիհիզբո-3-պիրոնի սինթեզը և մի քանի փոխարկումները . . . . . 339

Աղասարյան Ա. Վ., Նրիսյան Մ. Լ., Մարուքյան Ն. Մ. — 1,3-Դիալիլ-5-(2'-օքսի-3'-ֆենօքսիպրոպիլ)իզոցիբանոլատի և վինիլացետատի համապոլիմերումը գիմեթիլուլֆոօքսիդում . . . . . 324

Գրիգորյան Լ. Ա., Հակոբյան Մ. Ե., Կալրիկյան Մ. Ն. — Արիսուլֆոնաթթվի ածանցյալներ: XII. Նոր 2-սուլֆամիզոպիրիմիդինների սինթեզ . . . . .

Կտրե Խաղորդումներ

Թարխանյան Ն. Ս., Գասպարյան Լ. Ա., Մանուկյան Ք. Կ., Դալոյան Մ. Ն., Գոչարյան Լ. Օ. — Ռեակցիայի կարգը ըստ ացետիլինի նրա դիմաբիզացիայի մասնակ պղնձի մոնոքլորիդի և ամոնիումի քլորիդի ջրային լուծույթում . . . . . 339

Դավլարյան Վ. Վ., Գյուլբաբաջյան Լ. Լ., Համբարձումյան Է. Ն. — Բենզիմիդազուլ-սիմ-արեթադինների սինթեզը . . . . .

Եսայան Ջ. Վ., Զաչոյան Ա. Ա., Պասպայան Ն. Լ. — Ինզուլի ածանցյալների չորրորդային պիրիդինային ազեր . . . . . 341

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

|   |     |
|---|-----|
| <i>Маркарян Ш. А.</i> — Исследование механизма и кинетики фотохимических реакций триэтиламина с галогенметанами методом химической поляризации ядер . . . . . | 281 |
| <i>Погосян М. Дж., Гукасян П. С., Мантян А. А.</i> — Закономерности накопления продуктов реакции в стабилизированном холодном пламени пропана . . . . .       | 288 |
| <i>Чшжаритян Дж. Г., Бейлерян Н. М.</i> — Изучение кинетики полимеризации акриламида в воде, инициированной системой персульфат калия + ацетат меди . . . . . | 293 |
| <i>Карапетян Ф. О., Симосян Л. Х., Бейлерян Н. М.</i> — О возможности метанолиза поливинилацетата в присутствии аминов . . . . .                              | 299 |

## Неорганическая и аналитическая химия

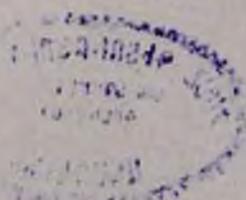
|  |     |
|--|-----|
| <i>Гюнян А. П., Давтян С. Е., Алян С. С.</i> — О растворимости в системе $\text{Na}_2\text{PO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C . . . . . | 303 |
|--|-----|

## Органическая химия

|  |     |
|--|-----|
| <i>Чухаджян Г. А., Куколев В. П., Балюшина Н. А., Матосян В. А.</i> — Каталитическое дегидрохлорирование дихлорбутенов на цеолитах . . . . .   | 307 |
| <i>Кочарян С. Т., Восканян В. С., Григорян В. В., Бабалян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CLV. Перегруппировка Ственса с участием $\alpha$ -метилацетонильной группы . . . . .    | 310 |
| <i>Агаджанян Ц. Е., Минасян Г. Г.</i> — Синтез и превращения полиэдрических соединений. III. О продуктах взаимодействия уксусного и пропионового ангидридов с уротропином . . . . .                                  | 315 |
| <i>Аветисян А. А., Ванян Э. В., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов, LI. Некоторые химические превращения функционально замещенных кумаринов . . . . .                                   | 319 |
| <i>Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н.</i> — Реакция цианамино-сим-м-триазинов с галогенонитрилами . . . . .   | 322 |
| <i>Аветисян А. А., Каспарян Б. К., Джанджапанян А. Н., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. LXXXI. Синтез и некоторые превращения 3-ацетил-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирона . . . . . | 326 |
| <i>Агасарян А. В., Марукян А. О., Ерицян М. Л.</i> — Сополимеризация 1,3-диаллил-5-(2'-окси-3'-феноксипропил)изоцианурата с винилацетатом в диметилсульфоксиде . . . . .   | 329 |
| <i>Григорян Л. А., Акопян М. Е., Калдрикиян М. А.</i> — Производные арилсульфоновых кислот. XII. Синтез новых 2-сульфонамидопиримидинов . . . . .  | 334 |

## Краткие сообщения

|   |     |
|---|-----|
| <i>Тарханян А. С., Гаспарян Л. А., Манукян Т. К., Галоян М. Г.</i> — О порядке реакции по ацетилену при его димеризации в водном растворе хлористой меди и хлористого аммония . . . . . | 337 |
| <i>Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н.</i> — Синтез бензимидазолнл-сим-м-триазинов . . . . .  | 339 |
| <i>Есяян Э. В., Чачоян А. А., Папаян Г. Л.</i> — Четвертичные пиридиниевые соли производных индола . . . . .  | 341 |



# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

|   |     |
|---|-----|
| <i>Markarian Sh. A.</i> —Chemical Nuclear Polarization Investigations of the Mechanism and Kinetics in Photochemical Reactions Between Triethylamine and Halomethanes . . . . . | 281 |
| <i>Pogosian M. J., Oukasian P. S., Mantashian A. A.</i> —The Regularities of the Accumulation of Products in the Stabilized Cool Flame of Propane                               | 288 |
| <i>Chshmaritian J. G., Beylerian N. M.</i> —Investigation of the Acrylamide Polymerization Kinetics Initiated by Potassium Persulphate-Copper Glycinate Systems . . . . .       | 293 |
| <i>Karapettian F. O., Simonian L. Kh., Beylerian N. M.</i> —The Possibility of Methanolysis of Polyvinylacetate in the Presence of Amines . . . . .                             | 299 |

## Inorganic and Analytical Chemistry

|   |     |
|---|-----|
| <i>Gyunashian A. P., Davtian S. E., Aplan S. S.</i> —Solubility Studies in the System $\text{Na}_3\text{PO}_4$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ at 0 and 20°C . . . . . | 303 |
|---|-----|

## Organic Chemistry

|  |     |
|--|-----|
| <i>Chukhajian G. A., Kukolev V. P., Balyushina N. A., Mutosian V. A.</i> —Catalytic Dehydrochlorination of Dichlorobutenes on Reolites . . . . .   | 307 |
| <i>Kochartian S. T., Voskhanian V. S., Grigorian V. V., Babayan A. T.</i> —Investigation in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLV. Participation of the $\alpha$ -Methylacetyl Group in the Stevens Rearrangement    | 310 |
| <i>Agajanian Ts. Ye., Minassian G. G.</i> —Synthesis and Transformations of Polyhedral Compounds. III. On the Products of Interaction of Urotropine with Acetic and Propionic Acid Anhydrides . . . . .                        | 315 |
| <i>Avetissian A. A., Vanian E. V., Dangian M. T.</i> —Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. LI. Certain Chemical Transformations of Functionally Substituted Coumarins . . . . .                                | 319 |
| <i>Dovlatian V. V., Gyulbudagian L. L., Ambartsumian E. N.</i> —The Interaction of Cyanamino- <i>s</i> -triazines with Halonitriles . . . . .  | 322 |
| <i>Avetissian A. A., Kasparian B. G., Janjapanian A. N., Dangian M. T.</i> —Investigation in the Field of Unsaturated Lactones. LXXXI. The Synthesis and Properties of 3-Acetyl-4,6,6-trimethyl-5,6-dihydro-2-pyrone . . . . . | 326 |
| <i>Agassarian A. V., Eritsian M. L., Maroukian A. D.</i> —Copolymerization of 1,3-Diallyl-5-(2'-oxy-3'-phenoxypropyl)isocyanurate with Vinyl Acetate in Dimethylsulphoxide . . . . .   | 329 |
| <i>Grigorian L. A., Akopian M. E., Kaldrtkian M. A.</i> —Arylsulphonic Acid Derivatives . . . . .  | 334 |

## Short Communications

|   |     |
|---|-----|
| <i>Tarkhantian A. S., Gasparian L. A., Manukian T. K., Galoyan M. G., Kochartian L. O.</i> —About the Reaction Order of Acetylene Dimerization in Aqueous Solutions of Cuprous and Ammonium Chlorides . . . . . | 337 |
| <i>Dovlatian V. V., Gyulbudagian L. L., Ambartsumian E. N.</i> —Synthesis of Pesticides. Synthesis of Benzimidazo- <i>s</i> -triazines . . . . .  | 339 |
| <i>Yessayan Z. V., Aroyan A. A., Papayan G. L.</i> —Indole Derivatives. Quaternary Pyridine Salts of Indole Derivatives . . . . .   | 341 |



## ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.127+541.14

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИИ ТРИЭТИЛАМИНА С ГАЛОГЕНОМЕТАНАМИ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР

Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет —

Поступило 7 V 1981

Обнаруженные эффекты химической поляризации ядер (ХПЯ) на протонах продуктов реакций триэтиламина с  $CCl_4$  и  $СВгСl_3$  (положительная поляризация протонов хлороформа и  $СН_2$ -группы диэтилвиниламина) подтверждают радикальный характер этих реакций, протекающих с образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ). Спектрофотометрическими измерениями установлено образование КПЗ в используемых полярных растворителях—метаноле и ацетонитриле. Предложен обобщенный механизм радикального пути фотолиза КПЗ для систем третичный амин—галогеноалканы с участием следующих друг за другом двух типов радикальных пар. Изучена кинетика ХПЯ хлороформа для реакций триэтиламина с  $CCl_4$  в метаноле и ацетонитриле. Рассчитаны константы скорости реакций и коэффициенты поляризации.

Рис. 4, библиографические ссылки 18.

Фотохимические реакции алифатических аминов с галогеноалканами явились предметом многочисленных исследований. Однако механизм этих реакций (радикальный или нерадикальный) в основном основан на предположениях [1—4]. Экспериментально (спектрофотометрические измерения) доказано лишь образование в алканых растворителях КПЗ, происходящего путем электродонорно-акцепторного взаимодействия между аминами и галогеноалканами ( $СНСl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $СВгСl_3$ ,  $СВг_4$  и т. д.) при основном состоянии реагентов. Эти комплексы очень слабые: константы комплексообразования изменяются в интервале от 0,02 до 0,1 л/моль. Поглощение комплексами света приводит к их фотолизу и образованию продуктов. В реакции алифатических аминов с тетрахлоруглеродом продуктами могут быть гидрохлорид амина, хлороформ, гексахлорэтан, имины или виниламины.

В [5, 6] было сообщено об обнаруженных нами эффектах химической поляризации ядер [7] при изучении фотохимической реакции триэтиламина (ТЭА) с тетрахлоруглеродом, что указывало на радикальный и преимущественно нецепной механизм реакций. В настоящей работе на основании полученных результатов по ХПЯ более детально представлен механизм реакций ТЭА с  $CCl_4$  и  $СВгСl_3$  в метаноле и ацетонитриле. Спектрофотометрическими измерениями в УФ области показано существование КПЗ в этих растворителях. Полученные данные по поляризационным эффектам позволяют обобщить радикальный механизм реакций и для других систем амин—галогеноалканы. Изученные нами системы являются немногочисленными примерами фотохими-

ческих реакций, протекающих с образованием свободных ионов (нон-радикалов) из основного состояния КПЗ (см. ниже). Исследования проведены по кинетике ХПЯ для реакций ТЭА с  $\text{CCl}_4$  в метаноле и ацетонитриле.

### Экспериментальная часть

Исследования по ХПЯ в фотохимических реакциях ТЭА с  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CBrCl}_3$  проведены на ЯМР спектрометре «Varian HA-100» с фотооблучательной установкой (т. н. система фото-ХПЯ). В качестве растворителей использованы метанол, ацетонитрил, а также  $\text{CD}_3\text{OD}$  и  $\text{CDCN}$ . Концентрационное соотношение ТЭА/галогенометан (моль/л) варьировалось от 4:1 до 1:4. Источником света служила ртутно-ксерононовая лампа высокого давления фирмы «Hanovia 977 В-1» мощностью 1000 Вт (1 Kw-Hg--Xe). Фильтрами служили водные растворы сульфатов кобальта и никеля и УФ пропускающие стекла. Интенсивность света была постоянной и составляла  $10^{17}$  фотон/с. Ампулы с образцами предварительно были обезгажены продувкой аргона. Облучение производилось при длине волны  $270 \leq \lambda \leq 330$  нм, соответствующей области поглощения КПЗ. Все использованные химикаты были поставлены фирмами «Fluka» и «Merck» и не подвергались дальнейшей очистке. Спектрофотометрические измерения проведены на приборах «Perkin-Elmer» и «Specord UV-Vis» ( $l = 1$  см).

### Результаты и обсуждения

При изучении фотохимической реакции ТЭА с  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CBrCl}_3$  в метаноле и ацетонитриле нами впервые обнаружены поляризационные эффекты на протонах продуктов реакции: положительная поляризация (А) протонов хлороформа и  $\text{CH}_2$ -группы диэтилвиниламина [5, 6]. Выбор метанола и ацетонитрила в качестве растворителей обусловлен тем, что в алканых растворителях, где образование КПЗ известно, осаждаются гидрохлорид или гидробромид триэтиламина, мешающие наблюдению разрешенных и тем более поляризованных сигналов ЯМР. Чтобы выяснить, имеет ли место образование КПЗ в этих полярных растворителях, нами проведены спектрофотометрические измерения растворов ТЭА в метаноле и ацетонитриле в отсутствие и присутствии  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CBrCl}_3$ . Образование комплекса ТЭА-галогенометан проявляется сильным «красным сдвигом» первой абсорбционной полосы. На рис. 1 приведены УФ спектры ТЭА и  $\text{CCl}_4$  и их смесей в метаноле. Как видим, в области от 270 до 330 нм появляется «новая» полоса поглощения, обусловленная частичным переносом заряда в комплексе. Из приведенных спектров видно, что это смещение составляет около 50 нм. Таким образом, несмотря на то, что в метаноле существуют  $\text{>N}\cdots\text{HOR}$  водородные связи, в нем имеет место образование комплекса между ТЭА и галогенометаном за счет донорно-акцепторного взаимодействия. Факт существования КПЗ в метанольном растворе, где доля  $\text{>N}\cdots\text{HOR}$  ассоциатов намного больше доли комплексов ТЭА-галогенометан, указывает на то,

что образование КПЗ является энергетически более выгодным процессом. Аналогично можно объяснить существование КПЗ между  $\text{CHCl}_3$  и ТЭА [1], где также имеет место наличие водородных связей

( $\text{>N}\cdots\text{HCCl}_3$ ) (ПМР исследования [8]). Подобная же картина наблюдается в системе три-*n*-гексиламин—галогенометан ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CBrClH}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ ) [9]—с одной стороны происходит перенос заряда ( $n \rightarrow \sigma^*$ ) между азотом амина и атомом галогена в галогенометане, с другой — образование водородной связи между С—Н галометана и атомом азота амина.

При наличии ( $\text{>N}\cdots\text{HOR}$ ) фотолиз комплекса ТЭА— $\text{CCl}_4$  произойдет при более интенсивном облучении в сравнении со случаями, когда используются растворители, не образующие водородных связей с ТЭА. Действительно, в спиртовых растворителях (метанол, этанол, пропанол-1, пропанол-2) под действием дневного света реакция ТЭА с  $\text{CCl}_4$  не протекает заметно, в то время как в растворителях, не образующих водородные связи с ТЭА, таких как ацетон, ацетонитрил, гексан и т. д., при дневном свете осаждается соль с желто-коричневым окрашиванием (в полярных растворителях соль растворяется). Эти данные также говорят о том, что именно отсутствие ( $\text{>N}\cdots\text{HOR}$ ) водородных связей, а не полярность растворителя обуславливает заметное протекание реакции при свете с малой интенсивностью (дневной свет).

При облучении реакционной смеси ТЭА с  $\text{CCl}_4$  ( $\text{CBrCl}_3$ ) как в ацетонитриле, так и в метаноле в области поглощения переноса заряда ( $270 \leq \lambda \leq 330 \text{ нм}$ ) в спектрах ПМР обнаруживаются положительно поляризованные сигналы хлороформа и диэтилвиниламина ( $\text{CHCl}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}=\text{CH}_2$ ) (рис. 2). Следует отметить, что использованный источник света является очень мощным, и фотолиз комплекса происходит во всех растворителях. На основании известных значений магнитных параметров радикалов ( $g_{\text{CCl}_3} = 2,0091$ ;  $g_{\text{Et}_2\text{N}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2} = 2,0030$  и  $a_{\text{Me}(\text{Et}_2\text{N}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2)} = +19,66$ ) из известного в теории ХПЯ правила Каптейна [7] положительный знак поляризации (А) для  $\text{CHCl}_3$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}=\text{CH}_2$  объясняется тем, что поляризация создается в радикальной паре  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2, \dot{\text{C}}\text{Cl}_3]$  с синглетным электронным состоянием. На основании всех приведенных экспериментальных данных можно предложить обобщенный механизм для радикального пути фотолиза с образованием следующих друг за другом двух типов радикальных пар.

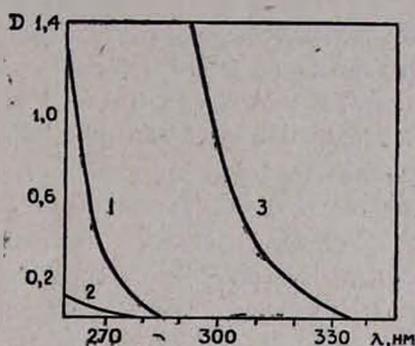
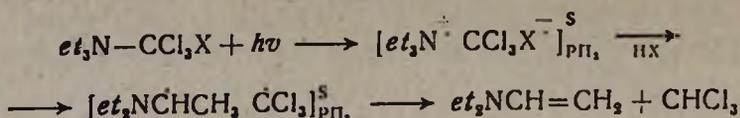


Рис. 1. Типичные УФ спектры поглощения растворов ТЭА и  $\text{CCl}_4$  в метаноле: 1 — амин (1 моль/л), 2 —  $\text{CCl}_4$  (1 моль/л), 3 — смесь 1 моль/л ТЭА с 1 моль/л  $\text{CCl}_4$ .



где  $X=Cl, Br$ .

При этом превращение первой радикальной пары ( $PP_1$ ) в нейтральную ( $PP_2$ ) с выделением  $NH$  происходит очень быстро, в течение наносекунд [5]. Выделяющийся  $NH$  образует с находящимся в избытке ТЭА гидрохлорид (гидробромид) ТЭА, появление которого отражается селективным уширением и искажением  $CH_2$  квартета ТЭА (рис. 3), обусловленным медленным обменом с молекулами ТЭА и добавочным расщеплением протонов  $CH_2$  группы с протоном  $N^+H$ -группы [10]. Добавление основания (водного раствора  $NaOH$ ) устранил возможность образования соли и вместе с тем селективное уширение  $CH_2$  группы. Тот факт, что для растворов, содержащих основание, не наблюдается ХПЯ для исходного ТЭА, указывает на практическую необратимость образования ион-радикалов (фотониндуцированный перенос электрона) и согласуется с быстрым превращением ион-радикальной  $PP_1$  в нейтральную  $PP_2$ .

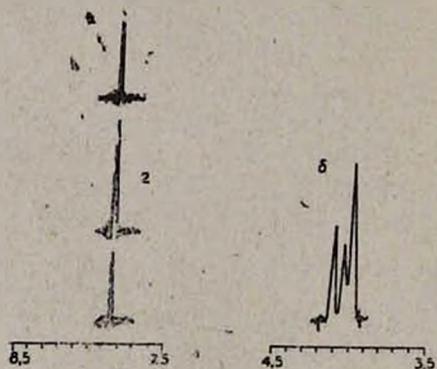


Рис. 2. Спектры ЯМР— $N^1$  (100 МГц) положительно поляризованных протонов (а) хлороформа: 1—10 с, 2—20 с и 3—40 с после облучения и (б)  $CH_2$ -группы диэтилвиниламина.  $C_{ТЭА} = 4$  моль/л;  $C_{CCl_3} = 1$  моль/л. Растворитель  $CD_3OD$ .

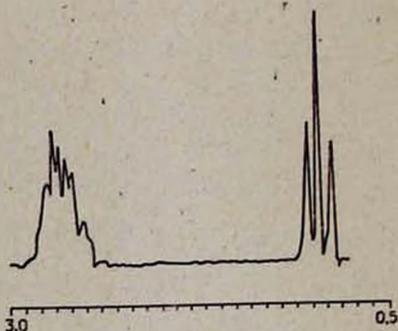


Рис. 3. Спектр ЯМР  $N^1$  (100 МГц) раствора 4 моль/л ТЭА с 1 моль/л  $CCl_4$  в  $CD_3OD$  во время фотооблучения. Селективное уширение  $CH_2$  квартета ТЭА обусловлено образованием соли гидрохлорида амина.

При облучении раствор приобретает желто-коричневую окраску вследствие появления вторичных продуктов. Нами был выделен вторичный продукт реакции, оказавшийся полимером с системой  $\pi$ -электронного сопряжения (ПСС), обладающим парамагнитными свойствами. Было показано, что этот полимер образуется из диэтилвиниламина [11]. Тот факт, что эти полимеры характеризуются молекулярной дисперсностью, связанной с разным числом полисопряженных звеньев ( $n$ ), отражается на их электронных спектрах ( $\pi \rightarrow \pi^*$  переходы). На рис. 4 представлены спектры полимеров, полученных из продуктов реакции ТЭА с  $CHCl_3$  и  $CBrCl_3$ , снятые в видимой области в водных растворах.

Как видно из рисунка, максимум поглощения для полимера, полученного из системы  $\text{CBrCl}_3$ —ТЭА, смещен в сторону более длинных волн. Этот результат показывает, что в полимере, полученном из системы  $\text{CHCl}_3$ —ТЭА, число сопряженных связей меньше. В растворах этих полимеров в метаноле, где их растворимость сравнительно большая, присутствуют полимерные фракции с разным  $n$ . Это приводит не только к смещению и уширению максимума, но в некоторых случаях и к его не проявлению. Отсутствие максимума поглощения в видимой области (хотя и растворы окрашены в желто-коричневый цвет) указывает на очень тесное расположение максимумов для полимерных фракций с разным  $n$  [12]. Более подробные сведения о механизме получения ПСС и его характеристик даны нами в [11]. В этой же работе дан анализ общности радикального механизма в реакциях ТЭА с различными электроноакцепторными соединениями. С помощью метода ХПЯ нами уточнен механизм термической реакции ТЭА с пероксидом бензоила [13], сходный с механизмом фотохимических реакций ТЭА с галогенометанами. По аналогичному радикальному механизму протекают фотохимические реакции ТЭА с кетонами, на продуктах которых также были обнаружены эффекты ХПЯ [14]. Фотохимические реакции ТЭА с галогеноалканами, в особенности с  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$ , являются типичными примерами реакций реагентов с классическими растворителями.

Изученную ранее нами методом ПМР гидратацию ТЭА [15] можно рассматривать не только как элементарный акт, но и как модельную систему для изучения реакционной способности реагента. Действительно, как показали полученные результаты, по отношению к ТЭА вода проявляет как электроноакцепторные, так и протонакцепторные свойства. В этой работе был применен новый методологический подход для более точной оценки гидрофобной гидратации алкильных фрагментов. Было показано, что для ТЭА основным гидратационным (реакционным) центром является атом азота. Однако с помощью оценки гидрофобной гидратации также доказывается способность протонов ТЭА образовывать межмолекулярные ассоциаты. Эти данные указывают на принципиальную возможность участия не только электронов (атом азота), но и протонов ТЭА в химических реакциях. Интерес представляет изучение вышеуказанных фотохимических реакций ТЭА с галогенометанами в водных растворах. Результаты этих исследований будут даны в дальнейших публикациях.

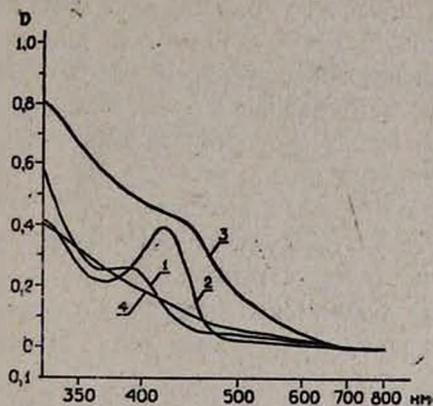


Рис. 4. Электронные спектры поглощения в видимой области для полимеров, выделенных из продуктов реакции ТЭА с  $\text{CHCl}_3$  (1), с  $\text{CBrCl}_3$  (2) (водные растворы), с  $\text{CBrCl}_3$  (3),  $\text{CCl}_4$  (4) (в метаноле).

Реакционная способность  $\alpha$ -протонов третичных алифатических аминов рассмотрена и в [16]. В этой работе на основании данных по изучению ХПЯ в фотоиндуцированных реакциях переноса электрона показано, что в полярных растворителях катион-радикал триалкиламина  $(RCH_2)_3N^+$  проявляет кислотное свойство, которое отражается в участии  $\alpha$ -протонов в реакциях обмена.

Реакция ТЭА с галогеноалканами индуцируется под воздействием света и далее имеет нефотохимическое продолжение. Кроме того, скорость реакции в области больших мощностей света не зависит от интенсивности облучения. В этом случае число образовавшихся комплексов сравнимо с числом поглощенных фотонов за время первого сканирования сигнала (8—10 с). Эти факты позволяют использовать кинетические уравнения ХПЯ, выведенные для обычных реакций, для расчета констант скоростей и коэффициента поляризации [17]. Кинетика ХПЯ изучена при одном постоянном значении интенсивности облучения в двух разных растворителях (метаноле и ацетонитриле) для реакции ТЭА с  $CCl_4$  при избытке амина. Поляризация  $CHCl_3$  в ацетонитриле возникает с опозданием.

Применяя известное кинетическое уравнение для реакции первого порядка [17] при  $t > T_{1n}$ , имеем

$$K = (EKT_{1n} - 1)e^{-kt} \quad (1)$$

где  $k$  — константа скорости реакции;  $T_{1n}$  — время спин-решеточной релаксации, которое для хлороформа, определенное с помощью быстрого сканирования, составляет 12 с;  $E$  — коэффициент ядерной поляризации, показывающий, во сколько раз неравновесная ядерная намагниченность молекулы (в данном случае  $CHCl_3$ ) превышает ее равновесную намагниченность.

$$K = \frac{I - I_{0\infty}}{I_{0\infty}}$$

где  $I_{0\infty}$  — интенсивность сигнала соответствующей равновесной заселенности ядерных зеемановских уровней  $I_{0\infty} = \lim I$ , при  $t \rightarrow \infty$ ,  $I$  — интенсивность поляризованного сигнала. Из уравнения (1) найдены следующие значения  $K$  и  $E$ : в метаноле  $K = 3,2 \cdot 10^{-2} c^{-1}$ ,  $E = 14$ , в ацетонитриле  $K = 1,5 \cdot 10^{-2} c^{-1}$ ,  $E = 9$ . Эти данные в свою очередь подтверждают предложенный механизм реакций. Уменьшение константы скорости реакции и вместе с тем величины поляризации в ацетонитриле можно объяснить удлинением времени жизни ион-радикальной пары и, следовательно, замедлением его превращения в нейтральную радикальную пару, где должна создаваться ХПЯ.

На это указывают и обнаруженные эффекты ХПЯ на ядрах исходного ТЭА в системе ТЭА—ацетонитрил [18]. Существующая конкурирующая реакция обратимого фотоиндуцированного переноса электрона от ТЭА на молекулу ацетонитрила уменьшает как скорость образования основных продуктов реакции ТЭА с  $CCl_4$ , так и величину поляризации  $CHCl_3$ .

В работе [4] изучена фотохимическая реакция *n*-бутиламина с  $\text{CCl}_4$  и рассматривается радикальный механизм. Константа скорости реакции в избытке амина составляет  $\sim 0,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ , т. е. в нашем случае константа скорости больше в 3—4 раза, что согласуется со значением констант комплексообразования. Для системы  $\text{CCl}_4$  с ТЭА она равна 0,096 л/моль [1], в то время как с *n*-бутиламино—0,032, с ди-*n*-октил-метиламино—0,06, а с три-*n*-гексиламино—0,021 л/моль. В отличие от третичных в случае первичных и вторичных аминов механизм реакций может несколько изменяться из-за возможного участия протонов при азоте во время фотораспада комплекса.

**ՏՐԻԷԹԻԼԱՄԻՆԻ ԵՎ ՀԱԼՈՄԵԹԱՆՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ ԸՆԹԱՑՈՂ ՖՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ  
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԵԿԱՆԻԶՄԻ ԵՎ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ՄԻՋՈՒԿՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԲԵՎՈՒՑՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ**

Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ

*Տրիէթիլամինի և հալոմեթանների (CCl<sub>4</sub>, CBrCl<sub>3</sub>) միջև ընթացող ֆոտոքիմիական ռեակցիայի հետևանքով ստացված վերջնանյութերում (քլորոֆորմ և դիէթիլվինիլամին) ի հայտ եկող միջուկների քիմիական բևեռացման (մ. ք. ք.) երևույթները հաստատում են այդ ռեակցիաների ռադիկալային բնույթը: Սպեկտրոֆոտոմետրիկ չափումներով հաստատված է տրիէթիլամինի և հալոմեթանի միջև լիցքի տեղափոխումով կոմպլեքսի առաջացումը ացետոնիտրիլում և մեթանոլում: Ուսումնասիրված է քլորոֆորմի մ. ք. ք. կինետիկան:*

*Որոշված են ռեակցիայի արագության հաստատումը և բևեռացման գործակիցը:*

**CIGNP INVESTIGATIONS OF THE MECHANISM  
AND KINETICS IN PHOTOCHEMICAL REACTIONS  
BETWEEN TRIETHYLAMINE AND HALOMETHANES**

Sh. A. MARKARIAN

The observed enhanced absorptions for the chloroform proton and for the terminal olefinic protons of N,N-diethylvinylamine during the photoreaction of triethylamine with  $\text{CCl}_4$  and  $\text{CBrCl}_3$  evidence the radical character of these reactions. A complex formation between triethylamine and halomethane in methanol and acetonitrile with a charge transfer has been established by means of spectrophotometric measurements. A general mechanism for the photolysis of the tertiary amine-halomethane complex including two types of radical pairs has been proposed.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. D. P. Stevenson, G. M. Copplinger, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 149 (1962).
2. Э. М. Косовер, в сб. «Новые проблемы физической органической химии», Изд. «Мяр», М., 1969, стр. 36.
3. W. I. Lautenberger, E. M. Jones, J. G. Miller, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1110 (1964).
4. C. J. Biaselle, J. G. Miller, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 3813 (1974).
5. Sh. A. Markarian, H. Fischer, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1970**, 1055.

6. Ш. А. Маркарян, Тезисы докл. III Всесоюзн. конф. «Поляризация электронов и ядер и магнитные эффекты в химических реакциях», Новосибирск, 1981, стр. 46.
7. А. Л. Бучаченко, Химическая поляризация электронов и ядер, Изд. «Наука», М., 1974.
8. G. R. Witley, S. I. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 94, 3287 (1972).
9. J. P. Sheridan, D. E. Martire, F. P. Bands, J. Amer. Chem. Soc., 95, 4788 (1973).
10. W. R. Anderson, Jr. R. M. Silverstein, Analyt. Chem., 37, 1417 (1965).
11. Ш. А. Маркарян, ЖОрХ, 18, 252 (1982).
12. C. J. Timmons, UV and Visible Spectroscopy in Organic chemistry Series One, 1, 63 (1973). Butherworths.
13. Ш. А. Маркарян, И. М. Бейлерян, ТЭХ, 17, 424 (1981).
14. H. D. Roth, M. L. Manion, J. Amer. Chem. Soc., 97, 6886 (1975).
15. Ш. А. Маркарян, Д. А. Петросян, Н. М. Бейлерян, ЖСХ, 19, 460 (1978).
16. G. P. Gardini, J. Bargon, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, 757.
17. A. L. Buchachenko, Sh. A. Markaryan, Int. J. Chem. Kinetics, 4, 513 (1972).
18. Я. Баргон, Тезисы докл. III Всесоюзн. конф. «Поляризация электронов и ядер и магнитные эффекты в химических реакциях», Новосибирск, 1981, стр. 8.

Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 288—293 (1982 г.).

УДК 541.126+542.943

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ В СТАБИЛИЗИРОВАННОМ ХОЛОДНОМ ПЛАМЕНИ ПРОПАНА

М. Дж. ПОГОСЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 IV 1981

Изучено распределение концентрации промежуточных и конечных продуктов реакции по вертикальному сечению реактора в стабилизированном холодном пламени пропана для смеси  $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ . Изучены также температурные зависимости накопления продуктов. Установлено, что концентрации всех кислородсодержащих продуктов (кроме  $H_2O_2$ ) с увеличением температуры холодного пламени растут, достигая максимума при  $350-355^\circ$ , а затем падают. Концентрации олефинов и  $H_2O_2$  во всей температурной области ( $320-370^\circ$ ) непрерывно растут. Полученные закономерности накопления продуктов в стабилизированном пламени пропана совпадают с закономерностями, наблюдаемыми в медленной реакции окисления пропана в области ОТК, характерной для того же интервала температур.

Рис. 4, библиографические ссылки 9.

Исследования стабилизированных холодных пламен углеводородов методом ЭПР позволило вскрыть ряд фактов, проливающих свет на причины возникновения и затухания холодных пламен, сопровождающих окисление углеводородов [1—5]. На примере холоднопламенного окисления пропана [1, 2, 4] и бутана [3] было показано, что при переходе от медленной реакции к холодному пламени происходит резкое возрастание концентрации радикалов. Этот факт свидетельствует о цепной природе холоднопламенного окисления.

С повышением температуры до определенных значений в пламени концентрация радикалов растет, проходит через максимум ( $T = 350-360^\circ$ ), и далее наблюдается отрицательное воздействие температуры на

концентрацию радикалов [2--4]. При 370—380° концентрация радикалов снижается до значений, близких к концентрации в медленной реакции, и пламя затухает. Имея в виду, что аналогичная температурная зависимость концентрации радикалов в области отрицательного температурного коэффициента (ОТК) максимальной скорости реакции наблюдалась при медленном окислении того же пропана [6], можно заключить, что в холоднотламенном режиме при повышении температуры выше 350° реакция переходит в область ОТК. Такие данные, несомненно, необходимы для установления химизма явления холодных пламен. Однако, если закономерности накопления радикалов хорошо изучены, то относительно накопления промежуточных и конечных продуктов в зоне стабилизированного холодного пламени данных нет.

Цель данной работы—на примере окисления пропана провести подробный анализ промежуточных и конечных продуктов реакции в зоне стабилизированного холодного пламени при различных температурах, охватывающих область ОТК реакции. Эти данные получены с помощью специального метода стабилизации пламени [1—4], позволяющего проводить окисление в холоднотламенном режиме в струевых установках при скоростях потока в  $\sim 1$  см/с.

Исследования проводились для пропан-кислородных смесей  $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ ,  $P = 300$  тор, в поточном реакторе ( $d = 6,1$  см) из двух секций ( $l_1 = 30$  см,  $l_2 = 10,5$  см), соединенных друг с другом через узкую трубку и подогреваемых отдельно. Зона стабилизированного пламени и предпламенная зона были разделены узкой трубкой, в которой линейная скорость газового потока ( $\sim 40$  см/с) намного превышает скорость распространения пламени (10—15 см/с). Таким образом, диффузия из пламени в зону подготовки пламени была затруднена. В этих условиях становится возможным также изучение закономерностей накопления продуктов реакции непосредственно в режиме холоднотламенного окисления.

Отбор пробы для анализа продуктов проводился с помощью пробоотборника. Последний представляет собой узкую стеклянную трубку с внешним диаметром  $\sim 1$  мм, поверхность которой обработана борной кислотой. Для анализа  $H_2O_2$ , органической перекиси и  $CH_2O$  пробоотборник соединялся с змеевиком, погруженным в жидкий азот, где происходило вымораживание и накопление продуктов.  $H_2O_2$  и  $CH_2O$  определялись фотоколориметрически,  $H_2O_2$ —с применением титанового реактива,  $CH_2O$ —хроматроповой кислоты. Органическая перекись определялась как разность суммарной концентрации перекисей и перекиси водорода.

Для отбора и анализа остальных продуктов пробоотборник соединялся со специальным, заранее эвакуированным объемом ( $v = 20$  см<sup>3</sup>), снабженным отростком, через который с помощью шприца отбиралась проба объемом 0,5 см<sup>3</sup> и вводилась в заранее отградужированную колонку хроматографа.  $O_2$  и  $CO$  анализировались на колонке, заполненной молекулярным ситом ( $l = 3$  м,  $d = 6$  мм);  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_3OH$  и  $CH_3CHO$ —на колонке с полисорбом ( $l = 6$  м,  $d = 3$  мм) при температуре колонок 90°;  $CH_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$ —на колонке с силикагелем ( $l = 3,6$  м,  $d = 6$  мм,

$T_{\text{хол}} = 125^\circ$ ). Газ-носитель—гелий.  $\text{H}_2$  анализировался на колонке, заполненной молекулярным ситом ( $l=2 \text{ м}$ ,  $d=3 \text{ мм}$ ),  $T_{\text{хол}}=125^\circ$ , газ-носитель—аргон. Во всех опытах расход газа-носителя составлял  $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Шприц и объем для отбора предварительно подогривались до  $50^\circ$  с тем, чтобы избежать конденсации продуктов реакции на стенках. Количество отобранных газов для анализа составляло от 0,7 до 2% от общего потока газа, проходящего через реактор. Поэтому процесс не претерпевал заметных возмущений.

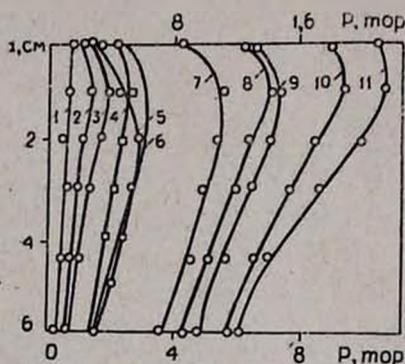


Рис. 1. Концентрационные профили распределения молекулярных продуктов по вертикальной оси реактора в зоне стабилизированного холодного пламени,  $P_{\text{O}_2} = P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 150 \text{ тор}$ ,  $T=330^\circ$ : 1 —  $\text{H}_2$ , 2 —  $\text{CH}_4$ , 3 —  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 4 —  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , 5 — орг. перекись, 6 —  $\text{CO}_2$ , 7 —  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 8 —  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 9 —  $\text{CO}$ , 10 —  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 11 —  $\text{CH}_2\text{O}$ .

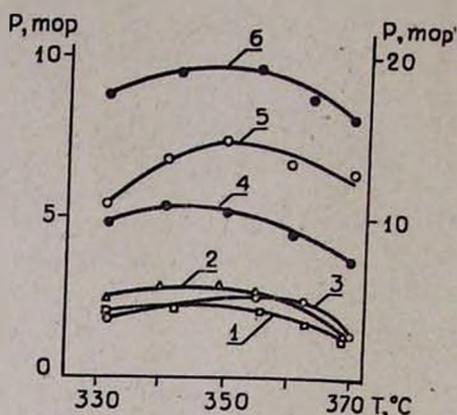


Рис. 2. Температурная зависимость продуктов в стабилизированном холодном пламени,  $P_{\text{O}_2} = P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 150 \text{ тор}$ : 1 —  $\text{CO}_2$ , 2 —  $\text{CH}_4$ , 3 — орг. перекись, 4 —  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 5 —  $\text{CO}$ , 6 —  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Исследования тепловыделения в процессах окисления пропана и бутана [5, 7, 8] показали, что в стабилизированном пламени так же, как и при возникновении холодных пламен в статических условиях [8], наблюдаются асимметричные температурные профили по вертикальному сечению реактора с максимумом, сдвинутым к верхней части реактора. Максимальные разогревы в случае стабилизированного холодного пламени не превышают  $24\text{--}27^\circ$ . Ранее на примере холоднотемпературного окисления бутана в статических условиях было показано, что распределение концентрации радикалов по сечению реактора совпадает с распределением температуры [7]. Исходя из этих обстоятельств, в первую очередь необходимо было изучить распределение продуктов реакции по сечению реактора. Полученные результаты показывают, что по вертикальному сечению реактора, аналогично температурным профилям и концентрации радикалов, устанавливаются асимметричные профили концентраций промежуточных и конечных продуктов реакции (рис. 1). При этом максимум концентрации на профлях во всех случаях сдвинут к верхней части реактора. С повышением температуры эти профили

частично сглаживаются при  $T=370^\circ$ ,  $\Delta T_{\max}=5-6^\circ$ . Аналогичная картина наблюдалась и для температурного профиля [7].

Для изучения влияния температуры на концентрацию продуктов отбор пробы производился в определенной зафиксированной точке реактора при различных температурах. Изменение температуры проводилось путем изменения подогрева зоны стабилизированного пламени. Температура измерялась непосредственно у кончика пробоотборника.

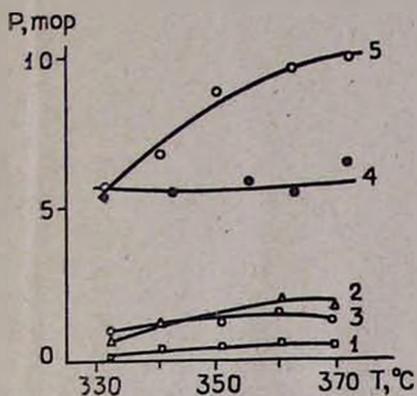


Рис. 3. Температурная зависимость продуктов в стабилизированном холодном пламени,  $P_{O_2} = P_{C_2H_4} = 150$  тор:  
1 —  $H_2$ , 2 —  $CH_4$ , 3 —  $C_2H_4$ , 4 —  $H_2O_2$ ,  
5 —  $C_3H_8$ .

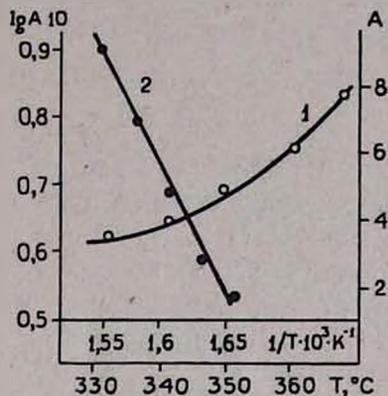


Рис. 4. Температурная зависимость:  
 $\frac{[\Sigma \text{олеф.}]}{[\text{кислородсодерж. прод.}]}$  — 1 и  
его логарифмическая анаморфоза — 2.  
A —  $\frac{[\text{олеф.}]}{[\text{сп. + альд. + орг. прод.}]}$ .

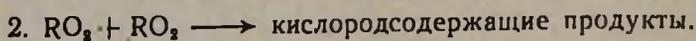
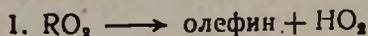
На рис. 2 приведены данные по температурной зависимости концентраций формальдегида, органической перекиси, ацетальдегида, метилового спирта, CO и  $CO_2$  в точке максимального разогрева, расположенной на расстоянии 1,5 см ниже верхней стенки реактора [7]. Как видно из приведенных данных, концентрации этих продуктов с повышением температуры сначала растут, достигая (при  $350-360^\circ$ ) максимального значения, и с дальнейшим ростом температуры падают. Эти зависимости симбатны температурным зависимостям концентрации радикалов в стабилизированном холодном пламени того же пропана.

Иная картина наблюдается для таких продуктов реакции как  $CH_4$ ,  $H_2$ , олефины и  $H_2O_2$  (рис. 3). Концентрации олефинов и  $H_2O_2$  с ростом температуры непрерывно растут, включая область ОТК.

Аналогичные данные получаются, если кончик пробоотборника и кончик термопары переместить в другую точку реактора. Эксперименты были проведены, например, при помещении кончика на расстоянии 4,1 см ниже верхней стенки, близко к точке минимального разогрева [7]. В этом случае наблюдаются те же закономерности, что и в точке максимального разогрева.

На рис. 4 построена температурная зависимость отношения концентраций олефинов ( $C_3H_6 + C_2H_4$ ) к кислородсодержащим продуктам ( $CH_2O + CH_3OH + CH_3CHO + \text{орг. перекись}$ ). Как видно, это отношение

растет с температурой, что свидетельствует о возрастании реакций, приводящих к образованию олефинов. На том же рисунке приводится зависимость логарифма отношений концентраций олефинов к кислородсодержащим продуктам от  $\frac{1}{T}$ . Оцененная таким образом энергия активации этого отношения составляет  $\sim 83,7$  кДж/моль. Разность энергий активации этих двух направлений превращения, приводящих к олефинам и кислородсодержащим продуктам, вероятно, связана с двумя путями превращения перекисных радикалов:



В работе [9] были изучены аналогичные температурные зависимости накопления продуктов в медленной реакции окисления пропана в области ОТК. На их основе было дано объяснение ОТК. Совпадение температурной зависимости накопления продуктов реакции, как и температурной зависимости накопления радикалов в стабилизированном холодном пламени с такими же зависимостями для медленной реакции окисления пропана, подтверждает ранее сделанный вывод [2] о том, что причиной затухания холодного пламени может быть переход реакции в область ОТК по мере саморазогрева пламени.

### ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ԿՈՆՏԱԿՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՊՐՈՊԱՆԻ ԿԱՅՈՒՆԱՑՎԱԾ ՍԱՌԸ ԲՈՑՈՒՄ

Մ. Ջ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Գ. Ս. ԴՈՒԿԱՍՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է միջանկյալ և վերջնանյութերի կոնցենտրացիաների բաշխվածությունը ռեակտորի ուղղահայաց առանցքի ուղղությամբ, պրոպանի օքսիդացման կայունացված սառը բոցում,  $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$  խառնուրդի համար: Ուսումնասիրվել են նաև արգասիքների կուտակման ջերմաստիճանային օրինաչափությունները:

Նկատվել է լավ համապատասխանություն պրոպանի կայունացված սառը բոցում արգասիքների կուտակման օրինաչափությունների և բացասական ջերմաստիճանային գործակցի տիրույթում նույն պրոպանի դանդաղ օքսիդացման ժամանակ դիտված օրինաչափությունների միջև:

### THE REGULARITIES OF THE ACCUMULATION OF PRODUCTS IN THE STABILIZED COOL FLAME OF PROPANE

M. J. POGOSSIAN, P. S. GUKASSIAN and A. A. MANTASHIAN

The distribution of the concentrations of intermediate and final products along the vertical axis of the reaction vessel in the stabilized cool flame oxidation of propane for the mixture  $(C_3H_8 : O_2) = 1 : 1$ , as well as its temperature dependence have been investigated.

It has been observed that the kinetic regularities in the stabilized cool flame and those during the slow oxidation of propane in the range of NTC are identical.

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, *Физика горения и взрыва*, 12, 789, (1976).
2. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, *ДАН СССР*, 234, 379 (1977).
3. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, *Арм. хим. ж.*, 32, 757 (1979).
4. А. А. Mantashyan, P. S. Gookasyan, R. H. Sayadyan, *Archiwum termodynamiki i spalania*, 9, 273 (1978).
5. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, *Арм. хим. ж.*, 32, 691 (1979).
6. А. А. Манташян, Г. Л. Григорян, А. С. Сапкян, А. Б. Налбандян, *ДАН СССР*, 204, 1932 (1972).
7. Р. А. Саядян, П. С. Гукасян, А. А. Манташян, *Физика горения и взрыва*, 15, 165 (1979).
8. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, *Физика горения и взрыва*, 15, 165 (1979).
9. Е. А. Поладян, А. А. Манташян, *Арм. хим. ж.*, 29, 131 (1976).

*Армянский химический журнал*, т. 35, № 5, стр. 293—298 (1982 г.).

УДК 541.127+547.821

### ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДЕ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ+АМИНОАЦЕТАТ МЕДИ

Дж. Г. ЧШМАРИТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 1 1981

Изучена кинетика полимеризации акриламида в воде в интервале 25—45°, инициированной системой персульфат калия+аминоацетат меди. Двумя методами определена константа скорости инициирования. Установлено, что глицин не участвует в акте передачи цепи. Рассчитаны коэффициент передачи цепи через молекулу хелата аминоксидата меди и его температурная зависимость.

Рис. 4, табл. 9, библиограф. ссылки 5.

Ранее нами установлено [1], что аминоксидатный хелат меди увеличивает скорость гомолитического распада персульфата калия. Исходя из этого предполагалось, что эта система может представлять интерес для радикальной полимеризации.

Цель настоящей работы—изучить кинетику полимеризации акриламида в воде, инициированной системой персульфат калия+хелат аминоксидата меди.

#### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Методика исследования полимеризации и обработка dilatометрических данных описаны в [2]. Скорость инициирования определялась методом ингибирования. В качестве ингибитора использовался стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксид (RNO). Скорость инициирования рассчитывалась по уравнению

$$W_{ин} = f[RNO] / \tau$$

где  $f$ —коэффициент ингибирования, равный единице для данного ингибитора;  $\tau$ —период индукции и  $[RNO]$ —исходная концентрация ин-

гибитора. Средние молекулярные массы определяли вискозиметрически. Вязкость водных растворов полимера, содержащих NaCl, измеряли в вискозиметре типа Убеллоде. Средние молекулярные массы полиакриламида рассчитывались по уравнению (1) [3].

$$[\eta]_{30^\circ} = 6,84 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66} \quad (1)$$

Данные по изучению влияния начальных концентраций мономера (M), персульфата калия (P) и хелата амитноацетата меди (A) на  $W_{\text{пм}}$  при 25° приведены в табл. 1—3.

Таблица 1

Условия опытов:  $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ ,  $[A]_0 = [\text{KOH}]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$ ,  
 $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л

|   |      |       |     |      |
|---|------|-------|-----|------|
| $[M]_0$ , моль/л                        | 0,25 | 0,375 | 0,5 | 0,75 |
| $10^2 \cdot W_{\text{пм}}$ , моль/л·мин | 0,35 | 0,50  | 0,7 | 1,1  |

Таблица 2

Условия опытов:  $[A]_0 = [\text{KOH}]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[M]_0 = 0,25$  моль/л

|                             |     |      |     |      |      |      |
|-----------------------------|-----|------|-----|------|------|------|
| $10^2 \cdot [P]_0$ , моль/л | 0,5 | 1,0  | 1,5 | 2,0  | 3,0  | 4,0  |
| $10^2 \cdot W_{\text{пм}}$  | 0,2 | 0,25 | 0,3 | 0,35 | 0,45 | 0,53 |

Таблица 3

Условия опытов:  $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ ,  $[M]_0 = 0,25$  моль/л

|  |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|
| $10^2 \cdot [A]_0 = [\text{KOH}]_0$ , моль/л | 4    | 6    | 10   | 12   |
| $10^2 \cdot W_{\text{пм}}$                   | 0,25 | 0,30 | 0,35 | 0,45 |

На основании данных табл. 1—3 получаем

$$W_{\text{пм}} = K_{\text{эф}} [P]_0^{1/2} \cdot [\text{хелат}]_0^{1/2} \cdot [M]_0 \quad (2)$$

что совпадает с классическим уравнением скорости радикальной полимеризации в стационарной области. Таким образом,

$$K_{\text{эф}} = K_p (K_{\text{ин}} : K_{\text{обр}})^{1/2} \quad (3)$$

Температурная зависимость скорости полимеризации акриламида определялась на основании рис. 1.

Из (2) следует, что при неглубоких превращениях

$$K_{\text{эф}} = \frac{W_{\text{пм}}}{[P]_0^{1/2} \cdot [\text{хелат}]_0^{1/2} \cdot [M]_0} = 1,3 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{7700}{RT}\right) M^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (4)$$

Из (2) следует также, что

$$W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [P]_0 \cdot [\text{хелат}]_0 \quad (5)$$

Для проверки этого предположения и расчета  $K_{\text{ин}}$ , а следовательно, и  $K_p/K_{\text{обр}}^{1/2}$  по (3), определялась  $W_{\text{ин}}$  методом ингибирования. Из табл. 4 следует, что

$$\tau = a [\text{RNO}] \quad (6)$$

$$W_{ин} = \frac{[RNO']_0}{\tau} = 11 \cdot 10^{-8} \text{ М} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ при } 25^\circ \quad (7)$$

Из рис. 2 следует, что  $W_{ин} = K_{ин} [P]_0 \cdot [\text{хелат}]_0$ , откуда

$$K_{ин} = \frac{W_{ин}}{[P]_0 \cdot [\text{хелат}]_0} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (8)$$

при  $25^\circ$ .

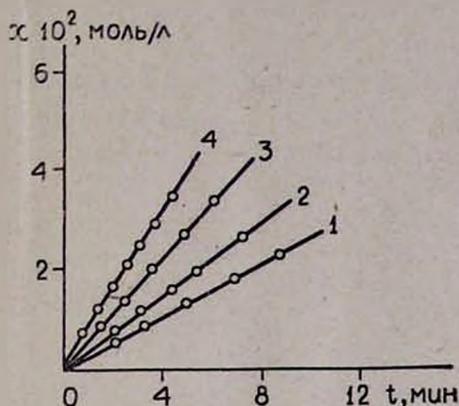


Рис. 1. Влияние температуры на кинетику полимеризации акриламида при  $[P]_0 = 0,002$ ,  $[A]_0 = [KOH]_0 = 0,01$ ,  $[Cu^{2+}]_0 = 0,0025$ ,  $[M]_0 = 0,25 \text{ моль/л}$ .  
1 — 20, 2 — 25, 3 — 30, 4 — 35°C.

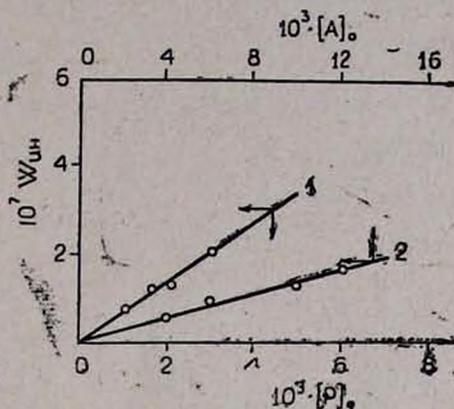


Рис. 2. Зависимость скорости иницирования полимеризации акриламида от исходных концентраций персульфата калия (1), хелата аминокетата меди (2).

Температурная зависимость константы скорости иницирования полимеризации акриламида выражается уравнением

$$K_{ин} = 2,2 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{9000}{RT}\right) \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Таблица 4

Условия опытов:  $[A]_0 = [KOH]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$ ,  $[Cu^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ,  
 $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ ,  $[M]_0 = 0,25 \text{ моль/л}$

| $10^4 \cdot [RNO']$ , моль/л | 5   | 7   | 9   | 10  |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| $\tau$ , мин                 | 3,6 | 5,4 | 7,4 | 8,2 |

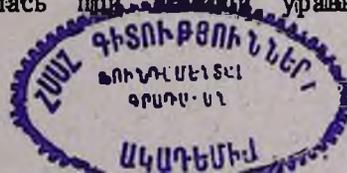
Определением эффективных величин энергий активации полимеризации и акта иницирования была вычислена разность  $(E_p - \frac{1}{2} E_{обp})$ , равная 13,4 кДж/моль. Определено также значение отношения  $K_p/\sqrt{K_0}$  при различных температурах.

$$K_p/\sqrt{K_0} = 1 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{3200}{RT}\right) \text{ М}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1/2}$$

а при  $25^\circ$

$$K_p/\sqrt{K_0} = 41,9 \text{ М}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1/2}$$

Зависимость средней степени полимеризации ( $\bar{P}_n$ ) акриламида от концентраций исходных веществ определялась при помощи уравнения



Майо. Согласно [4], при радикальной полимеризации акриламида в воде цепь обрывается преимущественно путем диспропорционирования растущих радикалов, поэтому в уравнении Майо можно считать, что  $\lambda \approx 1$ . Для того, чтобы убедиться в достоверности полученной константы иницирования, последняя определялась также исходя из зависимости средней степени полимеризации от концентрации персульфата калия. На рис. 3 отложена величина  $1/\bar{P}_n$  против  $[P]_0^2$ . Из углового коэффициента прямой рассчитана константа иницирования при 25°, равная  $5,0 \cdot 10^{-3} M^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Совпадение значений  $K_{ин}$ , определенных двумя независимыми путями, можно считать удовлетворительным. Из рис. 3 можно рассчитать коэффициент передачи цепи через хелат аминокетата меди:

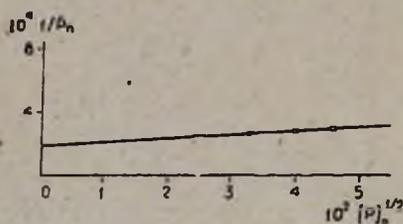


Рис. 3. Зависимость  $1/\bar{P}_n$  от  $[P]_0^2$ .

$$C_{\text{хелат}} = \frac{[\text{хелат}]_0}{[M]_0} + C_{H_2O} \frac{[H_2O]}{[M]_0} = 2 \cdot 10^{-4},$$

откуда  $C_{\text{хелат}} = 4,5 \cdot 10^{-3}$  при 25°.

Ранее было установлено, что персульфат калия не передает цепи, а  $C_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-5}$  при 25°. Для выяснения роли хелата аминокетата меди в акте передачи цепи изучалось его влияние на среднюю степень полимеризации ( $\bar{P}_n = \frac{M_n}{m_1}$ ) акриламида в водных растворах при различных температурах (табл. 5).

Таблица 5

| $t, ^\circ\text{C}$                              | Средняя степень полимеризации |      |      |
|--|-------------------------------|------|------|
| 20   | 7460                          | 4790 | 3800 |
| 25   | 4080                          | 3520 | 3240 |
| 30   | 3660                          | 2820 | 2680 |
| 35   | 3100                          | 2540 | 2340 |
| $10^3 \cdot [(NH_2CH_2COO)_2Cu], \text{ моль/л}$ | 6                             | 10   | 12   |

Как видим, с увеличением начальных концентраций хелата аминокетата меди средняя степень полимеризации уменьшается. Для расчета коэффициента передачи цепи было использовано уравнение (9)

$$1/\bar{P}_n - y = a + C_{\text{хелат}} \frac{[\text{хелат}]_0}{[M]_0} \quad (9)$$

где

$$y = \frac{2K_0}{K_p^2} \cdot \frac{W_{пм}}{[M]_0^2}$$

Вычисленные значения  $(1/\bar{P}_n - y)$  приведены в табл. 6.

На рис. 4 приведена зависимость  $(1/\bar{P}_n - y)$  от  $\frac{[\text{хелат}]_0}{[M]_0}$  при различных температурах. По тангенсу угла наклона (рис. 4) рассчитаны коэффициенты передачи цепи (табл. 7).

Таблица 6

| $t, ^\circ\text{C}$ | $10^3 \cdot [\text{хелат}]_0, \text{ моль/л}$ |      |      |
|---------------------|---|------|------|
|                     | 6   | 10   | 12   |
| 20                  | 8,3   | 13,0 | 16,7 |
| 25                  | 19,2  | 22,4 | 24,8 |
| 30                  | 21,3  | 26,6 | 29,7 |
| 35                  | 25,4  | 29,7 | 32,9 |

| $10^3 \cdot (1/\bar{P}_n - y)$ |  |  |  |
|--------------------------------|--|--|--|
|--------------------------------|--|--|--|

Обработка экспериментальных данных табл. 7 показала, что они хорошо удовлетворяют уравнению Аррениуса.

Таблица 7

| $t, ^\circ\text{C}$           | 20   | 25    | 30    | 35   |
|-------------------------------|------|-------|-------|------|
| $10^3 \cdot C_{\text{хелат}}$ | 0,28 | 0,293 | 0,306 | 0,33 |

Зависимость коэффициента передачи цепи через хелат аминоксета меди от температуры выражается уравнением

$$C_{\text{хелат}} = 8,3 \cdot \exp(-4400/RT).$$

В вышеописанных опытах состав хелата аминоксета меди оставался постоянным  $[\text{глицин}]/[\text{Cu}^{2+}] = 4:1$ . Для выяснения роли глицина в акте передачи цепи поставлены опыты с большим его избытком ( $[\text{глицин}]/[\text{Cu}^{2+}] > 4$ ) (табл. 8).

Таблица 8

| $t, ^\circ\text{C}$   | Средняя степень полимеризации |      |      |
|---|-------------------------------|------|------|
| 25  | 3520                          | 1900 | 1130 |
| $10^3 \cdot [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-], \text{ моль/л}$ | 10                            | 20   | 35   |

Для расчета коэффициента передачи цепи было использовано уравнение (9). Получается, что  $C_{\text{глицин}} = 4,8 \cdot 10^{-3}$  при  $25^\circ$ . Значения коэффициентов передачи цепи через глицин и хелат аминоксета меди почти совпадают. Следовательно, в акте передачи цепи глицин не участвует; передатчиком цепи является хелат аминоксета меди. Из табл. 9 видно, что  $\bar{M}$  линейно растет с увеличением концентрации мономера.

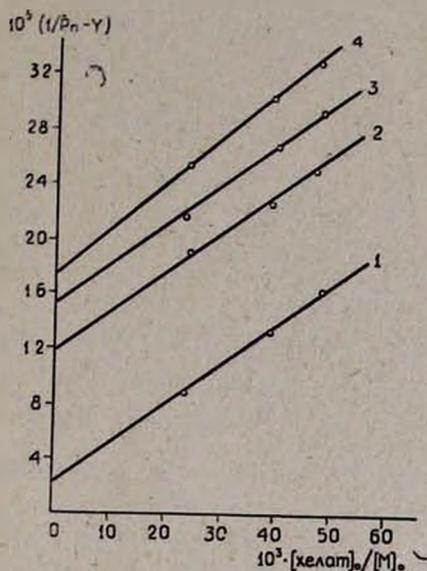


Рис. 4. Зависимость  $(1/\bar{P}_n - y)$  от  $[\text{хелат}]_0/[M]_0$  при различных температурах ( $^\circ\text{C}$ ): 1—20, 2—25, 3—30, 4—35.

| $[M]_0$ , моль/л               | 0,25   | 0,375  | 0,50   | 0,75   |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $\bar{M}$                      | 250000 | 370000 | 490000 | 740000 |
| $10^3 \cdot [M]_0 / \bar{P}_n$ | 7,1    | 7,2    | 7,1    | 7,2    |

Постоянство  $\frac{[M]_0}{\bar{P}_n}$  указывает на практическое отсутствие передачи цепи через мономер. Из данных табл. 9 следует также, что возможно получение высокомолекулярного полиакриламида. Наши исследования показали его хорошую растворимость в воде [5].

**ՋՐՈՒՄ [ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ + ՊԴՆՁԻ ԱՄԻՆՈԱՅԵՏԱՏԱՅԻՆ  
ԽԵԼԱՏ] ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱՍ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ  
ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ձ. Ձ. ՃՇՄԱՐԻՅՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ջրում ակրիլամիդի պոլիմերման համար [կալիումի պերսուլֆատ + պղնձի ամինոացետատային խելատ] համակարգը արդյունավետ հարուցիչ է: Երկու մեթոդով որոշված է պոլիմերման հարուցման արագության հաստատունը: Որոշված է պղնձի ամինոացետատային խելատի մոլեկուլով շղթայի փոխանցման գործակիցը և նրա ջերմաստիճանային կախվածությունը: Պարզված է, որ գլիցինը շղթայի փոխանցման փուլին չի մասնակցում: Ցույց է տրված բարձրամոլեկուլային ( $\bar{M} \geq 2 \cdot 10^6$ ) և ջրալուծ պոլիակրիլամիդի ստացման հնարավորությունը:

**INVESTIGATION OF THE ACRYLAMIDE POLYMERIZATION  
KINETICS INITIATED BY POTASSIUM PERSULPHATE-COPPER  
GLYCINATE SYSTEMS**

J. G. CHSHMARITIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of acrylamide polymerization in aqueous solutions initiated by potassium persulphate-copper glycinate systems has been studied. It has been shown that the chelate of aminoacetate with copper (II) participates in the chain transfer reaction. The temperature dependence of the chain transfer coefficient has been determined.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Н. М. Бейлерян, Дж. Г. Чшмаритян, Кин. и кат., 15, 1400 (1974).
2. Дж. Г. Чшмаритян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 120 (1977).
3. Цян-Жэнь-Юань, Определение молекулярных весов полимеров, Изд. «Мир», М., 1962.
4. С. Н. Bamford, R. W. Dyeol, G. C. Fastmond, Polymer, 10, 385 (1969).
5. Н. М. Бейлерян, Дж. Г. Чшмаритян, Авт. свид. СССР № 672204 (1979), Бюлл. изобр. № 25 (1979).

## О ВОЗМОЖНОСТИ МЕТАНОЛИЗА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ

Ф. О. КАРАПЕТЯН, Л. Х. СИМОНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XII 1980

Показана возможность метанолиза поливинилацетата аминами, имеющими константу основности  $K_B = 10^{-3}$ . При использовании в качестве катализатора метанолиза диэтиламина и пиперидина получается поливиниловый спирт, не содержащий ацетатных групп (отсутствует полоса поглощения  $1730 \text{ см}^{-1}$ ). На основании данных ИК спектров, появление полос  $1340$  и  $1250 \text{ см}^{-1}$  указывает на возможность присоединения амина к ПВС. При проведении метанолиза ПВА моноэтаноломином и триэтиламином в ИК спектре полученного ПВС присутствует полоса поглощения  $1730 \text{ см}^{-1}$ , характерная для С=О связи, а поглощения аминных групп не наблюдается. В присутствии триэтанол-амина, пиридина, морфолина ( $K_B \sim 10^{-5} - 10^{-9}$ ) ПВА практически не подвергается метанолизу.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 8.

В настоящее время поливиниловый спирт (ПВС) получают в метанольных растворах омылением или гидролизом поливинилацетата (ПВА) в присутствии щелочей или кислот. Имеются указания на получение ПВС из ПВА под действием органических оснований и аммиака [1—3].

Нами исследована возможность метанолиза ПВА в присутствии различных аминов, отличающихся константой основности: триэтанол-амина (ТЭоЛ), пиперидина (ППН), пиридина (ПИ), морфолина (МФ), триэтиламина (ТЭА), диэтиламина (ДЭА) и моноэтанол-амина (МЭоЛ).

### Экспериментальная часть

Исходный образец ПВА, с заводской маркой «шлицевой», был очищен многократным переосаждением из метанольного раствора водой, после чего сушился до постоянной массы в вакууме. Метанол очищался по известной методике [4]. Выбранные амины—реактивы марки «ч.» перегонялись в токе азота в вакууме  $12-14 \text{ мм}$  при соответствующих температурах кипения, кроме триэтанол-амина, который перегнан при остаточном давлении  $2 \text{ мм}$ .

Метанолиз  $10\%$  метанольных растворов ПВА проводился в круглодонной колбе, помещенной в термостат при постоянной скорости перемешивания. После достижения температуры опыта ( $60-70^\circ$ ) в реакционную колбу вводился соответствующий амин в количестве  $10\%$  от всего раствора.

Начало метанолиза отмечалось помутнением метанольного раствора ПВА. При использовании МЭоЛ и ТЭА полное превращение ПВА происходит через  $23 \text{ ч}$ , а в случае ДЭА и ППН—через  $7 \text{ ч}$ . Далее образовав-

шийся ПВС промывался водно-метанольным раствором в отношении 10 : 90, а затем переосаждался из водных растворов метанолом. Полученный таким образом ПВС сушился в вакууме при 50° до постоянного веса. Для исследования химической структуры ПВС использовались данные по ИК и УФ спектроскопии. ИК спектры были сняты на спектрофотометре UR-20 (в области 4000—700  $\text{см}^{-1}$ ). УФ спектры—на приборе «Specord» (в области 400—200  $\text{нм}$ ). Показатели преломления полученных образцов ПВС измерялись на рефрактометре ИРФ-23. В качестве источника света использовалась натриевая лампа.

### Результаты и обсуждение

Были сняты ИК спектры образцов ПВС, полученных метанолизом в присутствии вышеуказанных аминов, а также спектр исходного образца ПВА для сравнения. Как видно из рис. 1, в спектрах поглощения образцов ПВС, полученных в присутствии ДЭА, отсутствует полоса 1730  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  связи. Этот факт указывает на отсутствие ацетатных групп в ПВС. Одновременно наблюдаются полосы интенсивного поглощения при 3460  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний  $\text{OH}$  группы, и максимум поглощения (1340 и 1250  $\text{см}^{-1}$ ), характерный для связи  $\text{C}-\text{N}$ . Аналогичные спектры поглощения получают и в случае, когда катализатором метанолиза ПВА является ППН (рис. 2). В случае использования в качестве катализатора ТЭА или МЭоЛА наряду с полосой поглощения при 3460  $\text{см}^{-1}$  наблюдается максимум поглощения при 1730  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующий о том, что гидролиз при указанных условиях протекает не до конца (рис. 3, 4). В тех же условиях опыта при добавлении к метанольному раствору полимера ТЭоЛА, МФ, ПН, ПВА не превращается в ПВС или, во всяком случае, метанолиз протекает в очень малой степени, о чем свидетельствует отсутствие полосы поглощения 3460  $\text{см}^{-1}$ . Результаты исследования влияния ряда аминов позволяют заключить, что чем выше константа основности амина (наибольшая у ППН и ДЭА, порядка  $10^{-3}$ ), тем глубже и быстрее протекает метанолиз поливинилацетата. При значениях же  $K_b < 10^{-7}$  метанолиз практически не происходит. Образцы ПВС, полученные в присутствии ППН и ДЭА, после многократной очистки и сушки в вакууме темнеют и становятся труднорастворимыми. Как было отмечено выше, в ИК спектрах этих образцов появляются новые максимумы поглощений при 1340 и 1250  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний  $\text{C}-\text{N}$  связи, которые отсутствуют в спектре стандартного ПВС [5].

Это обстоятельство указывает на возможность включения аминосоединения в макромолекулу образовавшегося ПВС.

Для подтверждения этого предположения исследовались образцы методом УФ спектроскопии. Сравнивая УФ спектры ПВС, полученных метанолизом в присутствии ДЭА и ППН, со спектром стандартного ПВС, можно заключить, что наблюдаемые две слабые области поглощений при  $\lambda = 390$  и 595  $\text{нм}$ , очевидно, характерны для связанных аминов, что является дополнительным доводом в пользу нашего предположения (рис. 5).

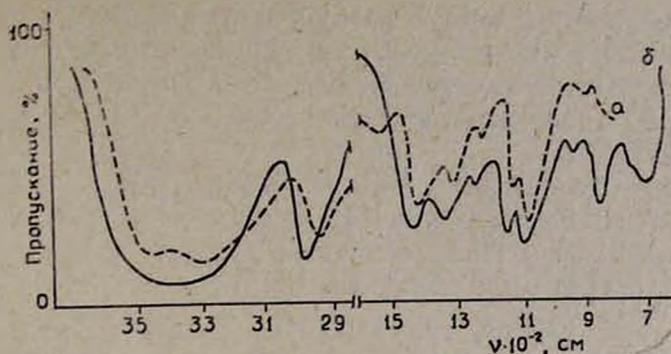


Рис. 1. ИК спектр образца ПВС: катализаторы *a* — ДЭА, *б* — ППН.

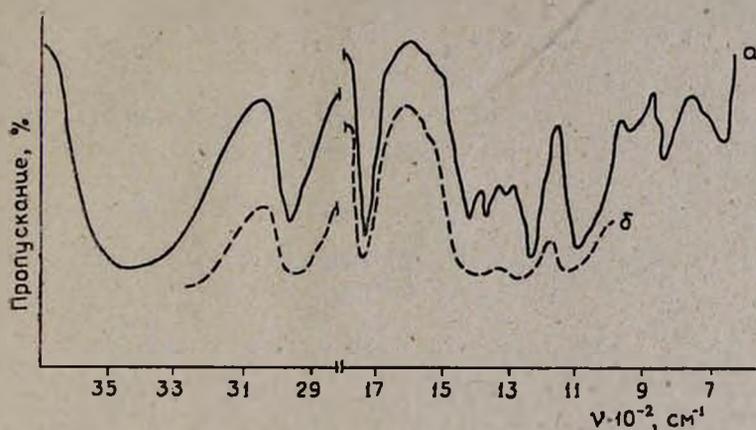


Рис. 2. ИК спектр образца ПВС: катализаторы *a* — МЭоА, *б* — ТЭА.

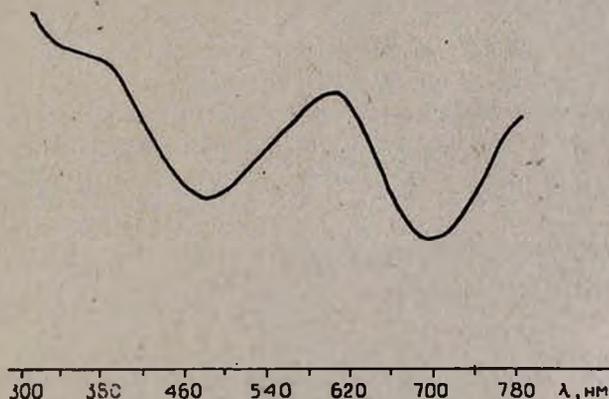


Рис. 3. Дифференциальный УФ спектр стандартного образца ПВС и ПВС с аминами.

Из [6—8] известно, что для получения нерастворимого ПВС его нагревают до  $160^{\circ}$ — $250^{\circ}$ . При этом происходит структурирование, и молекулы ПВС сшиваются. В присутствии сильных оснований или минеральных кислот температура сшивания понижается до  $100$ — $140^{\circ}$ , в случае получения ПВС аминным катализом ПВА [ $K_{\text{основ}} \approx 10^{-3}$  (ППН, ДЭА)]

структурирование происходит при  $50^\circ$ , в результате чего образуется нерастворимый темно-окрашенный полимер. Как видно из ИК спектров образцов ПВС, полученных метанолизом в присутствии ДЭА и ППН, в результате термосшивания появляется область поглощения с максимумом  $\lambda = 1146 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к поглощению эфирной связи С-О-С.

В спектре стационарного ПВС эта область появляется при термическом сшивании макромолекул ПВС. В качестве дополнения к каталитическому метанолизу ПАВ аминами в таблице приводятся данные рефрактометрических измерений пленок ПВС.

Таблица

| Образец    | ПАВ    | ПВС различных марок | ПВС <sub>МЭоАА</sub> | ПВС <sub>ТЭА</sub> | ПВС <sub>ППН</sub> | ПВС <sub>ДЭА</sub> |
|------------|--------|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $n_D^{20}$ | 1,4785 | 1,49—1,53           | 1,5074               | 1,5074             | 1,5115             | 1,5232             |

Из таблицы следует, что чем больше основность амина, тем глубже протекает метанолиз и тем меньше ацетатных групп содержит полученный ПВС.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՄԵԹԱՆՈԼԻԶԻ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Յ. Հ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Լ. Խ. ՍԻՄՈՆԻԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Պարզված է, որ  $pK = 10^{-3}$  կարգի հիմնայնություն հաստատուն ունեցող ամինները հնարավոր են դարձնում պոլիվինիլացետատի (ՊՎԱ) մեթանոլիզը: Եթե մեթանոլիզը տարված է դիէթիլամինի (ԴԷԱ) ու պիպերիդինի (ՊՊՆ) ներկայությամբ, ապա ստացված պոլիվինիլպիրոլոն (ՊՎՍ) բացակայում է ացետատային խմբերին բնորոշ  $\nu = 1730 \text{ սմ}^{-1}$  կլանման մարզը: Իհտվում է ամինի միացում ՊՎՍ-ին:

Երբ ՊՎԱ-ի մեթանոլիզը տարված է մոնոէթանոլամինով (ՄԷՈԱ) և տրիէթիլամինով (ՏԷԱ), ապա ստացված ՊՎՍ-ի իվ սպեկտրում առկա է ացետատային խմբերին բնորոշ  $1730 \text{ սմ}^{-1}$  կլանումը, իսկ ՊՎՍ-ին ամինի միացում չի դիտվում:

Տրիէթանոլամինի (ՏԷՈԱ), մորֆոլինի (ՄՖ), պիրրիդինի (ՊՆ) ներկայությամբ ( $pK \sim 10^{-5} - 10^{-9}$ ) ՊՎԱ-ը մեթանոլիզի չի ենթարկվում:

THE POSSIBILITY OF METHANOLYSIS OF POLYVINYLACETATE IN THE PRESENCE OF AMINES

F. O. KARAPETIAN, L. Kh. SIMONIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been established that the methanolysis of polyvinylacetate has been made possible by amines with a  $pK \approx 10^{-3}$ . If the methanolysis has been carried out in the presence of diethylamine and piperidine then no acetate groups were present in the polyvinylalcohol this ob-

tained! Instead aminogroups appeared which has been confirmed by IR spectral analysis. When the process was carried out with ethanolamine and triethylamine acetate groups were present and no amine addition to polyvinylalcohol was observed in the IR spectra of the latter. Polyvinylacetate did not undergo methanolysis in the presence of triethanolamine, morpholine or pyridine ( $pK \sim 10^{-5} - 10^{-9}$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Поливинилный спирт и его производные, т. 1, Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
2. Пат. США 2464290, 2431388 Кл. 260—9,3—1949; кл. 280—43, 1947.
3. Пат. ФРГ 948087 кл. С 1956.
4. А. Вайбергер, Э. Проскауэр, Дж. Раддик, Э. Тупе, Органические растворители, ИЛ, М., 1958.
5. Н. Деханг, Р. Данц, В. Килмер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, Изд. «Химия», М., 1976.
6. Пат. США 2309768 кл. 260—89,1, 1943.
7. Пат. США 2309768 кл. 260—89,1, 1943.
8. Пат. Франции 657715, 1948.

*Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 303—306 (1982 г.).*

#### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.185+661.322

#### О РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_3\text{PO}_4$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ ПРИ 0 и 20°C

А. П. ГЮНАШЯН, С. Е. ДАВТЯН и С. С. АПЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 V 1981

Исследованы растворимость и твердые фазы в тройной системе  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  при 0 и 20°. Установлено, что в системе кристаллизуются гидраты ортофосфата и гидроксида натрия и что большие концентрации гидроксида натрия в растворе благоприятствуют кристаллизации твердых растворов на основе двенадцативодного ортофосфата натрия. Твердые фазы идентифицированы методом остатков Шрейнемакера, а также кристаллооптическим, рентгенографическим, термографическим и ИК спектроскопическими методами.

Рис. 3, табл. 1, биб. ссылок 4.

Система  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{P}_2\text{O}_5$ — $\text{H}_2\text{O}$  исследована Уэндро и Кобе [1] от 0 до 100° в ограниченном диапазоне концентраций гидроксида натрия, а именно, при 0° от 2,23 до 9,28 масс. %, а при 25° от 2,88 до 30,35 масс. %  $\text{Na}_2\text{O}$  в растворе. Изотерма при 20° не исследована. Авторы установили, что из водных растворов двенадцативодный ортофосфат натрия кристаллизуется с некоторым избытком щелочи, образуя  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{4}\text{NaOH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Целью настоящей работы являлось изучение растворимости в системе в полном концентрационном интервале и получение новых фаз с высоким содержанием гидроксида натрия.

В качестве исходных веществ служили перекристаллизованный двенадцативодный ортофосфат натрия и гидроксид натрия марки «х.ч.», очищенный от карбоната. Растворимость в системе изучали изотермическим методом в воздушном термостате (при 20°) и в холодильной камере (при 0°) при периодическом перемешивании. Время установления равновесия 2—4 недели (соответственно при 20 и 0°). В жидких фазах и «остатках» определяли содержание Na<sup>+</sup> пламеннофотометрическим методом, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—весовым методом, OH—по разности. Идентификацию твердых фаз проводили методами остатков Шрейнемакера, а также кристаллооптическим, рентгенографическим, термографическим и ИК спектроскопическим методами.

Таблица

Растворимость в системе Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>—NaOH—H<sub>2</sub>O

| Темп., °C | Жидкая фаза, масс. %            |       |                  |                                 | „Остаток“, масс. % |                  | Твердая фаза   |
|-----------|---------------------------------|-------|------------------|---------------------------------|--------------------|------------------|--|
|           | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | NaOH  | H <sub>2</sub> O | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | NaOH               | H <sub>2</sub> O |  |
| 0         | 4,38                            | —     | 95,62            | 39,88                           | 2,05               | 58,07            | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·1/4NaOH·12H <sub>2</sub> O                        |
| 0         | 4,65                            | 3,04  | 92,31            | 34,25                           | 1,85               | 63,90            | .  |
| 0         | 2,48                            | 5,68  | 91,84            | 33,62                           | 3,28               | 63,10            | .  |
| 0         | 2,25                            | 8,40  | 89,35            | 33,48                           | 3,72               | 62,80            | .  |
| 0         | 2,18                            | 11,18 | 86,64            | 33,00                           | 6,41               | 60,59            | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·1/4NaOH·12H <sub>2</sub> O +<br>+ твердый раствор |
| 0         | 1,78                            | 13,85 | 84,37            | 24,10                           | 9,31               | 66,59            | Твердый раствор  |
| 0         | 1,52                            | 17,18 | 81,30            | 21,20                           | 13,20              | 65,60            | .  |
| 0         | 1,52                            | 19,33 | 79,15            | 19,75                           | 16,12              | 64,13            | .  |
| 0         | 1,58                            | 20,48 | 77,94            | 19,25                           | 16,18              | 64,57            | .  |
| 0         | 2,24                            | 22,30 | 75,46            | 8,00                            | 26,25              | 65,75            | Твердый раствор +<br>+ NaOH·4H <sub>2</sub> O                                      |
| 0         | 1,54                            | 25,84 | 72,62            | 1,55                            | 30,00              | 68,45            | NaOH·4H <sub>2</sub> O   |
| 0         | —                               | 29,50 | 70,50            | —                               | 33,25              | 66,75            | .  |
| 20        | 10,80                           | —     | 89,20            | 42,05                           | 2,56               | 55,39            | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·1/4NaOH·12H <sub>2</sub> O                        |
| 20        | 7,98                            | 2,06  | 89,96            | 38,12                           | 2,89               | 58,99            | .  |
| 20        | 4,69                            | 4,78  | 90,53            | 76,73                           | 2,75               | 59,52            | .  |
| 20        | 2,98                            | 9,18  | 87,84            | 38,41                           | 4,13               | 57,46            | .  |
| 20        | 2,68                            | 11,15 | 86,17            | 32,51                           | 10,44              | 57,05            | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·1/4NaOH·12H <sub>2</sub> O +<br>+ твердый раствор |
| 20        | 2,14                            | 14,80 | 83,06            | 31,48                           | 12,60              | 55,92            | Твердый раствор  |
| 20        | 1,98                            | 18,15 | 79,87            | 29,80                           | 14,20              | 56,00            | .  |
| 20        | 1,83                            | 20,84 | 77,33            | 26,10                           | 21,52              | 52,38            | .  |
| 20        | 1,69                            | 26,48 | 71,83            | 13,55                           | 30,23              | 56,22            | .  |
| 20        | 1,69                            | 28,30 | 70,01            | 3,55                            | 38,78              | 57,67            | Твердый раствор +<br>+ NaOH·H <sub>2</sub> O                                       |
| 20        | 1,41                            | 34,70 | 63,89            | 0,53                            | 62,15              | 37,32            | NaOH·H <sub>2</sub> O  |
| 20        | 0,84                            | 42,13 | 57,03            | 0,20                            | 60,31              | 39,49            | .  |
| 20        | —                               | 52,23 | 47,77            | —                               | 68,90              | 31,10            | .  |

Изотермы растворимости системы Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>—NaOH—H<sub>2</sub>O (табл. рис. 1, 2) при 0 и 20° содержат три ветви кристаллизации: двенадцативодного ортофосфата натрия, гидрата гидроксида натрия (NaOH·4H<sub>2</sub>O при 0°, NaOH·H<sub>2</sub>O при 20°) и твердых растворов, которые установлены и выделены нами впервые. Несмотря на то, что оба компонента имеют положительные температурные коэффициенты растворимости в воде, с

повышением концентрации гидроксида натрия в растворе растворимость ортофосфата натрия понижается (при 0° от 4,39 до 1,52 масс. %, а при 20° от 10,80 до 2,98 масс. % при соответствующих содержаниях гидроксида натрия 8,40 и 9,18 масс. %).

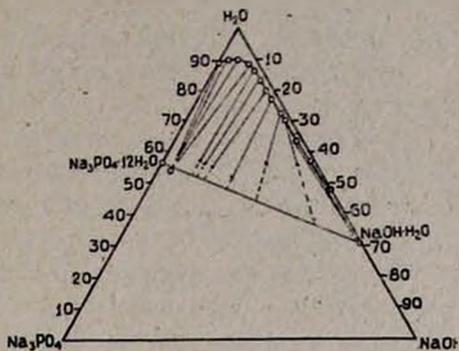
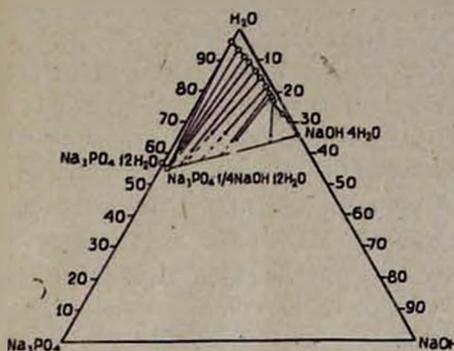


Рис. 1. Изотерма растворимости системы  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  при 0°С.

Рис. 2. Изотерма растворимости системы  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$  при 20°С.

Расходящийся пучок лучей, соединяющих изобразительные точки составов жидких фаз и «остатков», указывает на образование твердых растворов. Они кристаллизуются в довольно широком интервале концентрации щелочи в растворе, и с повышением температуры область их существования расширяется (при 0° 11,18—20,48, при 20° 9,18—28,30 масс. % NaOH в растворе).

Выделенные твердые фазы имеют показатели преломления  $N_{\text{ср}} = 1,450\text{—}1,458$  и описанную в литературе форму кристаллов двенадцативодного ортофосфата натрия [2].

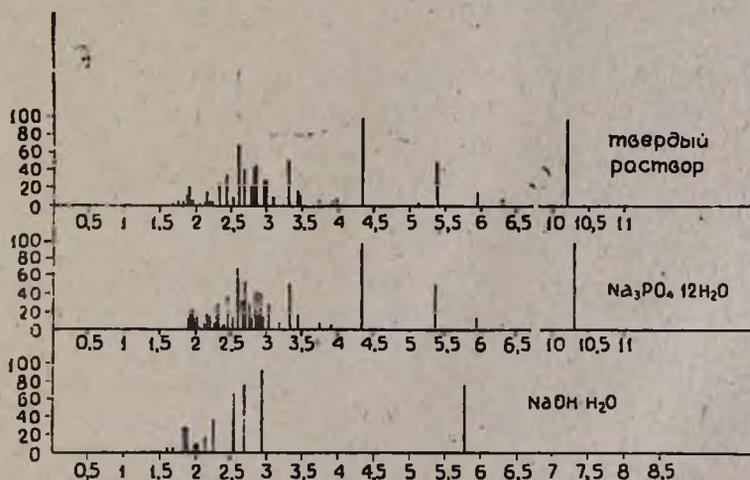


Рис. 3. Рентгенограмма твердых фаз: а —  $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , б —  $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в — твердого раствора.

Рентгенографическое исследование (рис. 3), проведенное на дифрактометре ДРОН-1,5 на медном излучении, с никелевым фильтром, показало, что различные образцы твердых растворов имеют аналогичные

дифрактограммы, которые отличаются друг от друга лишь незначительным смещением дифракционных максимумов в сторону больших углов. (Определенные нами параметры решетки твердого раствора ( $a=11,87$ ,  $c=12,72 \text{ \AA}$ ) близки к параметрам гексагональной элементарной ячейки двенадцативодного ортофосфата натрия [3].

Частоты колебаний твердых растворов хорошо согласуются с данными Лазарева, полученными для ортофосфата натрия [4].

Весь комплекс исследований твердых растворов подтверждает их образование на основе двенадцативодного ортофосфата натрия.

Термографическое исследование показало, что твердый раствор при  $60^\circ$  плавится инкогруэнтно и теряет гигроскопическую воду ( $\sim 5$  масс. %). До  $140^\circ$  он теряет 37,5, а до  $340^\circ$ —54,0 масс. % кристаллизационной воды, что составляет 10,5 молекул. Оставшиеся 0,5 молекулы удаляются в температурном интервале  $340$ — $785^\circ$ . Температура полиморфного превращения  $410^\circ$ , плавления  $785^\circ$ .

### ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ $\text{Na}_3\text{PO}_4$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԴՈՒՄ Օ և $20^\circ$ -ՈՒՄ

Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ, Ս. Ե. ԴԱՎԹՅԱՆ և Ս. Ս. ԱՓՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է լուծելիությունը  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  համակարգում 0 և  $20^\circ$ -ում: Պարզված է, որ համակարգում հավասարակշռված հագեցած լուծույթներից բյուրեղանոմ են նատրիումի հիդրօքսիդի և օրթոֆոսֆատի բյուրեղահիդրատները և նատրիումի հիդրօքսիդի մեծ քանակությունները լուծույթում նպաստում են նատրիումի օրթոֆոսֆատի հիման վրա պինդ լուծույթների առաջացմանը:*

*Բյուրեղաօպտիկական, ռենտգենոգրաֆիկ, թերմոգրաֆիկ և ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ ուսումնասիրություններով հաստատված է ստացված պինդ ֆազերի անհատականությունը:*

### SOLUBILITY STUDIES IN THE SYSTEM $\text{Na}_3\text{PO}_4$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ AT 0 AND $20^\circ\text{C}$

A. P. GYUNASHIAN, S. E. DAVTIAN and S. S. APIAN

The solubility in the title system has been studied at 0 and  $20^\circ\text{C}$ . It has been found that in the system crystallohydrates of sodium hydroxide and orthophosphate crystallized out from saturated solutions in equilibrium. Large amounts of sodium hydroxide in the solution favour the formation of solid solutions on the basis of sodium orthophosphate. The solid phases have been identified by crystallooptical, X-ray, thermo-graphical and IR spectroscopical studies.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. Wendrow, K. A. Kobe, Ind. Eng. Chem., 44, 1439 (1952).
2. А. Н. Винцелл, Г. В. Винцелл, «Оптические свойства минералов», Изд. «Мир», М., 1967, стр. 261.
3. Krist, 93, 107 (1937).
4. А. И. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, Изд. АН СССР, 1968, стр. 87.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.313.2 : 549.67 : 542.937

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ  
ДИХЛОРБУТЕНОВ НА ЦЕОЛИТАХ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, В. П. КУКОЛЕВ, Н. А. БАЛЮШИНА  
и В. А. МАТОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 4 III 1981

Показано, что цеолиты являются активными и селективными катализаторами дегидрохлорирования 3,4-дихлорбутена-1 и 1,3-дихлорбутена-2.

Табл. 4, библиограф. ссылок 5.

Каталитическое дегидрохлорирование дихлорбутенов  
на цеолитах

Получение хлоропрена из ацетиленов, освоенное промышленностью еще в 30—40 г.г. в СССР и США, несмотря на видимую простоту, имеет ряд существенных недостатков [1]. Начиная с 1960 г. начались интенсивные патентные сообщения о поисках путей синтеза хлоропрена из другого сырья.

В настоящее время промышленностью уже освоен новый трехстадийный процесс получения хлоропрена из бутадиена, в котором основная стадия получения хлоропрена—дегидрохлорирование 3,4 дихлор-1-бутена—осуществляется водной щелочью.

Предпринимаются попытки перевести щелочной способ дегидрохлорирования на каталитический. При этом исключается расход щелочи, создается возможность использования газообразного HCl и т. д.

В [2—4] различными авторами исследовалось каталитическое дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена над разными активными поверхностями при 250—350°. Во всех случаях процесс идет с заметным образованием побочных продуктов и смол. В недавно опубликованной работе [5] сообщалось об использовании цеолитов для каталитического отщепления HCl от хлоралканов с образованием бутенов с высокими выходами и с высокой избирательностью процесса. Эти данные позволили надеяться, что цеолиты окажутся активными катализаторами и для отщепления HCl от дихлорбутенов, и мы исследовали эту реакцию на примере 1,3-дихлор-2-бутена и 3,4-дихлор-1-бутена. Были использованы цеолиты марок 3A (Linde) и 13X, а также полученные замещением Na на катионы Zn, Cd, Co, Ni. В табл. 1 приведены результаты по каталитическому дегидрохлорированию 1,3-дихлор-2-бутена на различных цеолитах.

Из таблицы видно, что в ряде случаев цеолиты оказались весьма эффективными катализаторами дегидрохлорирования 1,3-дихлор-2-бутена (90% хлоропрена в случае цеолита 3A).

Было исследовано влияние температуры на селективность и выход конечного продукта. Из табл. 2 видно, что повышение температуры реакции приводит к существенному увеличению выхода хлоропрена, в то время как избирательность процесса не изменяется даже при высоких температурах. Это позволяет предположить, что реакции отщепления HCl от 1,3-дихлор-2-бутена протекают на каталитически активных центрах и не является результатом термического отщепления.

Таблица 1

Дегидрохлорирование 1,3-дихлор-2-бутена на цеолитах, при температуре реакции 280—300°

| Катализатор | Выход хлоропрена, % |
|-------------|---------------------|
| 3A          | 90                  |
| ZnA         | 30                  |
| 13X         | 50                  |
| CaX         | 10—20               |
| CoX         | 18                  |
| NiX         | 30                  |

Таблица 2

Влияние температуры на каталитическое дегидрохлорирование 1,3-дихлор-2-бутена

| Цеолиты | Температура реакции, °C | Выход хлоропрена, % |
|---------|-------------------------|---------------------|
| 3A      | 180—200                 | 9                   |
|         | 220—240                 | 21                  |
|         | 280—300                 | 91—95               |
| CoX     | 180—200                 | 9                   |
|         | 220—240                 | 10                  |
|         | 280—300                 | 18                  |

На примере наиболее активного катализатора (3A Linde) исследовано изменение его активности во времени. Установлено, что через 3—4 ч после начала реакции выход хлоропрена постепенно падает и достигает к концу 8-го часа реакции 10%.

Потеря каталитической активности, по всей вероятности, связана с коксообразованием и частичным осмолением, происходящими на поверхности цеолитов и приводящими постепенно к дезактивации каталитических центров. Мы исследовали возможность регенерации дезактивированных катализаторов. С этой целью полностью дезактивированный

Таблица 3

Дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена на цеолитах при температуре реакции 280—300°

| Цеолиты | Выход $\alpha$ -хлоропрена, % |
|---------|-------------------------------|
| 3A      | 55                            |
| 13X     | 12                            |
| CoX     | 8                             |
| NiX     | 15                            |
| ZnA     | 20                            |

цеолит 3A нагревали в трубке при 600°, пропуская через систему слабый ток воздуха или кислорода. Через 3 ч каталитическая активность цеолита практически восстанавливалась.

Нами проверена также возможность каталитического дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена на вышеуказанных цеолитах (табл. 3).

И в этом случае используемые цеолиты проявляют заметную каталитическую активность и высокую селективность. Отщепление HCl от

вышеуказанного дихлорида приводит к образованию лишь  $\alpha$ -хлоропрена. Замена Na на другие катионы не изменяет избирательности процесса, но заметно сказывается на выходе конечного продукта. Повышение температуры также приводит к увеличению выхода  $\alpha$ -хлоропрена, не затрагивая селективности процесса.

## Экспериментальная часть

*Приготовление катализатора.* В качестве катализаторов использовали цеолиты марки 3А (Linde) и отечественный цеолит 13Х. Катионный обмен проводили с помощью 10% растворов соответствующих солей. Степень обмена, температура и рН, при которых осуществлен обмен на другие катионы, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристика катализаторов и условия их приготовления

| Цеолит | Степень обмена, % | Соль              | Условия обмена |       |          |
|--------|-------------------|-------------------|----------------|-------|----------|
|        |                   |                   | рН             | Т, °С | время, ч |
| CaX    | 65—66             | CaCl <sub>2</sub> | 5,2            | 90    | 7        |
| CoX    | 74                | CoCl <sub>2</sub> | 5,0            | 95    | 7        |
| NiX    | 48—50             | NiSO <sub>4</sub> | 5,0            | 60    | 7        |
| ZnA    | 81—82             | ZnSO <sub>4</sub> | 5,0            | 95    | 9        |

*Методика каталитического дегидрохлорирования.* В стеклянную трубку длиной 20 см и диаметром 8 мм помещали цеолиты фракции 0,8—1 мм и активировали при 300° в течение 6 ч в вакууме. После активации катализатора соответствующий дихлорид в количестве 5 г в течение 2 ч при 80° барботировали азотом со скоростью 3 л/ч. Продукты реакции конденсировали в ловушке при —70°. Анализ продуктов проводили методом газо-жидкостной хроматографии с использованием детектора по теплопроводности на колонке 2 м×3 мм, содержащей 10% трикрезилфосфата на хромосорбе Р. Температура колонки 60°, скорость газа-носителя (гелия) 25 мл/мин. В качестве внутреннего стандарта использовали Н-гептан.

### ԴԻԺԼՈՐՔԼՈՐԻՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԴԵԶԻԴՐՈՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ՑԻՈԼԻՏՆԵՐԻ ՎՐԱ

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Վ. Պ. ԿՈՒԿՈԼԵՎ, Ն. Ա. ԲԱԼՅՈՒՇԻՆԱ և Վ. Ա. ՄԱԹՈՍՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է դիքլորբուտենների կատալիտիկ դեհիդրոքլորացումը տարբեր ցեոլիտների վրա: Ցույց է տրված, որ ցեոլիտները հանդիսանում են 3,4-դիքլորբուտեն-1 և 2,3-դիքլորբուտեն-2 դեհիդրոքլորացման ակտիվ և սե-լեկտիվ կատալիզատորներ:*

### CATALYTIC DEHYDROCHLORINATION OF DICHLORBUTENES ON REOLITES

G. A. CHUKHAJIAN, V. P. KUKOLEV, N. A. BALYUSHINA  
and V. A. MATOSSIAN

The catalytic dehydrogenation of dichlorobutenes has been investigated reolites. The latter have been shown to exhibit active and selective catalytic properties in the dehydrochlorination of 3,4-dichlorobuten-1 and 2,3-dichlorobuten-2.

1. Kunstaff. Rundschau, 12, 9 (1965).
2. В. П. Куколев, К. А. Кургиян, Дж. А. Маркарян, Р. А. Меликян, Г. А. Чухаджян, Э. К. Эвоян, Сб. рефератов по НИР и ОКР, № 16, 1976, Химия и химическая промышленность.
3. Пат. США, 2391827 от 25.12.45.
4. Н. Tomlnaga, Kagyo Kagaku Zasshi, 74 (2), 199 (1971).
5. W. Klading, H. Noller, J. Catal., 29, 385 (1973).

Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 310— (1982 г.).

УДК 542.921+547.33.34+457.435

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### СLV. ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА С УЧАСТИЕМ $\alpha$ -МЕТИЛАЦЕТОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

С. Т. КОЧАРЯН, В. С. ВОСКАНЯН, В. В. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 II 1981

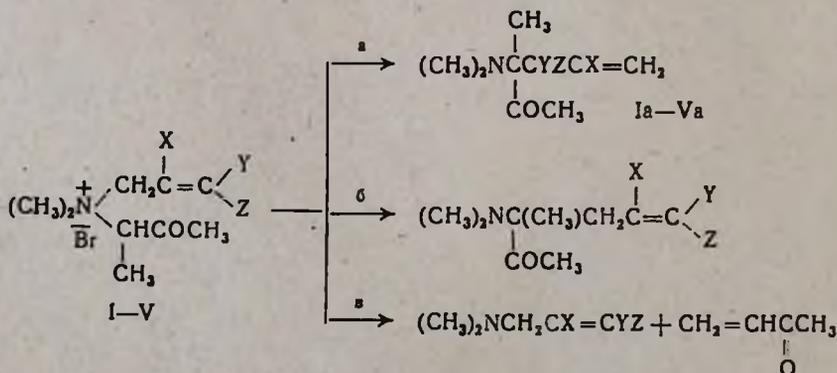
Аммониевые соли, содержащие наряду с  $\alpha$ -метилацетонильной группой аллильного типа (I—V), под действием порошка едкого кали в эфире подвергаются 3,2-перегруппировке Стивенса с образованием непредельных  $\alpha$ -дивалкиламинокетонов с разветвленной структурой (Ia—Va).

Показано, что соль с бензильной группой (VI) в аналогичных условиях подвергается исключительно перегруппировке Стивенса, а соль с фурфурильной группой (VII)—в основном перегруппировке Соммеле. Установлено, что IVa и Va при нагревании (170—180°) в течение 15 мин подвергаются термической изомеризации с образованием продуктов 1,2-перегруппировки Стивенса (IVб, Vб).

Табл. 1, библи. ссылок 5.

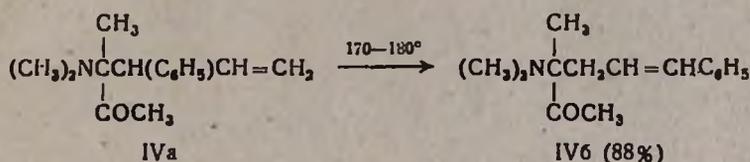
В продолжение исследований стивенсовской перегруппировки аммониевых солей, содержащих в качестве принимающей замещенную карб-алкоксиметильную или ацетонильную группу [1, 2], изучена перегруппировка солей I—VII с  $\alpha$ -метилацетонильной группой под действием эфирной суспензии порошка едкого кали (табл.).

Взаимодействие солей I—V с едким кали может привести к продуктам 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса и  $\beta$ -отщепления.

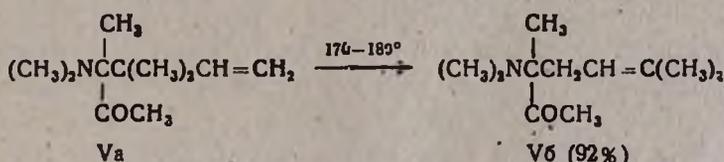


| I   | II              | III             | IV                            | V               |
|-----|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|
| X=H | CH <sub>3</sub> | H               | H                             | H               |
| Y=H | H               | H               | H                             | CH <sub>3</sub> |
| Z=H | H               | CH <sub>3</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub> |

Согласно экспериментальным данным, основным направлением реакции является 3,2-перегруппировка Стивенса (путь а), приводящая к образованию непредельных α-диалкиламинокетонов Ia—Va. Это доказано на примере солей III—V, содержащих заместитель в γ-положении мигрирующей группы. Продукты 1,2-перегруппировки Стивенса (путь б) не обнаружены. Продукты расщепления—диметилаллиламины (путь в)—получаются всего лишь с 4—12% выходом, за исключением соли II, в случае которой получается 38% диметилметаллиламина. Выходы продуктов перегруппировки Ia и IIIa—Va высокие (72—85%) (табл.). Низкий выход IIa, по-видимому, объясняется стерическим затруднением, вызванным метильным заместителем в металлильной группе. Продукт перегруппировки IVa при перегонке, в основном, подвергается термической изомеризации с образованием аминокетона IVб. Поэтому строение IVa установлено без перегонки (ИК и ПМР спектры). С целью получения чистого изомеризованного продукта (IVб) IVa предварительно нагревается 15 мин при 170—180°, затем перегоняется.



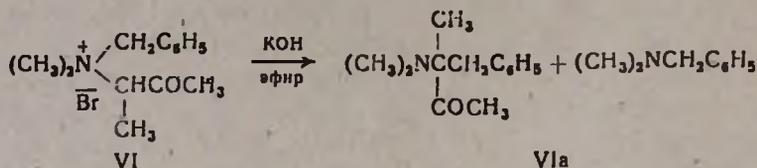
Как и следовало ожидать [3], продукт перегруппировки соли V (Va) также легко подвергается термической изомеризации с образованием Vб с высоким выходом.



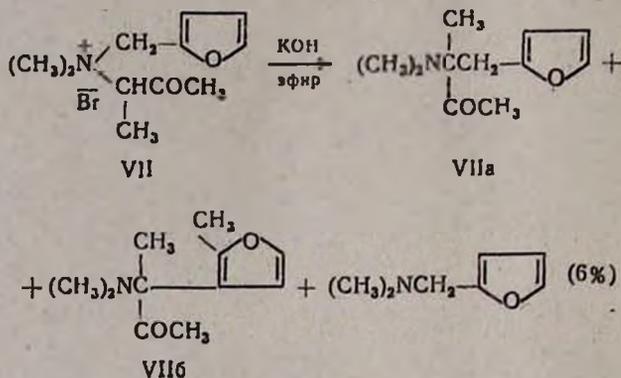
IIIa в аналогичных условиях не подвергается изомеризации. Строение продуктов перегруппировки (Ia—Va) и термической изомеризации (IVб, Vб) доказано данными ИК и ПМР спектров. В спектре ПМР IVa сигналы от протонов—CH и =CH<sub>2</sub> группировок четко проявляются в области 4,07 и 4,80—5,25 м. д., соответственно. В спектре IVб эти сигналы отсутствуют, имеются новые сигналы от протонов—CH<sub>2</sub> группировки с химическим сдвигом ~2,1—2,6 м. д., а сигналы от протонов у двойной связи с химическим сдвигом 5,66—6,44 м. д. по интегральной интенсивности соответствуют двум протонам. Значение величины J (H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub>) = 16 Гц свидетельствует о том, что IVб представляет собой, в основном, *транс*-изомер.

Соли, содержащие в качестве мигрирующей бензильную (VI) или фурфурильную (VII) группу, могут участвовать как в перегруппировке

Стивенса, так и Соммеле. Исследования показали, что соль VI аналогично ранее изученным солям с незамещенной ацетонильной группой [4] образует исключительно продукт перегруппировки Стивенса (80%). Из ожидаемых продуктов расщепления по ГЖХ установлено образование диметилбензиламина с 12% выходом.



В отличие от соли VI, соль VII с фурфурильной группой в аналогичных условиях образует смесь продуктов перегруппировки Стивенса (VIIa) и Соммеле (VIIб) в процентном отношении 20 : 80, соответственно. Общий выход VIIa и VIIб составляет 85%.



Ранее нами было показано, что в аналогичных условиях бромистый диметилфурфурилацетониламин образует продукты перегруппировки Стивенса и Соммеле в процентном отношении 5 : 95 [4]. Наблюдаемое различие в поведении соли VII, вероятно, объясняется наличием метильного заместителя, создающего некоторое пространственное затруднение.

Строение VIa, VIIa и VIIб подтверждено данными ИК и ПМР спектров. Следует отметить, что в спектрах ПМР продуктов VIa и VIIa протоны от—CH<sub>2</sub> группы неэквивалентны из-за наличия асимметричного атома углерода и в спектре проявляются в виде спектральной картины, характерной для спиновой системы типа АВ с  $J_{AB} = 13,3$  и  $9,2$  Гц, соответственно.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометрах UR-20 и UR-10, спектры ПМР (в CCl<sub>4</sub>)—на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применяется ТМС. ГЖХ соединений проводилось на приборе ЛХМ-8МД, колонка—силиконовый эластомер Е-301 5% на хроматоне N-AW (0,43—0,6 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мм/мин, температура 180—200°,  $l = 2,4$  м,  $d = 3$  мм.

Общее описание перегруппировки солей I—VII. К 0,03—0,05 моля испытуемой соли в 30—40 мл абс. эфира добавлялось 0,06—0,1 моля порошкообразного КОН и несколько капель ДМСО для начала реакции. Реакционная смесь время от времени тщательно перемешивалась, после окончания экзотермической реакции нагревалась 10—15 мин при 30—35°. Затем добавлялась вода, отделялся эфирный слой, водный дважды экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки промывались водой, высушивались над MgSO<sub>4</sub> и перегонялись. Перегонкой выделялись продукты перегруппировки (табл.).

Таблица  
Результаты перегруппировки солей I—VII под действием порошка едкого кали в эфире

| Исходная соль | Продукты перегруппировки | Выход, % | Т. кип., °С/мм | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Найдено, % |       |      | Вычислено, % |       |      | ИКС, $\nu$ , см <sup>-1</sup>                            |
|---------------|--------------------------|----------|----------------|------------------------------|------------|-------|------|--------------|-------|------|--|
|               |                          |          |                |                              | С          | Н     | N    | С            | Н     | N    |  |
| I             | Ia                       | 74       | 45/3           | 1,4530                       | 69,48      | 10,40 | 9,24 | 69,81        | 11,05 | 9,02 | 920, 980, 1640, 1710, 3090                               |
| II            | IIa                      | 36       | 66—67/6        | 1,4550                       | 70,23      | 10,98 | 8,03 | 70,93        | 11,33 | 8,27 | 890, 16 1715, 30   |
| III           | IIIa                     | 85       | 68/4           | 1,4650                       | 70,54      | 11,10 | 8,56 | 70,93        | 11,33 | 8,27 | 920, 975 1640, 1710, 3085                                |
| IV            | IVa                      | 82       | *              | 1,4680                       | 77,24      | 8,94  | 6,47 | 77,90        | 9,09  | 6,07 | 920, 975, 1580, 1595, 1635, 1700, 3030, 3060, 3085       |
| V             | Va                       | 72       | 75—76/5        | 1,4740                       | 72,51      | 11,12 | 7,20 | 72,06        | 11,56 | 7,64 | 915, 975, 1635, 1705, 3090                               |
| VI            | VIa                      | 80       | 125—126/5      | 1,5158                       | 76,51      | 8,95  | 6,69 | 76,03        | 9,34  | 6,82 | 710, 760, 1495, 1600, 1710, 1880, 1950, 3030, 3065, 3090 |
| VII           | VIIa+VIIb                | 85       | 82—84/3        | —                            | 65,63      | 9,45  | 7,47 | 65,91        | 9,12  | 7,14 | 740, 1020, 1060, 1520, 1595, 1715, 3120, 3150            |

\* Вещество не перегнано.

Перегруппировка бромистого диметил (3-фенилаллил) (1-метил-ацетонил) аммония. Опыт проводился аналогично предыдущему. Остаток, полученный из 15,65 г (0,05 моля) соли IV и 5,6 г (0,1 моля) едкого кали, после отгонки эфира выдерживался в вакууме (1 мм) 1 ч при 60—70°. Получено 9,45 г (82%) 3-метил-3-диметиламино-4-фенил-5-гексен-2-она (IVa) (табл.).

Термическая изомеризация 3-метил-3-диметиламино-4-фенил-5-гексен-2-она (IVa). 4 г (0,017 моля) IVa нагревалось 15 мин при 170—180° и перегонялось. Получено 3,5 г (88%) 3-метил-3-диметиламино-6-фенил-5-гексен-2-она, т. кип. 150—152°/3 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5400. Найдено %:

C 77,45; H 8,89, N 6,27. C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO. Вычислено %: C 77,86; H 9,16; N 6,05. 11K спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 750, 1590, 1610, 1650, 1715.

Термическая изомеризация 3,4,4-триметил-3-диметиламино-5-гексен-2-она (Va). Аналогично предыдущему из 3,7 г (0,021 моля) Va получено 3,4 г (92%) 3,6-диметил-3-диметиламино-5-гептен-2-она, т. кип. 80—81°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4640. Найдено %: C 72,34; H 11,68; N 7,70. C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NO. Вычислено %: C 72,06; H 11,56; N 7,64. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 920, 975, 1680, 1715. Спектры ПМР,  $\delta$ , м. д.: 0,88 с (3H, NCCH<sub>3</sub>), 1,50—1,70 м (6H, CH<sub>3</sub>C=), 1,9—2,4 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2,00с (3H, COCH<sub>3</sub>), 2,12с (6H, NCH<sub>3</sub>), ~4,7—5,1 м (1H, CH=).

ПМР спектры соединений IIIa, Va, VIa, VIIa, VIIIb,  $\delta$ , м. д.

IIIa: 0,84 и 0,96 два д (3H, CCH<sub>3</sub>), 0,97 с (3H, NCCH<sub>3</sub>), 1,96 и 2,04 два с (3H, CH<sub>3</sub>CO), 2,19 (6H, NCH<sub>3</sub>), 2,55 кв (1H, HC), ~4,8—5,2 м (2H, CH<sub>2</sub>=), ~5,4—5,9 м (1H, CH=).

Va: 0,93 с (3H, NCCH<sub>3</sub>), 1,00 с (6H, CCH<sub>3</sub>), 2,07 с (3H, COCH<sub>3</sub>), 2,18 с (6H, NCH<sub>3</sub>), 4,8—5,2 м (2H, CH<sub>2</sub>=), 6,36 м (1H, CH=,  $J_{HH\text{ цис}} = 10,6$  и  $J_{HH\text{ транс}} = 18$  Гц).

VIa: 0,89 с (3H, NCCH<sub>3</sub>), 2,02 с (3H, COCH<sub>3</sub>), 2,16 с (6H, NCH<sub>3</sub>), 2,52 и 3,05 два д (2H, CH<sub>2</sub>,  $J_{HH} = 13,3$  Гц), 7,09 с (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

VIIa: 1,05 с (3H, NCCH<sub>3</sub>), 2,01 с (3H, COCH<sub>3</sub>), 2,16 с (6H, NCH<sub>3</sub>), 2,84 и 2,96 (2H, CH<sub>2</sub>,  $J_{HH} = 9,2$  Гц), 5,98, 6,17 и 7,22 м (3H, CH=).

VIIIb: 1,28 с (3H, NCCH<sub>3</sub>), 2,01 с (3H, COCH<sub>3</sub>), 2,16 с (6H, NCH<sub>3</sub>), 2,36 с (3H, CH<sub>3</sub>C=), 6,25 и 7,16 два д (2H, CH=  $J_{HH} = 2,0$  Гц).

### ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ, ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLV. ԱՏԻՎԵՆՍՅԱՆ ՎԵՐԱԿՄԱՐԱՎՈՐՈՒՄԸ  $\alpha$ -ՄԵԹԻԼԱՅԵՏՈՆԻԿ ԿՄՐԻ  
ՄԱՍՆԱԿՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ո. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ Ա. Բ. ԲԱՐԱՅԱՆ

$\alpha$ -Մեթիլացետոնիլ խմբի հետ մեկտեղ ակիլային տիպի խոտմբ պարունակող ամոնիումային աղերը (I—V) կալիումի հիդրօքսիդի փոշու ներկայությամբ ենթարկվում են ստիվենսյան 3,2-վերախմբավորման՝ առաջացնելով ճյուղավորված կառուցվածքով չհագեցած  $\alpha$ -դիակիլամինոկետոններ (Ia—Va):

Ցույց է տրված, որ բենզիլի խմբով աղը (VI) նույն պայմաններում ենթարկվում է ստիվենսյան վերախմբավորման, իսկ ֆուրֆուրիլ խմբով աղը (VII) հիմնականում Սոմեիլի վերախմբավորման:

Հաստատված է, որ IVa և Va նյութերը 170—180° տաքացնելիս ենթարկվում են ջերմային իզոմերման, պառաջացնելով 1,2-վերախմբավորման արգասիքներ (IVb, Vb):

# INVESTIGATION IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

## CLV. PARTICIPATION OF THE $\alpha$ -METHYLACETONYL GROUP IN THE STEVENS REARRANGEMENT

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

It has been shown that the Stevens rearrangement of ammonium salts containing an allylic type group together with an  $\alpha$ -methylacetyl group (I-V) in ethereal solutions of powdered potassium hydroxide leads to the formation of unsaturated branched  $\alpha$ -dialkylaminoketones (3,2-rearrangement products).

The salt (VI) with a benzyl group in similar conditions undergoes exclusively a Stevens rearrangement while that with a furfuryl group (VII) forms mainly a Sommelet rearrangement product.

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Т. Кочарян, В. В. Григорян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 31, 833 (1973).
2. В. В. Григорян, С. Т. Кочарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 451 (1979).
3. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, С. М. Оганджян, Арм. хим. ж., 30, 233 (1977).
4. В. С. Восканян, С. Т. Кочарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 30, 327 (1977).
5. А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, Арм. хим. ж., 29, 403 (1976).

*Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 315—318 (1982 г.).*

УДК 547.12

### СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

#### III. О ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УКСУСНОГО И ПРОПИОНОВОГО АНГИДРИДОВ С УРОТРОПИНОМ\*

Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Г. Г. МИНАСЯН

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

Поступило 26 I 1981

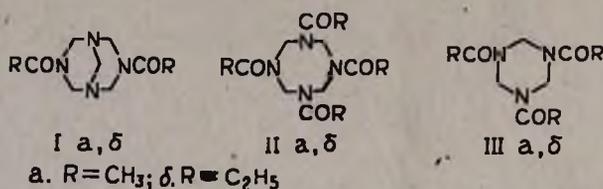
Уточнено, а для вновь выделенных соединений установлено строение продуктов, образующихся при взаимодействии уксусного и пропионового ангидридов с уротропином.

Библ. ссылок 7.

В продолжение ранее начатой работы по раскрытию азаадамантианового ядра [2] в настоящем сообщении нами приводятся результаты исследования продуктов взаимодействия ангидридов кислот с уротропином.

\* Предварительное сообщение [1].

Известно, что при взаимодействии уротропина с уксусным ангидридом образуется 3,7-диацетил-1,3,5,7-тетраазабицикло[3,3,1]нонан (Ia), а с пропионовым ангидридом—1,3,5,7-трипропионил-1,3,5,7-тетраазабициклооктан (IIб) [3].

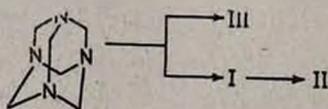


Нами изучено взаимодействие уротропина с уксусным и пропионовым ангидридами в различных условиях, в том числе и в условиях [3], и уточнено строение образующихся продуктов. При этом выделен ряд других соединений и установлено их строение.

Из продуктов реакции уксусного ангидрида с уротропином при комнатной температуре (4 мин) и при  $-5 \div +5^\circ$  (15 мин) наряду с Ia выделен 1,3,5-триацетилгексагидро-симм-триазин (IIIа), а при нагревании уротропина в уксусном ангидриде ( $90^\circ$ , 45 мин)—IIа и IIIа. С помощью ТСХ установлено, что Ia под действием уксусного ангидрида при комнатной температуре в течение суток не меняется, при нагревании же в уксусном ангидриде ( $90^\circ$ , 45 мин) частично превращается в IIа, при этом не образуется IIIа. После 4-часового нагревания Ia исчезает (ТСХ) и получается IIа с 47% выходом.

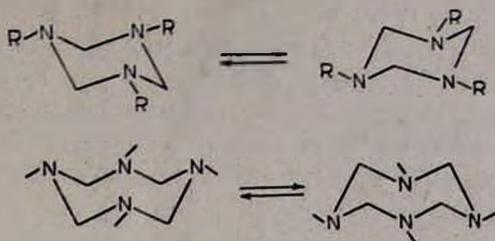
При взаимодействии уротропина с пропионовым ангидридом (комнатная температура, 2 ч;  $-5^\circ$ , 3 ч) выделены 3,7-дипропионил-1,3,5,7-тетраазабицикло [3,3,1]нонан (Iб) и 1,3,5-трипропионилгексагидро-симм-триазин (IIIб). Установлено, что при нагревании уротропина в пропионовом ангидриде ( $90^\circ$ , 2 ч) образуется IIIб, а не IIб, как указывается в [3].

Резюмируя, можно сказать, что под действием ангидридов уротропин превращается в I и III, причем чем выше температура и продолжительность реакции, тем больше отношение выходов III к I. На выходе I отражается также его превращение в II в зависимости от продолжительности и температуры реакции. В общем виде указанные превращения можно представить следующей схемой:



Сигналы протонов 6- и 8-членного колец в ПМР спектрах IIа и IIIа отличаются незначительно. Сигналы протонов 6-членного кольца IIIа, б, независимо от характера ацильного остатка, не отличаются. Следует отметить, что в IIа и IIIа, б сигналы протонов 6- и 8-членного колец получаются в виде синглетов, т. е. оба протона метиленовой группы эквивалентны, что, по-видимому, находит свое объяснение в быстрой инверсии 6- (в кресловидной конформации) и 8-членного колец (в ко-

рнной форме) с одновременной переменной конфигурации на атомах азота [5].



### Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты в  $\text{CDCl}_3$  на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник. ТСХ проведена на силуфоле UV-254 в системе *n*-пропанол—вода, 7 : 3. Проявитель—пары йода. Данные элементного анализа соответствуют вычисленным значениям.

*Взаимодействие уксусного ангидрида с уротропином.* а). Смесь 20 г уротропина и 100 мл уксусного ангидрида перемешивают на магнитной мешалке при  $-5 \div +5^\circ$  15 мин. Прибавляют 400 мл воды, концентрируют в вакууме до 75 мл объема, оставляют на ночь и фильтруют. Получают 9 г (30%) IIIa, т. пл.  $96-97^\circ$  (из воды) [6],  $R_f$  0,43. Масс-спектр:  $M^+ = 213$ . ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 2,26с (9H,  $3\text{CH}_3$ ), 5,27с (6H,  $3\text{CH}_2$ ). Упариванием маточника и перекристаллизацией остатка из этилацетата получают 13 г (43%) Ia, т. пл.  $197-198^\circ$  [3],  $R_f$  0,26. Масс-спектр:  $M^+ = 212$ . ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 2,06с (6H,  $2\text{CH}_3$ ), 4,2т (4Hах,  $4\text{CH}_2$ ), 4,8к (4Неq,  $4\text{CH}_2$ ), 5,7г (2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ).

б). Смесь 10 г уротропина и 50 мл уксусного ангидрида взбалтывают при комнатной температуре 4 мин. Прибавляют 200 мл ледяной воды, концентрируют в вакууме до 50 мл объема и оставляют до утра. Фильтруют осадок, промывают небольшим объемом воды и сушат. Получают 10,2 г (67%) IIIa. Из маточника получают 4,3 г (29%) Ia.

в). Смесь 10 г уротропина и 50 мл уксусного ангидрида нагревают на кипящей водяной бане 45 мин, время от времени взбалтывая. После обработки, аналогичной а) и б), получают 10,5 г (70%) IIIa. Из маточника упариванием этилацетата последовательно получают 1 г (7%) Ia и 1,2 г (6%) IIa, т. пл.  $149-150^\circ$  (т. пл.  $150-157^\circ$  [7]),  $R_f$  0,32. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 2,26с (12H,  $4\text{CH}_3$ ), 5,03с (8H,  $4\text{CH}_2$ ).

*Взаимодействие пропионового ангидрида с уротропином.* а). К 50 мл свежеперегнанного пропионового ангидрида, охлажденного до  $-5^\circ$ , прибавляют 10 г уротропина и перемешивают при той же температуре 3 ч. Прибавляют 200 мл воды и через 30 мин упаривают в вакууме. Остаток дважды перекристаллизуют из воды. Получают 3,3 г (18%) IIIб, т. пл.  $152-154^\circ$ , далее  $173-174^\circ$  (т. пл.  $149-150^\circ$ , далее  $170-171^\circ$  [4]),  $R_f$  0,62. Масс-спектр:  $M^+ = 255$ . ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,2 т (9H,  $3\text{CH}_3$ ), 2,6к (6H,  $3\text{CH}_2$ ), 5,3с (6H,  $3\text{NCH}_2\text{N}$ ). Объединенные

маточники упаривают в вакууме и остаток кристаллизуют эфиром. Получают 7 г (41%) Iб, т. пл. 93—94° (см. [7]),  $R_f$  0,41. ПМР спектр,  $\delta$ , м.  $\delta$ : 1,08 с (6H, 2CH<sub>3</sub>), 2,24 к (4H, 2CH<sub>2</sub>) (этил), 4,2 т. (4Нах, 4CH<sub>2</sub>) 4,8к (4Неq, 4CH<sub>2</sub>), 5,7д (2H, NCH<sub>2</sub>N).

б). Раствор 4 г уротропина в 25 мл пропионового ангидрида взбалтывают при комнатной температуре 2 ч, прибавляют 100 мл воды и через 30 мин упаривают в вакууме. Остаток кристаллизуют изопропанолом и фильтруют. Получают 3 г (41%) IIIб. Маточник упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют эфиром. Получают 1,5 г (22%) Iб.

в) Раствор 10 г уротропина в 50 мл пропионового ангидрида нагревают на кипящей водяной бане 2 ч, время от времени взбалтывая. После охлаждения прибавляют 200 мл воды, через 30 мин упаривают в вакууме. Остаток кристаллизуют изопропанолом и фильтруют. Получают 12,6 г (70%) IIIб.

*Взаимодействие уксусного ангидрида с Ia.* Раствор 0,5 г Ia в 10 мл уксусного ангидрида нагревают на кипящей водяной бане 4 ч. После охлаждения прибавляют 30 мл воды и упаривают в вакууме. Остаток протирают эфиром, фильтруют и сушат. Получают 0,3 г (47%) IIa.

### ՊՈԼԻԴԻՐԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

III. ՈՒՐՈՏՐՈՊԻՆԻ ՀԵՏ ՔԱՑԱՆԵ- ԵՎ ՊՐՈՊԻՈՆԱՆՀԻՐԻՐԻՆԵՐԻ ԳՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ Լ Հ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ

*Ճշտված, իսկ նոր անջատված միացութիւնների համար որոշված են ուրոտրոպինի հետ քացախ- և պրոպիոնանհիդրիդների փոխադրեցութիւնից առաջացած միացութիւնների կառուցվածքը:*

### SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF POLYHEDRIC COMPOUNDS

#### III. ON THE PRODUCTS OF INTERACTION OF UROTROPINE WITH ACETIC AND PROPIONIC ACID ANHYDRIDES

Ts. Ye. AGAJANIAN and G. G. MINASSIAN

The structure of the compounds produced by the interaction of urotropine with acetic and propionic acid anhydrides has been verified. The structure of the newly isolated compounds in the above-mentioned reactions has been determined.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Շ. Ե. Ագաճանյան, Գ. Գ. Մինասյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 34, 74 (1981).
2. Շ. Ե. Ագաճանյան, Գ. Լ. Արությունյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 34, 963 (1981).
3. E. B. Hodge, *J. Org. Chem.*, 37, 320 (1972).
4. T. L. Gresham, T. R. Steadman, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1872 (1949).
5. L. Stefaniak, T. Urbanski, M. Witanowski, H. Januszewski, *Roczn. Chem.*, 43, 1687 (1969).
6. M. A. Gradsten, M. W. Pollock, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3079 (1948).
7. J. Victor, *Pat. USA. N. 3.979.379* (1976).

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

### LI. НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ КУМАРИНОВ

А. А. АВETИСЯН, Э. В. БАНЫАН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 XII 1980

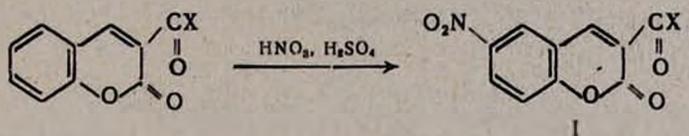
Нитрованием 3-функционально замещенных кумаринов получены соответствующие 6-нитропроизводные и изучены их некоторые химические превращения.

Табл. 2, библиографические ссылки 4.

В литературе описано получение 6-нитро-3-карбоксо- и 3-карбэтоксикумаринов конденсацией нитросалицилового альдегида с малоновой кислотой и ее эфиром [1—3]. Имеется патентная работа, в которой нитрокумарин получен нитрованием кумаринового кольца дымящей азотной кислотой при охлаждении [4].

В настоящей работе изучено нитрование 3-карбоксо-3-карбэтоксо- и 3-карбамоилкумаринов нитрующей смесью [азотной ( $d=1,38$ ) и серной кислот в соотношении 1:1] при комнатной температуре.

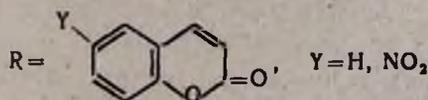
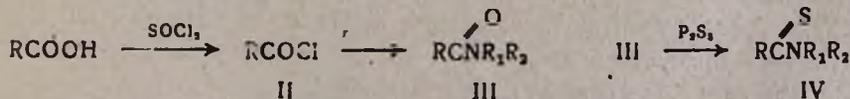
Установлено, что реакция экзотермична и протекает в шестом положении ароматического кольца с образованием 3-карбоксо-, 3-карбэтоксо- и 3-карбамоил-6-нитрокумаринов.



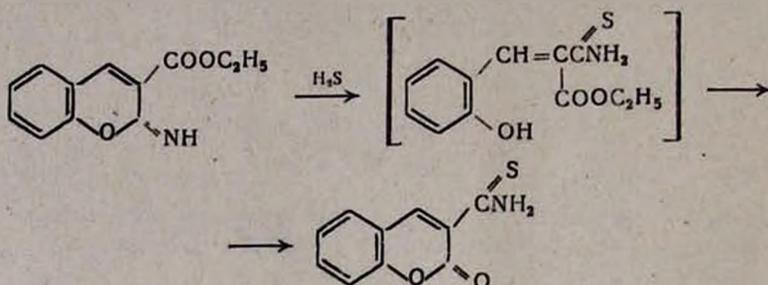
$X = \text{OH}, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{NH}_2$

Получен хлорангидрид 3-карбоксо-6-нитрокумарина в абс. бензоле при 60—70° [2], а взаимодействием последнего с аминами в бензольном растворе при эквимолярном соотношении компонентов при 55—60°—соответствующие амиды.

Амиды 3-карбоксо- и 6-нитро-3-карбоксокумарина превращены в соответствующие тиамиды взаимодействием с пятисернистым фосфором в растворе ксилолпиридина (соотношение 1:1) при 130—135°.



Установлено, что при насыщении водно-спиртового (при комнатной температуре), а также пиридин-ксилолового (при 130—135°) растворов 2-имино-3-карбэтоксикумарина сероводородом получается тиоамид 3-карбоксикумарина. Предполагается, что реакция протекает согласно схеме



### Экспериментальная часть

**6-Нитро-3-функционально замещенные кумарины I.** Смесь 0,2 моля 3-функционально замещенного кумарина и 10 мл нитрующей смеси [ $\text{HNO}_3$  ( $d=1,38$ ) :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 : 1] при перемешивании оставляют при комнатной температуре на 2 ч. Обрабатывают водой, фильтруют, перекристаллизовывают из диоксиана (табл. 1).

**Хлорангидрид 3-карбокси-6-нитрокумарина II.** Смесь 5 г (0,02 моля) 3-карбокси-6-нитрокумарина, 20 мл тионилхлорида и 30 мл абс. бензола нагревают 10 ч при 80—85°. После удаления растворителей остаток перекристаллизовывают из бензола, получают 4,5 г (72,2%) хлорангидрида 3-карбокси-6-нитрокумарина, т. пл. 171—172° [2].

Таблица 1

6-Нитро-3-функционально замещенные кумарины

| X                                   | Выход, % | Т. пл., °C | Найдено, % |      |       | Вычислено, % |      |       |
|-------------------------------------|----------|------------|------------|------|-------|--------------|------|-------|
|                                     |          |            | C          | H    | N     | C            | H    | N     |
| $\text{NH}_2$                       | 84       | 232—233    | 51,40      | 2,75 | 11,69 | 51,20        | 2,56 | 11,96 |
| $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  | 66       | 153—154    | 58,15      | 4,65 | 9,78  | 57,93        | 4,12 | 9,64  |
| $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ | 72       | 231        | 63,08      | 3,92 | 8,80  | 62,96        | 3,70 | 8,64  |

**Амиды 3-карбокси-6-нитрокумарина III.** Смесь 0,024 моля хлорангидрида 3-карбокси-6-нитрокумарина, 0,024 моля амина в 30 мл абс. бензола нагревают при 50—60° 3 ч. После удаления растворителей получают амиды 3-карбокси-6-нитрокумарина (табл. 1).

В ИК спектрах амидов 6-нитро-3-карбоксикумаринов имеются полосы поглощения в областях 1740, 1640—1645  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний карбонильной группы шестичленного лактоонного кольца и амидной карбонильной группы.

**Тиоамиды 3-карбоксикумарина IV.** Смесь 0,02 моля амида 3-карбоксикумарина, 0,02 моля  $\text{P}_2\text{S}_5$  в растворе 30 мл абс. пиридина и 30 мл кси-

лола нагревают при 130—135° 4 ч. После удаления растворителей получают тиоамиды 3-карбоксихкумаринов (табл. 2).

В ИК спектрах тиоамидов 6-нитро-3-карбоксихкумаринов имеются полосы поглощения в областях 1740, 1350, 1500 и 1200—1050 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебаний карбонильной группы шестичленного кольца, нитро- и тиогрупп, соответственно.

Таблица 2

| Y               | R <sub>1</sub>                | R <sub>2</sub>                                | Выход, % | Т. пл., °С | Найдено, % |      |       | Вычислено, % |      |      |
|-----------------|-------------------------------|---|----------|------------|------------|------|-------|--------------|------|------|
|                 |                               |   |          |            | С          | Н    | N     | С            | Н    | N    |
| NO <sub>2</sub> | H                             | H   | 52       | 159—160    | 48,25      | 2,28 | 11,32 | 48,00        | 2,40 | 11,2 |
| NO <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | 53       | 167—168    | 56,14      | 4,70 | 9,48  | 57,93        | 4,82 | 9,65 |
| NO <sub>2</sub> | H                             | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 50       | 181—181,5  | 60,20      | 3,56 | 8,00  | 60,00        | 3,53 | 8,24 |
| H               | H                             | H   | 45       | 228—229    | 58,70      | 3,20 | 7,01  | 58,50        | 3,42 | 6,83 |
| H               | H                             | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 52       | 137—138    | 69,10      | 5,30 | 5,03  | 69,38        | 4,08 | 4,71 |
| H               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | 47       | 87—88      | 64,71      | 5,80 | 5,03  | 64,30        | 5,74 | 5,36 |

*Взаимодействие 2-имино-3-карбэтоксихкумарины с сероводородом.* а) Водно-спиртовый (1 : 1) раствор 2,17 г (0,01 моля) 2-имино-3-карбэтоксихкумарины насыщают при комнатной температуре при перемешивании сероводородом. После отгонки растворителей получают 1 г (50%) IV с т. пл. 228—229° (из ксилола). Найдено %: С 58,7; Н 3,2; N 7,16. С<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>SN. Вычислено %: С 58,50; Н 3,42; N 6,83.

б) Пиридин-ксилольный (1 : 1) раствор 2,17 г (0,01 моля) 2-имино-3-карбэтоксихкумарины при нагревании при 130—135° в течение 5 ч насыщают сероводородом. После отгонки растворителей получают IV с выходом 0,9 г (45%).

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LI. ՅՈՒԿՑՈՒՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ ԿՈՄՄԱՐԻՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈՆԱԿՈՒՄՆԵՐ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Է. Վ. ՎԱՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

3-Ֆունկցիոնալ տեղակալված կումարինների նիտրումով սինթեզվել են 6-նիտրո-3-ֆունկցիոնալ տեղակալված կումարիններ և ուսումնասիրվել են նրանց մի քանի քիմիական փոխարկումները: Սինթեզվել են համապատասխան ամիդները և թիոամիդները:

Ուսումնասիրվել է 2-իմինո-3-կարբէթօքսիկումարինի ռեակցիան ծծմբաջրածնի հետ ջուր-սպիրտային և պիրիդինի միջավայրում:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

LI. CERTAIN CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED COUMARINS

A. A. AVETISSIAN, E. V. VANIAN and M. T. DANGIAN

Nitration of 3-functionally substituted coumarins yielded the corresponding 6-nitroderivatives. Some of their chemical transformations have been investigated.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Fedosova, O. Magdson, С. А., 43, 2180 (1949).
2. W. Lampe, Z. Maclerewelt, С. А., 34, 2833 (1940).
3. Hisashi Schlegase, С. А., 48, 3356с (1954).
4. Albert Schlesinger, Nathan Welner, Пат. США 2,683,720 (1954); [С. А., 49, 10378g, (1955)].

Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 322—325 (1982 г.).

УДК 547.491.8.07/088.8/

### РЕАКЦИЯ ЦИАНАМИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ С ГАЛОГЕНОНИТРИЛАМИ

В. В. ДОВЛАТЯН, Л. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

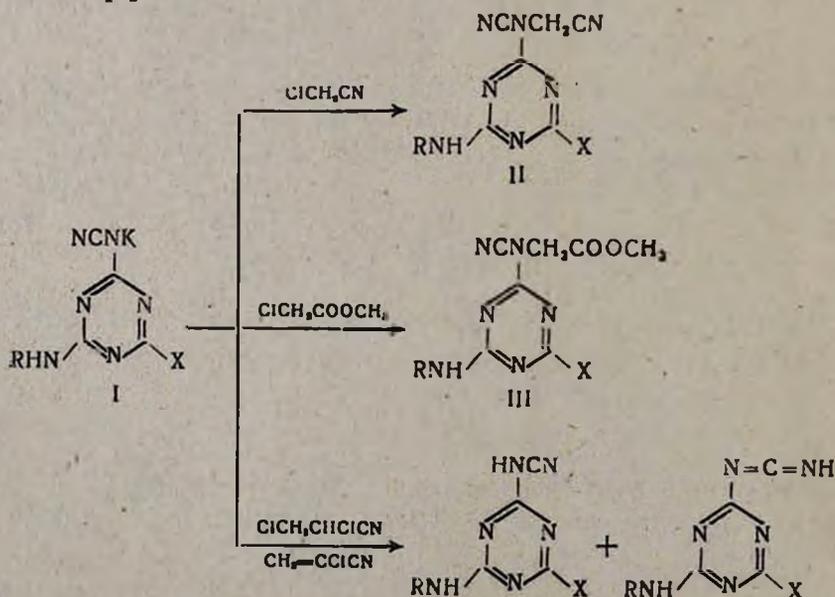
Армянский сельскохозяйственный институт

Поступило 25 III 1981

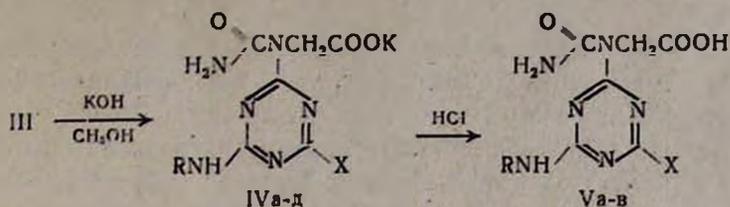
Показано, что калиевые соли цианаминно-симм-триазинов с хлорацетонитрилом и метилхлорацетатом образуют продукты циан(карбметокси)метилирования, гидролиз которых приводит к N-карбоксиметил-4,6-замещенным-симм-триазинопил-2-N-мочевинам. Табл. 3. библиограф. ссылок 5.

В поисках новых потенциально физиологически активных соединений представлялось интересным изучить взаимодействие ранее описанных калиевых солей N-цианаминно-4,6-замещенных симм-триазинов [1, 2] с хлоронитрилами и метилхлорацетатом.

Было установлено, что указанные соли I с хлорацетонитрилом и метилхлорацетатом дают продукты нуклеофильного замещения—соединения II, III, а с α,β-дихлорпропионитрилом—продукты дегидрохлорирования: α-хлоракрилонитрил и смесь цианаминно-карбодимидо-симм-триазинов [3].



Гидролиз карбметоксиметилпроизводных III приводит к N-карбоксиметил-4,6-замещенным-симм-триазинил-2-N-мочевинам (IV, V).

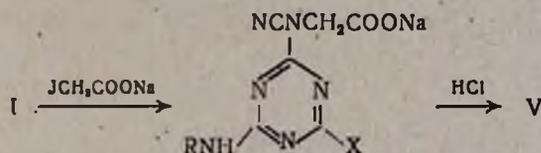


|    |   |
|----|---|
| IV |   |
| а  | X = <i>узо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , R = <i>узо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |
| б  | X = OCH <sub>3</sub> , R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                      |
| в  | X = OCH <sub>3</sub> , R = <i>узо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                          |
| г  | X = SCH <sub>3</sub> , R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                      |
| д  | X = SCH <sub>3</sub> , R = <i>узо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                          |

|   |  |
|---|--|
| V |  |
| а | X = OCH <sub>3</sub> , R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             |
| б | X = OCH <sub>3</sub> , R = <i>узо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |
| в | X = SCH <sub>3</sub> , R = <i>узо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |

Многочисленными опытами установлено, что 2-N-цианметил-N-циан-аминопроизводные II при гидролизе образуют трудноразделяемые смеси.

С целью встречного синтеза изучено взаимодействие некоторых солей I с йодацетатом натрия. Установлено, что реакция гладко протекает и приводит к образованию N-циан-N-карбоксиметилпроизводных только в среде диметилформаида или диметилсульфооксида. Полученные таким образом соли под действием соляной кислоты переходят в соединения V.



Из полученных соединений калий-N-карбоксиметил-N-4-метокси-6-изопропиламино-симм-триазинил-2-мочевина (IVв) и калий-N-карбоксиметил-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазинил-2-мочевина (IVа) могут найти применение в сельском хозяйстве в качестве стимуляторов роста растений [4]. Препараты испытывались в лабораторных и вегетационных условиях. Установлено, что по своему стимулирующему эффекту они превосходят препарат гиббереллин на 21—30%.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-10. ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности, система растворителей ацетон—вода, проявитель 2% AgNO<sub>3</sub>+4% бромфеноловый синий в УФ системе.

2-N-Циан-N-цианметиламино-4,6-замещенные-симм-триазины (II). Смесь 0,1 моля калиевой соли 2-цианамино-4,6-замещенных-симм-триазинов и 0,1 моля хлорацетонитрила в диметилформаида нагревают на водяной бане при 75—80° 5—6 ч, затем выливают на ледяную воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают (табл. 1), очищают растворе-

нием в эфире и выпариванием. ИК спектр:  $\nu_{\text{C=N}}$  2230;  $\nu_{\text{C-N}}$  1540, 1570  $\text{см}^{-1}$ .

*2-N-Циан-N-карбметоксиметиламино-4,6-замещенные-симм-триазины (III)*. Смесь 0,1 моля калиевой соли 2-N-цианамино-4,6-замещенных-симм-триазинов и 0,1 моля метилового эфира хлоруксусной кислоты нагревают в 10 мл диметилформамида на водяной бане 5 ч при 65—70° и выливают на ледяную воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и очищают растворением в эфире и выпариванием (табл. 2). ИК спектр:  $\nu_{\text{C=O}}$  2240—2260  $\text{см}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C-O}}$  1760  $\text{см}^{-1}$ .

Таблица 1

Цианметиламино-симм-триазины II

| X   | R   | Т. пл., °C | R <sub>f</sub> | Выход, % | Найдено, % |      |       | Вычислено, % |      |       |
|---|---|------------|----------------|----------|------------|------|-------|--------------|------|-------|
|   |   |            |                |          | C          | H    | N     | C            | H    | N     |
| NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | 96—98      | 0,60           | 76       | 48,21      | 5,35 | 45,21 | 48,71        | 5,68 | 45,50 |
| <i>изо</i> -NHC <sub>2</sub> H <sub>7</sub> | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 105—107    | 0,78           | 85       | 52,22      | 6,10 | 39,90 | 52,55        | 6,57 | 40,57 |
| SCH <sub>3</sub>                            | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | 128—130    | 0,59           | 87       | 43,13      | 4,65 | 39,09 | 43,37        | 4,43 | 39,36 |
| SCH <sub>3</sub>                            | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 70—72      | 0,70           | 71       | 45,40      | 4,47 | 37,70 | 45,62        | 4,17 | 37,28 |
| OCH <sub>3</sub>                            | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 69—70      | 0,73           | 81       | 48,31      | 5,52 | 35,41 | 48,58        | 5,26 | 35,62 |
| NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | <i>т</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 85—87      | 0,71           | 75       | 52,31      | 6,51 | 39,20 | 52,55        | 6,56 | 39,40 |
| <i>изо</i> -NHC <sub>2</sub> H <sub>7</sub> | <i>т</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 96—98      | 0,78           | 73       | 54,26      | 6,70 | 38,60 | 54,16        | 6,94 | 38,80 |

Таблица 2

N-Карбметоксиметиламино-симм-триазины III

| X   | R   | Т. пл., °C | R <sub>f</sub> | Выход, % | Найдено, % |      |       | Вычислено, % |      |       |
|---|---|------------|----------------|----------|------------|------|-------|--------------|------|-------|
|   |   |            |                |          | C          | H    | N     | C            | H    | N     |
| <i>изо</i> -NHC <sub>2</sub> H <sub>7</sub> | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 60—63      | 0,79           | 85       | 50,42      | 6,70 | 31,98 | 50,81        | 6,84 | 31,92 |
| SCH <sub>3</sub>                            | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | 94—95      | 0,55           | 73       | 43,15      | 4,51 | 30,03 | 43,32        | 4,95 | 29,78 |
| SCH <sub>3</sub>                            | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 76—78      | 0,67           | 86       | 45,56      | 5,20 | 28,15 | 45,38        | 5,40 | 28,37 |
| OCH <sub>3</sub>                            | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 78—80      | 0,76           | 82       | 46,93      | 5,95 | 30,42 | 47,14        | 5,71 | 30,60 |
| OCH <sub>3</sub>                            | <i>т</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 45—46      | 0,25           | 78       | 48,65      | 6,41 | 28,31 | 49,94        | 6,12 | 28,57 |
| <i>изо</i> -NHC <sub>2</sub> H <sub>7</sub> | <i>т</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 112—114    | 0,60           | 79       | 52,45      | 7,31 | 30,80 | 52,33        | 7,16 | 30,50 |

*Калиевые соли 2-N-карбоксиметил-N-4,6-замещенных-симм-триазилил-2-мочевин (IV)*. К раствору 0,01 моля 84% едкого кали в метиловом спирте при перемешивании добавляют 0,01 моля 2-N-циан-N-карбметоксиметиламино-4,6-замещенных-симм-триазинов. Смесь нагревают на водяной бане при 70° 7 ч. После отгонки спирта полученный осадок промывают сухим эфиром, отфильтровывают и сушат (табл. 3). ИК спектр:  $\nu_{\text{C=O}}$  1620  $\text{см}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C-O}}$  1760  $\text{см}^{-1}$ .

N-Карбоксиметил-N-сим.м-триазинил-2-мочевины и их калиевые соли (IV, V)

| Соединение | R                                 | X                                   | Т. пл., °C | R <sub>f</sub> | Выход, % | N, %    |           |
|------------|-----------------------------------|-------------------------------------|------------|----------------|----------|---------|-----------|
|            |                                   |                                     |            |                |          | найдено | вычислено |
| IVa        | uзо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | uзо-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 214—216    | 0,56           | 75       | 28,2    | 28,0      |
| IVб        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | OCH <sub>3</sub>                    | 170—172    | 0,42           | 76       | 28,5    | 28,7      |
| IVв        | uзо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub>                    | 198—200    | 0,60           | 78       | 26,3    | 26,07     |
| IVг        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | SCH <sub>3</sub>                    | 210—211    | 0,69           | 76       | 25,4    | 25,6      |
| IVд        | uзо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | SCH <sub>3</sub>                    | 100—101    | 0,44           | 74       | 28,3    | 28,08     |
| Va         | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | OCH <sub>3</sub>                    | 241—242    | 0,37           | 76       | 31,4    | 31,2      |
| Vб         | uзо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub>                    | 215—217    | 0,30           | 72       | 29,3    | 29,5      |
| Vв         | uзо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | SCH <sub>3</sub>                    | 235—236    | 0,25           | 73       | 24,2    | 24,0      |

ՅԻԱՆԱԱՄԻՆՈ-սԻմ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴՈՒՄԸ  
ՀԱԼՈԴԵՆՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Լ. Լ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԳՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ցիանամինո-սիմ-տրիազինների ազերը քլորացետոնիտրիլի և մեթիլքլորացետատի հետ առաջացնում են փոխազդման նորմալ վերջանյութեր: Հաստատվել է, որ ստացված կարբոմեթօքսիմեթիլ ածանցյալների հիդրոլիզը հանգեցնում է N-կարբօքսիմեթիլ-4,6-տեղակալված-սիմ-տրիազինիլ-2-N-միզանյութերի:

THE INTERACTION OF CYANAMINO-s-TRIAZINES  
WITH HALONITRILES

V. V. DOVLATIAN, L. L. GYULBUDAGIAN and E. N. AMBARTSUMIAN

It has been shown that cyanamino-s-triazine Salts form normal interaction products with chloroacetonitrile and methylchloroacetate. The hydrolysis of the carbomethoxymethyl derivatives thus obtained leads to N-carboxymethyl-4,6-substituted-s-triazinyl-2-N-ureas.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 32, 569 (1979);
2. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 32, 492 (1979).
3. В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян, Л. А. Хачатрян, Арм. хим. ж., 33, 455 (1980).
4. В. В. Довлатян, А. Г. Авакян, Э. Н. Амбарцумян, Л. Л. Гюльбудагян, А. Г. Оганесян, авт. свид. СССР № 743996 (1980), Бюлл. изобр. № 24 (1980).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ  
ЛАКТОНОВLXXXI. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-АЦЕТИЛ-4,6,6-ТРИ-  
МЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2-ПИРОНАА. А. АВЕТИСЯН, Б. К. КАСПАРЯН, А. Н. ДЖАНДЖАПАНЯН  
и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 X 1981

Показано, что ацетоуксусный эфир реагирует с диацетоновым спиртом в присутствии триэтиламина, образуя 3-ацетил-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирон, который вступает в реакцию с циануксусным эфиром, параформальдегидом и гидрохлоридом диэтиламина, а также в межмолекулярную кротоновую конденсацию.

Бябл. ссылок 2.

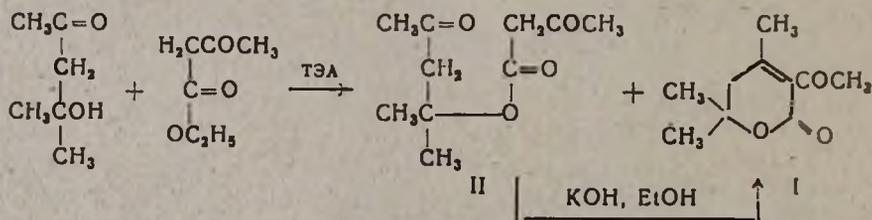
В продолжение работ по изучению реакций  $\beta$ -кетоспиртов с соединениями, содержащими активные метиленовые группы [1], проведена конденсация диацетонового спирта с ацетоуксусным эфиром, приведшая к 3-ацетил-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирону (I).

В литературе описан способ получения I конденсацией диацетонового спирта с diketоном и последующей внутримолекулярной циклизацией промежуточного кетозфира под действием спиртового раствора едкого кали [2].

Нами установлено, что диацетоновый спирт вступает во взаимодействие с ацетоуксусным эфиром в присутствии триэтиламина, образуя одновременно и промежуточный кетозфир II и целевой пирон I с общим выходом до 70%.

В присутствии других катализаторов—этилат натрия, поташ, пиридин, пиперидин, ацетат аммония—выходы продуктов реакции очень незначительны.

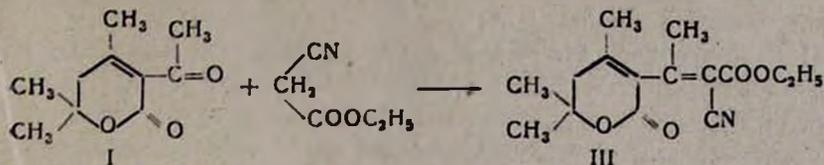
При воздействии спиртовым раствором едкого кали кетозфир II также циклизуется в лактон I с количественным выходом.



В ИК спектрах I имеются частоты поглощения, характерные для сопряженных карбонильных групп лактонного кольца, кетонной группировки (1710 и 1690) и связи C=C (1630  $\text{см}^{-1}$ ).

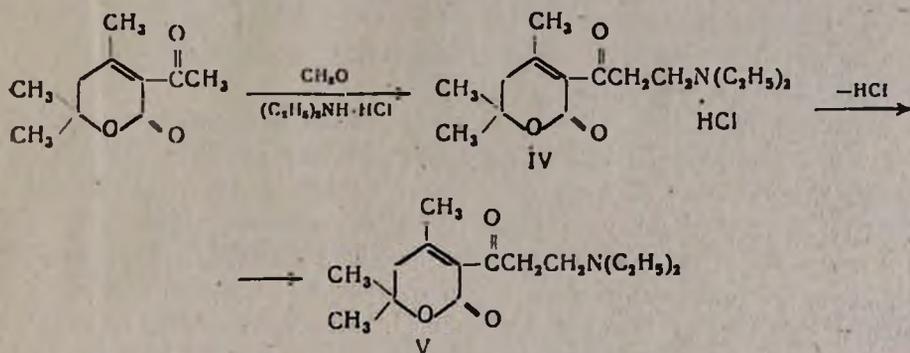
Исследованы некоторые превращения полученного пирона I.

Конденсацией I с циануксусным эфиром в присутствии ледяной уксусной кислоты и  $\beta$ -аланина получен 3(-2-карбэтокси-2-циано-1-метилэтил)-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирон (III).



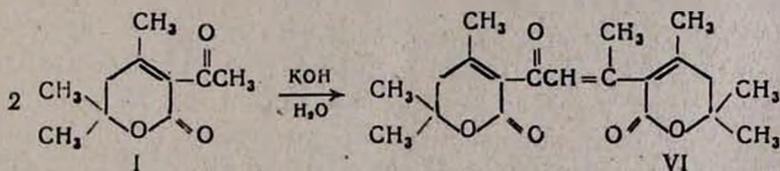
В ИК спектрах полученного соединения найдены характерные частоты поглощения карбонильной группы ненасыщенного  $\delta$ -лактона (1715), сложноэфирного карбонила (1700), сопряженной двойной связи (1610) и нитрильной группы ( $2245 \text{ см}^{-1}$ ).

Конденсацией I с параформальдегидом и гидрохлоридом диэтиламина получен гидрохлорид основания Манниха, содержащий пириновое кольцо (IV), который при подщелачивании образует свободный амин V.



В ИК спектрах имеются поглощения в области  $1710 \text{ (C=O \text{ лактона})}$ ,  $1695 \text{ (C=O \text{ кетона})}$  и  $1635 \text{ см}^{-1} \text{ (C=C)}$ .

При действии водным раствором едкого кали ацетилпирон I образует продукт межмолекулярной кротоновой конденсации VI.



В ИК спектрах VI имеются полосы поглощения в областях  $1710$ ,  $1695$  и  $1615 \text{ см}^{-1}$ , характерные для лактонного и кетонного карбонилы и сопряженной  $\text{C}=\text{C}$  связи. Методом масс-спектрографии определен молекулярный вес VI.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле.

3-Ацетил-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-2-пирон (I). а) Смесь  $19,5 \text{ г}$  ( $0,15 \text{ моля}$ ) ацетоуксусного эфира,  $11,6 \text{ г}$  ( $0,1 \text{ моля}$ ) диацетонового спир-

та, 15 мл триэтиламина и 50 мл абс. бензола кипятят при перемешивании 15—20 ч, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 6 г (30%) кетоэфира II с т. кип. 105—110°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4445 [2], и 7,3 г (40%) I с т. кип. 125—130°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4760, т. пл. 47—48° (из петролейного эфира).

б) К 12 мл 0,5 н спиртового раствора КОН при перемешивании и температуре смеси 20—25° прикапывают 10 г (0,05 моля) кетоэфира II, после чего продолжают перемешивание при той же температуре в течение 30—40 мин. Смесь нейтрализуют конц. уксусной кислотой, переливают в воду (50—100 мл) и экстрагируют эфиром. После удаления растворителя остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира. Получают 8,5 г (93%) I, т. пл. 48°. Тиосемикарбазон: т. пл. 170—172°.

3-(2-Карбэтоксн-2-циано-1-метилэтеннл)-4,6,6-триметил-5,6-днгднро-2-пнрон (III). Смесь 3,6 г (0,02 моля) I, 2,3 г (0,02 моля) циануксусного эфира, 0,08 г β-аланина и 2,2 мл ледяной уксусной кислоты в 20 мл абс. бензола кипятят до полного выделения воды в водоотделителе (20—25 ч), после чего фильтруют, из фильтра отгоняют растворитель, остаток перекристаллизовывают. Получают 1,4 г (25,5%) III, т. пл. 64—65° (из эфира). Найдено %: С 65,22; Н 6,60; N 5,15.  $C_{15}H_{19}NO_4$ . Вычислено %: С 64,98; Н 6,86; N 5,05.

Гндрохлорнд 3-(3-днметнламо-1-оксопропнл)-4,6,6-трнметнл-5,6-днгднро-2-пнрона (IV). Смесь 4,6 г (0,025 моля) I, 1,14 г (0,038 моля) параформальдегнда, 3 г (0,028 моля) гндрохлорнда днэтиламина, 0,12 мл конц. соляной кислоты и 10 мл абс. этилового спирта кипятят 1 ч и к горячему раствору добавляют еще 0,75 г (0,025 моля) параформальдегнда. Реакционную смесь кипятят 3—4 ч, после чего раствор отфильтровывают, из фильтра удаляют растворитель, остаток перекристаллизовывают. Получают 2,27 г (30%) IV, т. пл. 178—180° (из смеси ацетон-эфнр). Найдено %: Cl 12,00.  $C_{15}H_{26}ClNO_3$ . Вычислено %: Cl 11,69.

3-(3-Днметнламо-1-оксопропнл)-4,6,6-трнметнл-5,6-днгднро-2-пнрон (V) получен подщелоченнем гндрохлорнда IV действием конц. раствора погаша или соды. Т. пл. 145—147° (из ацетона). Найдено %: С 67,10; Н 9,50; N 5,00.  $C_{15}H_{26}NO_3$ . Вычислено %: С 67,42; Н 9,36; N 5,24.

1,3-дн(4,6,6-Трнметнл-5,6-днгднро-2-пнрон-3-нл)-1-оксо-2-бутен (VI). Раствор 1,8 г (0,01 моля) Iи 0,56 г (0,01 моля) КОН в 30 мл воды оставляют при комнатной температуре до полного выпадения осадка (5—6 дней). Последний отфильтровывают и перекристаллизовывают. Получают 0,5 г (29%) VI, т. пл. 108—110° (из эфира). Найдено %: С 69,75; Н 7,22. Мол. вес 346.  $C_{20}H_{26}O_5$ . Вычислено %: С 69,36; Н 7,51. Мол. вес 346,43.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXXI. 3-ԱՑԵՏԻՆ-4,6,6-ՏՐԻՄԵԹԻՆ-5,6-ԴԻԶԻԴՐՈՆ-2-ՊԵՐՈՆԻ ՍԵՆԹԵՐԸ  
ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Կ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ա. Ն. ՃԱՆՃԱԳԱՆՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆՂՑԱՆ

Ցույց է տրված, որ ացետոքացախաթթվի էթիլէսթերը ռեակցում է դի-ացետոնային սպիրտի հետ տրիէթիլամինի ներկայությամբ, առաջացնելով

3-ացետիլ, 4,6,6-տրիմեթիլ-5,6-դիհիդրո-2-պիրոն, որը փոխազդեցութիւն մեջ է մտնում ցիանաքացախաթթվի էթիլէսթերի, պարաֆորմալդեհիդի և դիէթիլ-ամինի հիդրոքլորիդի հետ, ինչպես նաև ենթարկվում է միջմոլեկուլյար կրոտոնային կոնդենսացիայի:

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

### LXXXI. THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 3-ACETYL-4,6,6-TRIMETHYL-5,6-DIHYDRO-2-PYRONE

A. A. AVETISSIAN, B. G. KASPARIAN, A. N. JANJAPANIAN  
and M. T. DANGIAN

It has been shown that ethyl acetoacetic ester reacts with diacetone alcohol in the presence triethyl amine yielding 3-acetyl-4,6,6-trimethyl-5,6-dihydro-2-pyrone, which reacts with ethyl cyanoacetic ester, paraformaldehyde and diethyl amine hydrochloride, it undergoes intermolecular croton condensation too.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Б. К. Каспарян, А. Н. Джанджапанян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 35, 168 (1982).
2. R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1954, 816.

*Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 329—333 (1982 г.).*

УДК 541.64 : 547(491+361)

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ДИАЛЛИЛ-5-(2'-ОКСИ-3'-ФЕНОКСИПРОПИЛ)ИЗОЦИАНУРАТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

А. В. АГАСАРЯН, А. О. МАРУКЯН и М. Л. ЕРИЦЯН

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

Поступило 19 II 1979

Исследована радикальная сополимеризация 1,3-диаллил-5-(2'-окси-3'-феноксипропил)изоцианурата с винилацетатом в диметилсульфоксиде и показано влияние природы растворителя и комплекссообразователя на активность мономеров. Рассчитаны константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  указанных мономеров как в присутствии комплекссообразователя, так и без него.

Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

В работе [1] рассмотрено влияние природы растворителя на активность некоторых виниловых мономеров при радикальной гомо- или сополимеризации. Активация мономеров в «хороших» растворителях, по-видимому, в основном происходит путем образования ассоциатов между молекулами мономера (образование димера) или растущего радикала с мономером или мономера с растворителем.

Особенно склонны к ассоциации такие молекулы, которые в своем составе содержат полярные функциональные группы, способные образовывать водородные или другие донорно-акцепторные связи. Активность в реакции полимеризации таких ассоциатов (в основном димеров) выше их активности в мономерной форме [2].

Целью данного исследования является изучение радикальной сополимеризации 1,3-диаллил-5-(2'-окси-3'-феноксипропил)изоцианурата (ДАОФПИЦ) с винилацетатом (ВА) в присутствии персульфата аммония (ПСА) и в некоторых случаях в присутствии комплексообразователя (КО) в растворе диметилсульфоксида (ДМСО).

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

ВА очищен по методу [3],  $n_D^{20}$  1,3958, т. кип. 73,0°. Персульфат аммония использован после очистки и перекристаллизации по методу [4].  $ZnCl_2$ ,  $CoCl_2$  и  $NiCl_2$  использованы марки «х. ч.».

Сополимер осаждали из ДМСО в смеси растворителей (этиловый спирт—вода, 1 : 1). После фильтрации сополимер неоднократно промывали смесью ДХЭ-диэтиловый эфир при соотношении 1 : 0,5 с целью удаления непрореагировавшего ДАОФПИЦ и образовавшегося гомополимера, затем неоднократно обрабатывали этиловым спиртом для удаления гомополимера ВА. После чего сополимер сушили в вакуумном термощкафе при  $10 \pm 5$  тор и 40—45° до постоянного веса. Сополимеризацию проводили в реакторе с обогревательным кожухом, снабженным обратным холодильником и механической мешалкой в атмосфере воздуха при  $75 \pm 0,5^\circ$  в присутствии инициатора—ПСА, а в серии опытов также в присутствии  $ZnCl_2$ ,  $CoCl_2$  и  $NiCl_2$ , соответственно.

Инициаторы вводили в реактор после предварительного нагревания раствора мономеров до постоянной температуры ( $75 \pm 0,5^\circ$ ).

Сополимеризация проводилась в стационарных условиях—превращение мономеров в полимер не превышало 10%.

Структуру полученного сополимера исследовали методом ИК спектроскопии на приборе UR-20. Для снятия спектров применялись сухие пленки сополимеров, полученные на пластинках NaCl из ДМСО. Диапазон измерений 700—4000  $cm^{-1}$ . [ПСА] во всех опытах оставалась постоянной— $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Так как ДАОФПИЦ является бифункциональным соединением (по аллильным группам), сополимеризацию с ВА следует вести до такой глубины (до 10% превращения мономеров), чтобы возможно было пренебречь актом, приводящим к разветвлению полимера за счет оставшихся аллильных групп в растущей цепи, т. е. требуется получить преимущественно линейный полимер.

В ИК спектре ДАОФПИЦ с ВА обнаружены полосы поглощения в областях 763, 935, 1370  $cm^{-1}$ , соответствующих изоциануровому кольцу, аллильным и метильным группам в ВА [5].

Используя данные, представленные в табл. 1, и уравнение Файнемана-Росса для бифункциональных и монофункциональных ненасыщен-

ных соединений [6, 7], возможно рассчитать константы сополимеризации ( $r_1$  и  $r_2$ ) данных мономеров.

$$\frac{1}{F} (f - 1) = \frac{r_1}{2} - 2r_2 \frac{f}{F^2}$$

где  $F$  — мольное отношение мономеров в исходной смеси,  $f$  — мольное отношение мономерных звеньев в сополимере,  $r_1 = \frac{K_{1,1}}{K_{1,2}}$ ;  $r_2 = \frac{K_{2,2}}{K_{2,1}}$ ;  $K_{1,1}$ ;  $K_{2,2}$ ;  $K_{1,2}$ ;  $K_{2,1}$  — элементарные константы присоединения «своего» радикала к «своему» мономеру и «своего» радикала к «чужому» мономеру (перекрестный рост цепи).

$$r_1 = 5,5 \pm 0,1 \quad \text{и} \quad r_2 = 0,15 \pm 0,05$$

Значения  $r_1$  и  $r_2$  нами ранее определялись для данных мономеров в дихлорэтано в присутствии перекиси бензоила, они равнялись  $3,65 \pm 0,1$  и  $0,15 \pm 0,05$ , соответственно. Если сопоставить численные значения  $r_1$  и  $r_2$ , полученные в ДМСО и дихлорэтано при сополимеризации указанных мономеров, то наглядно виден рост активности ДАОФПИЦ в ДМСО, в то время как активность ВА практически не меняется.

Таблица 1

Зависимость соотношения ДАОФПИЦ/ВА в сополимере от их соотношения в исходной смеси

| Мольное соотношение ДАОФПИЦ/ВА в исходной смеси | Время проведения сополимеризации, мин | Выход сополимера, вес. % | Мольное соотношение ДАОФПИЦ/ВА в сополимере |
|---|---------------------------------------|--------------------------|---|
| 0,2   | 22                                    | 10,0                     | 0,63  |
| 0,4   | 24                                    | 9,6                      | 1,21  |
| 0,8   | 20                                    | 8,3                      | 2,64  |
| 1,5   | 20                                    | 9,7                      | 4,15  |
| 2,0   | 21                                    | 8,4                      | 5,57  |

Рост активности мономера ДАОФПИЦ и его радикала в ДМСО, по-видимому, связан с образованием димеров за счет водородных связей между ДАОФПИЦ и ДМСО. В результате система с энергетической и стерической точек зрения переходит в более благоприятное состояние при встрече «своего» радикала со «своим» мономером.

Сумма указанных двух эффектов приводит к увеличению  $K_{1,1}$  (удельная скорость реакции радикала ДАОФПИЦ со своим мономером), что подтверждается экспериментом.

Представляло определенный интерес провести радикальную сополимеризацию данных мономеров в ДМСО в присутствии неорганических солей  $ZnCl_2$ ,  $CoCl_2$  и  $NiCl_2$ .

Следовало оценить влияние комплексообразователей на процесс радикальной сополимеризации ДАОФПИЦ с ВА и показать возможность регулирования состава сополимера в присутствии указанных солей.

Сополимеризацию ДАОФПИЦ с ВА при их различных исходных соотношениях в присутствии  $ZnCl_2$ ,  $CoCl_2$  и  $NiCl_2$  возможно вести длительное время без гелеобразования. Образующиеся сополимеры хорошо растворимы в органических растворителях.

Таблица 2

Условия проведения сополимеризации ДАОФПИЦ с ВА и выходы образующихся сополимеров  
 $[ZnCl_2] = [CoCl_2] = [NiCl_2] = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $[ПСА] = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  
 $[ДАОФПИЦ] = 0,1$ ,  $[ВА] = 1$  моль/л,  $T = 75^\circ$ ,  $\tau = 40$  мин

| Наименование солей | Наличие свободных групп в сополимере, % | Выход сополимера, вес. % |
|--------------------|---|--------------------------|
| —                  | отсутствует                             | 82                       |
| $ZnCl_2$           | 21                                      | 54                       |
| $CoCl_2$           | 20,5                                    | 33                       |
| $NiCl_2$           | 23                                      | 65                       |
| —*                 | 26                                      | 13                       |

\* Сополимеризация в ДХЭ в присутствии ПБ ( $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л).

Как видно из табл. 2, наиболее эффективным регулятором сополимеризации ДАОФПИЦ с ВА является  $NiCl_2$ .

Регулирование процесса сополимеризации мономеров в присутствии солей, по-видимому, связано с увеличением скорости акта передачи цепи за счет комплексообразования центрального иона с двойной связью в аллильной группе, обусловленным облегчением обрыва  $\alpha$ -водорода из  $CH_2$  аллильной группы.

В табл. 3 приведены результаты сополимеризации ДАОФПИЦ с ВА в присутствии  $NiCl_2$ .

Таблица 3

Зависимость соотношения звеньев ДАОФПИЦ/ВА в сополимере от их соотношения в исходной мономерной смеси

| Мольное соотношение ДАОФПИЦ/ВА в исходной смеси | Время проведения сополимеризации, мин | Выход сополимера, вес. % | Мольное соотношение ДАОФПИЦ/ВА в сополимере |
|---|---------------------------------------|--------------------------|---|
| 0,2   | 24                                    | 8,4                      | 0,534                                       |
| 0,4   | 21                                    | 7,2                      | 1,24  |
| 0,6   | 18                                    | 8,3                      | 1,6   |
| 0,8   | 20                                    | 9,6                      | 2,33  |

На основании результатов табл. 3 и вышеприведенного уравнения Файнмана-Росса были определены константы сополимеризации указанных мономеров в присутствии  $NiCl_2$ , равные  $6,3 \pm 0,1$  и  $2,09 \pm 0,01$ , соответственно. Из численных значений констант  $r_1$  и  $r_2$  видно, что в про-

цессе сополимеризации указанных мономеров в присутствии КО в основном активируется ВА, хотя и в меньшей мере влияет и на активность ДАОФПИЦ.

1,3-ԴԻԱԼԻԼ-5-(2'-ՕՔՍԻ-3'-ՖԵՆՕՔՍԻՊՐՈՊԻԼ)ԻՉՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ  
ԵՎ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒՖՕՔՍԻԴՈՒՄ

Ա. Վ. ԱՂԱՍԱՐՅԱՆ, Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ և Հ. Մ. ՄԱՐՈՒԿՅԱՆ

Հետազոտված է 1-3-դիալիլ-5-(2'-օքսի-3'-ֆենօքսիպրոպիլ)իզոցիանուրատի և վինիլացետատի ռադիկալային համապոլիմերումը դիմեթիլսուլֆօքսիդում: Ցույց է տրված լուծիչի բնույթի և կոմպլեքսագոյացուցիչի ( $\text{NiCl}_2$ ) ազդեցությունը մոնոմերների ակտիվության վրա:

Հաշվված են նշված մոնոմերների համապոլիմերման հաստատունները՝  $r_1$  և  $r_2$ -ը՝ ինչպես կոմպլեքսագոյացուցիչի առկայությամբ, այնպես էլ առանց նրան:

COPOLYMERIZATION OF 1,3-DIALLYL-5-(2'-OXY-3'-PHENOXY-  
PROPYL)ISOCYANURATE WITH VINYL ACETATE  
IN DIMETHYLSULPHOXIDE

A. V. AGASSARIAN, M. L. ERITSIAN and A. D. MAROUKIAN

The copolymerization of 1,3-diallyl-5-(2'-oxy-3'-phenoxypropyl)isocyanurate with vinyl acetate in dimethylsulphoxide was investigated. The effect of the solvent nature and of the complex forming agent ( $\text{NiCl}_2$ ) on the activity of the monomers has been shown.

The copolymerization constants  $R_1$  and  $R_2$  of the mentioned monomers have been calculated both in the presence of the complex forming agent and without it.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Бондаренко, А. Ф. Николаев, Н. И. Дубкова, В. П. Качаненков, ВМС, 20А, 2433 (1978).
2. В. А. Даниелян, А. Е. Сардарян, С. Г. Мацоян, Межд. симп. по макромолекулярной химии, Тезисы кратких сообщений, 71 (1978).
3. А. Н. Николаев, К. В. Белгородская, Н. И. Дервакина, ВМС, 11Б, 844 (1962).
4. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, А. М. Кайфаджян, Арм. хим. ж., 21, 365 (1968).
5. Применение спектроскопии в химии, Под ред. Я. М. Варшавского, ИЛ, М., 1959.
6. P. W. Roth, R. F. Church, J. Polymer. Sci., 55, 41 (1961).
7. М. Л. Ерицян, В. В. Золотухин, Г. И. Золотухина, Арм. хим. ж., 29, 784 (1976).

## ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

## XII. СИНТЕЗ НОВЫХ 2-СУЛЬФОНАМИДОПИРИМИДИНОВ

Л. А. ГРИГОРЯН, М. Е. АКОПЯН и М. А. КАЛДРИКЯН

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

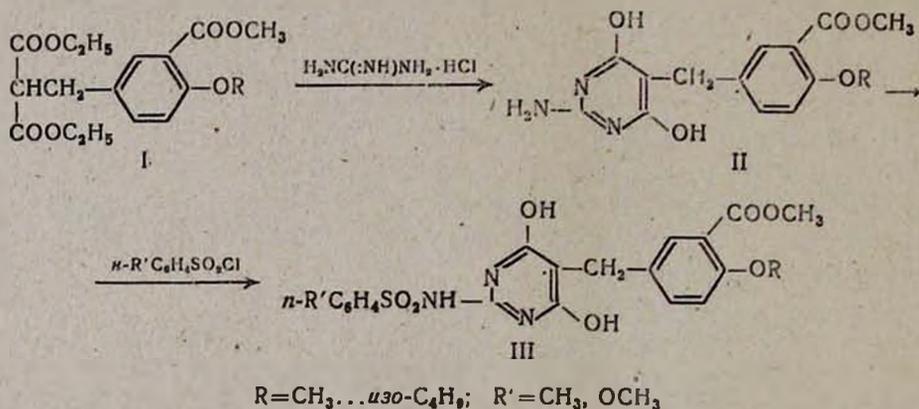
Поступило 26 I 1981

Взаимодействием 3-карбметокси-4-алкоксибензилхлоридов с малоновым эфиром синтезированы 3-карбметокси-4-алкоксибензилмалоновые эфиры, которые циклизацией с гидроклоридом гуанидина переведены в 2-амино-4,6-диоксипиримидины. Введением последних в реакцию с замещенными бензолсульфохлоридами получены соответствующие 2-сульфонамидопиримидины.

Табл. 3, библиограф. ссылок 6.

В ряде работ [1, 2] упоминается о синтезе 2-сульфонамидопиримидинов, аналогов гипогликемического препарата «Редула» [3].

В настоящей работе описан синтез ряда 2-сульфонамидо-4,6-диокси-5-(3-карбметокси-4-алкоксибензил)пиримидинов (III), осуществленный по схеме



Взаимодействием бензилхлоридов с малоновым эфиром получены замещенные малоновые эфиры I [4]. Циклизация последних с гидроклоридом гуанидина в 2-аминопиримидины II проведена в присутствии метилата натрия. Структура II доказана данными ИК и масс-спектрометрии. ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 1383 и 1475 (деформ. колеб.  $\text{OC}_2\text{H}_5$  и  $\text{CH}_2$ ), 1720 (сложноэфирн. карбонил), 3380—3410 (валентные колебания  $\text{NH}_2$  и  $\text{OH}$ ).

В масс-спектре II наряду с молекулярными пиками найдены ионы с  $m/e$  219, 205, 140, 179 (II,  $R = \text{CH}_3$ ), наличие которых объясняется распадом пиримидинового ядра по  $\text{N}_3-\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5-\text{C}_6$  и разрывом бензильного радикала [5].

2-Аминопиримидины обладают рядом интересных биологических свойств [6], а также служат исходными веществами для синтеза сульфонамидов. 2-Сульфонамидопиримидины III получены взаимодействием II с замещенными бензолсульфонилхлоридами в пиридине. В ИК спектре III, помимо ряда характерных полос поглощения, обнаружены валентные колебания  $SO_2$  группы, проявляющиеся при  $\nu_s = 1155$  и  $\nu_{as} = 1375$   $cm^{-1}$ . ПМР спектр III ( $R=C_2H_5$ ,  $R'=CH_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1,35 т ( $OCH_2CH_3$ ), 2,2 с ( $CH_3$  толильн.), 3,75—4,35 ( $OCH_3$ ,  $OCH_2$ ,  $CH_2$ ), 8,2 и 7,25 (дизамещ. бензольное кольцо), 7,0; 7,7; 8,4 (тризамещ. бензольное кольцо), 9,1—9,85 (ОН и NH).

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в виде суспензии в вазелиновом масле, ПМР спектры—на приборе «Вариан Т-60» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применен ТМС. Растворитель—пиридин  $D_5$ . Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 30 эВ и температуре на 40—50° ниже температур плавления.

*Диэтиловые эфиры 3-карбметокси-4-алкоксибензилмалоновых эфиров (I).* К метилату натрия, приготовленному из 4,14 г (0,18 г-ат) натрия и 150 мл безводного метанола, прибавляют 57,6 г (0,36 моля) малонового эфира, 0,2 моля 3-карбметокси-4-алкоксибензилхлорида и смесь кипятят 10—12 ч. Отгоняют спирт, прибавляют 100 мл воды, экстрагируют эфиром и высушивают. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица 1

Диэтиловые эфиры 3-карбметокси-4-алкоксибензилмалоновых эфиров (I)

| R             | Выход, % | Т. кип., °С/3 мм | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | Найдено, % |      | Вычислено, % |      |
|---------------|----------|------------------|------------|------------|------------|------|--------------|------|
|               |          |                  |            |            | С          | Н    | С            | Н    |
| $CH_3$        | 61       | 212—214*         | —          | —          | 60,02      | 6,85 | 60,34        | 6,55 |
| $C_2H_5$      | 63       | 230—232          | 1,2006     | 1,5105     | 61,09      | 6,55 | 61,35        | 6,86 |
| $C_3H_7$      | 61       | 210—202          | 1,1796     | 1,5093     | 62,52      | 7,13 | 62,28        | 7,15 |
| $C_4H_9$      | 65       | 208—210          | 1,1454     | 1,5042     | 62,93      | 7,35 | 63,14        | 7,41 |
| изо- $C_4H_9$ | 60       | 203—205          | 1,1458     | 1,5015     | 63,15      | 7,15 | 63,14        | 7,41 |

\* Т. пл. 55—56°.

*2-Амино-4,6-диоксипиридин-5-(3-карбметокси-4-алкоксибензил)пиримидины (II).* Смесь метилата натрия (2,3 г (0,09 г-ат) натрия и 60 мл безводного метанола), 0,03 моля I и 2,5 г (0,03 моля) гидрохлорида гуанидина при перемешивании кипятят 10 ч. Отгоняют метанол, прибавляют 100 мл воды, экстрагируют эфиром и водный слой подкисляют уксусной кислотой. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси вода-уксусная кислота (1:1) (табл. 2).

2-Сульфонамидопиримидины III. К 0,003 моля 2-аминопиримидина II в 3 мл сухого пиридина, предварительно охлажденного до  $-1 \div -2^\circ$ , постепенно прибавляют 0,003 моля соответствующего сульфонилхлорида и смесь оставляют при комнатной температуре 12—14 ч. Прибавляют 50 мл холодной воды и образовавшийся осадок отфильтровывают. Перекристаллизацию проводят из спирта (табл. 3).

Таблица 2

2-Амино-4,6-днокси-5-замещенные пиримидины (II)

| R                                 | Выход, % | Т. пл.,<br>°C | Найдено, % |      |       | Вычислено, % |      |       |
|-----------------------------------|----------|---------------|------------|------|-------|--------------|------|-------|
|                                   |          |               | C          | H    | N     | C            | H    | N     |
| CH <sub>3</sub>                   | 94       | 281—283       | 54,80      | 5,21 | 13,68 | 55,07        | 4,95 | 13,76 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | 96       | 268—270       | 56,02      | 5,52 | 12,84 | 56,42        | 5,36 | 13,16 |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     | 95       | 242—244       | 57,81      | 5,60 | 12,43 | 57,64        | 5,74 | 12,66 |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     | 97       | 255—257       | 58,71      | 6,10 | 12,47 | 58,77        | 6,09 | 12,09 |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 90       | 250—252       | 59,05      | 6,30 | 12,39 | 58,77        | 6,09 | 12,09 |

Таблица 3

2-Сульфонамидопиримидины III

| R                                 | R'               | Выход, % | Т. пл.,<br>°C | Найдено, % |      | Вычислено, % |      |
|-----------------------------------|------------------|----------|---------------|------------|------|--------------|------|
|                                   |                  |          |               | N          | S    | N            | S    |
| CH <sub>3</sub>                   | CH <sub>3</sub>  | 42       | 208—210       | 9,41       | 6,89 | 9,14         | 6,97 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | .                | 58       | 198—200       | 9,02       | 6,48 | 8,87         | 6,77 |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     | .                | 68       | 166—168       | 8,04       | 6,72 | 8,37         | 6,39 |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | .                | 62       | 184—186       | 8,72       | 6,69 | 8,37         | 6,39 |
| CH <sub>3</sub>                   | OCH <sub>3</sub> | 40       | 179—181       | 9,44       | 6,34 | 9,14         | 6,74 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | .                | 45       | 172—174       | 8,84       | 6,28 | 8,58         | 6,55 |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     | .                | 56       | 193—195       | 8,57       | 6,10 | 8,34         | 6,37 |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     | .                | 68       | 188—190       | 8,08       | 5,82 | 8,11         | 6,19 |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | .                | 66       | 155—157       | 8,33       | 6,01 | 8,11         | 6,19 |

ԱՐԻՍՈՒՆԱԹՔՎԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XII. ՆՈՐ 2-ՍՈՒՆԱՄԻՆՈԳԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Ե. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Մ. Հ. ԿԱԿՐԻԿՅԱՆ

3-Կարբամեթոքսի-4-ալկոքսիբենզիլմալոնաթթվի էսթերների և գուանիդինի ցիկլացմամբ սինթեզված են 2-ամինա-4,6-դիօքսիպիրիմիդիններ, որոնք համապատասխան սուլֆոքլորիդների ազդեցությամբ փոխարկված են 2-սուլֆամիդածանցյալների:

# ARYLSULPHONIC ACID DERIVATIVES

L. A. GRIGORIAN, M. E. AKOPIAN and M. A. KALDRIKIAN

2-Sulphamidopyrimidines have been prepared by the interaction of 2-amino-4,6-dioxypyrimidines and the corresponding benzosulphochlorides in a pyridine solution. 2-Aminoderivatives have been obtained by the condensation of guanidine with diethyl 3-carbmetoxy-4-alkoxybensylmalonates.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Hildman, R. Schulmann, *Arzn.-Forsch.*, 16, 568 (1966). Бельг. пат., 609270 (1962); [С. А., 53Р, 536 (1963)]. Южно-Афр. пат., 6806929 (1967); [С. А., 72Р 12760 (1970)]; Пат. ФРГ, 1445028 (1970); [С. А., 73Р, 392в (1970)].
2. Л. А. Григорян, М. А. Калдрикян, А. А. Ароян, *Арм. хим. ж.*, 28, 703, 824 (1975).
3. Сб. тр. ВНИХФИ, вып. 2, М., 1971, стр. 120.
4. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Р. Г. Мелик-Оганджян, *Арм. хим. ж.*, 20, 61 (1967).
5. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджян, А. А. Ароян, *Арм. хим. ж.*, 28, 198 (1975).
6. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Л. А. Григорян, *Арм. хим. ж.*, 24, 721 (1971); А. А. Кропачева, Н. В. Сазонов, *ЖОХ*, 32, 3796 (1962).

*Армянский химический журнал*, т. 35, № 5, стр. 337—338 (1982 г.)

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.314.2:546.562

### О ПОРЯДКЕ РЕАКЦИИ ПО АЦЕТИЛЕНУ ПРИ ЕГО ДИМЕРИЗАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ И ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ

А. С. ТАРХАНЫН, Л. А. ГАСПАРЯН, Т. К. МАНУКЯН,  
М. Г. ГАЛОЯН и Л. О. КОЧАРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 19 II 1981

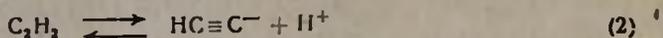
Рядом авторов показано [1—6], что в катализаторе Ньюленда наблюдаемая скорость димеризации ацетиленов первого порядка по ацетилену. В представленной Ньюлендом схеме



где  $C_2H_2^*$ —активированная одновалентной медью форма ацетиленов, скорость образования винилацетиленов зависит только от концентрации этой формы ацетиленов [1, 2]. Такая закономерность может быть при концентрации  $C_2H_2^*$  по крайней мере, на 2—3 порядка меньше концентрации свободного ацетиленов (около 0,01 моля в исследуемых условиях).

Общая растворимость ацетиленов в растворе не зависит от концентрации  $H^+$ -ионов [5, 7, 8], в то время как скорость образования винилацетиленов проходит через максимум при рН раствора 0,25 и быстро умень-

шается, достигая нуля при 6—8% HCl [9]. В слабокислой среде каталитического раствора этот факт был объяснен [9] вероятной активацией путем ионизации ацетиленового водорода [3, 10] как связанного с Cu [1], так и растворенного ацетилена.



Этому должны способствовать негидратированные или слабогидратированные анионы  $\text{CuCl}_2^-$ , могущие быть акцепторами протонов, концентрация которых в растворе в 500—1000 раз больше, чем растворенного ацетилена [5, 8, 11].

С повышением концентрации  $\text{H}^+$ -ионов в каталитическом растворе, вероятно, уменьшается концентрация активированного ацетилена и, особенно, ацетиленового карбаниона [2], приводя к резкому уменьшению наблюдаемой скорости образования винилацетилена. Поэтому в растворах с повышенным содержанием  $\text{H}^+$ -ионов следует ожидать увеличения порядка реакции димеризации по ацетилену от первого ко второму, необходимому по закону действующих масс, что подтверждается повышением порядка реакции от 1 до 1,8 [12] при увеличении концентрации HCl до 4%. Это подтверждается и в случае димеризации винилацетилена [13].

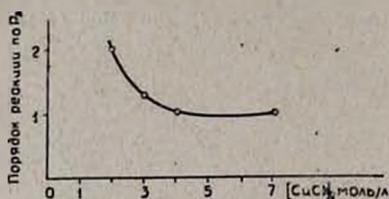


Рис. Изменение порядка реакции димеризации ацетилена по его парциальному давлению в зависимости от концентрации хлористой меди в молярном растворе хлористого аммония.

Далее следовало ожидать увеличения порядка реакции по ацетилену от 1 до 2 и в случае низких концентраций CuCl (при оптимальной для димеризации концентрации  $\text{H}^+$ -ионов), когда уменьшается диссоциация и растворенного ацетилена по схеме (2). Это экспериментально подтверждено в настоящей работе.

Из рисунка видно, что при уменьшении концентрации CuCl от 4 до 2 моль порядок реакции по ацетилену повышается от 1 до 2.

Исследование скорости димеризации ацетилена в винилацетилен проводили в проточной системе [6]. Скорость пропускания ацетилена 300 л/л катализатора в час при пенном режиме контакта ацетилена с катализатором и 80°. Парциальное давление ацетилена изменяли от 400 до 200 мм рт ст путем разбавления гелием. Реакционные газы анализировались хроматографом «ЛХМ-7А».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Nieuwland, W. S. Calcot, F. B. Downing, A. S. Carter, J. Am. Chem. Soc. 53, 4197 (1931).
2. Ю. Ньюланд, Р. Фогт, Химия ацетилена, ИЛ, М., 1947, стр. 251.
3. А. Л. Клебанский, И. М. Долгопольский, Л. Г. Цюрих, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 189 (1935).

4. Schmitz, Schumacher, Z. Elektrochem., 45, 503 (1939).
5. А. С. Тарханян, Канд. дисс., ЛГУ, Л., 1953.
6. А. С. Тарханян, М. В. Варданян, Арм. хим. ж., 33, 139 (1979).
7. R. Vestin, C. Löfman, Acta Chem. Scand., 7, 398 (1953).
8. А. С. Тарханян, Доклады IV Всесоюз. конф. по химии ацетилену, Алма-Ата, 1972, 3, стр. 376.
9. А. С. Тарханян, Химия ацетилену, Тр. III Всесоюз. конф., Изд. «Наука», М., 1972, стр. 259.
10. Тр. ВНИИСК, вып. 1, Госхимиздат, М.—Л., 1948, стр. 72.
11. А. С. Тарханян, Арм. хим. ж., 21, 825 (1968).
12. О. Н. Темкин, Г. Ф. Тихонов, Р. М. Флид, Ю. Р. Галеев, Кин. и кат., 8, 1236 (1967).
13. Н. Г. Карапетян, А. Н. Любимова, А. С. Тарханян, Л. Н. Сафарян, XV Международн. конф. по координационной химии (тезисы докладов), М., 2, 612 (1973).

Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 339—340 (1982 г.)

УДК 547.491.8.07(088.8)

## СИНТЕЗ БЕНЗИМИДАЗОЛИЛ-*симм*-ТРИАЗИНОВ

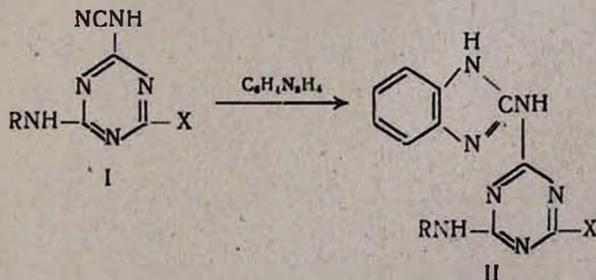
В. В. ДОВЛЯТЯН, Л. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянский сельскохозяйственный институт

Поступило 25 III 1981

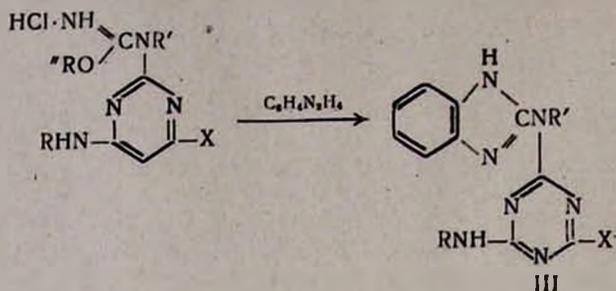
Производные бензимидазола, как известно, обладают высокой пестицидной активностью. В этом отношении особый интерес представляют фунгицидные препараты на основе метилового эфира 2-бензимидазолилкарбаминовой кислоты (препарат БМК—N-[1-бутилкарбамидобензимидазолил-2]-O-метилкарбамат, препарат беномил или бенлат), которые отличаются своей активностью системного действия [1, 2].

Один из основных способов получения бензимидазола основан на взаимодействии фенилендиамина с производными цианамидов [3], что указывает на возможность получения потенциально физиологически активных бензимидазолил-*симм*-триазинов II путем взаимодействия ранее описанных цианамидо-*симм*-триазинов I со свободным фенилендиаминном. Было показано, что цианамидо-*симм*-триазины I со свободным фенилендиаминном намеченных продуктов не образуют. Они гладко получают в водной среде или в бутаноле под действием солянокислого фенилендиамина.



В противоположность этому N-алкилцианамидо-*симм*-триазины с фенилендиаминном и солянокислой солью не реагируют. Поэтому нам

пришлось получить соединения III через ранее описанные гидрохлориды N-замещенных триазилил-О-алкилизомочевин продолжительным нагреванием с фенилендиамином в среде хлороформа.



### Экспериментальная часть

ТСХ проводилась на окиси алюминия II степени активности, элюент — ацетон-гексан (1 : 2), проявитель 2%  $\text{AgNO}_3 + 0,4\%$  бромфеноловый синий в УФ системе. ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR 10.

*2-N-Бензимидазол-4,6-бис-замещенные-симм-триазины (II).* а) Смесь 0,01 моля 2-цианамино-4,6-замещенного-симм-триазина, 0,012 моля дигидрохлорида фенилендиамина в 10—12 мл бутанола нагревают на масляной бане 6—8 ч при 130—140°, отфильтровывают, промывают ацетоном, затем обрабатывают водой и гидроокисью аммония и снова отфильтровывают (табл. 1).

б) Смесь 0,01 моля 2-цианамино-4,6-замещенного-симм-триазина, 0,012 моля фенилендиамина, 0,01 моля 36,5% соляной кислоты в 10 мл воды нагревают на водяной бане 3—4 ч, отфильтровывают и промывают водой (табл.). ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 3220, 3400 (NH). 1590, 1625 (C=C, C=N).

*2-N-Алкил-N-бензимидазол-4,6-бис-алкиламино(или 4-метокси(метилтио)-6-алкиламино)-симм-триазины (III).* 0,01 моля гидрохлорида 2-N-алкил-4,6-бис-алкиламино(или 4-метокси(метилтио)-6-алкиламино)-симм-триазилил-2-О-метилизомочевины) нагревают с 0,01 моля фенилендиамина в среде хлороформа в течение 10—12 ч. Затем отгоняют растворитель и обрабатывают раствором аммиака, выпавшие кристаллы отфильтровывают (табл. 2). ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 3250, 3360, 3460 (NH) 1560, 1600 (C=C, C=N).

Таблица 1

2-N-Бензимидазол-4,6-замещенные-симм-триазины (II)

| R   | X   | Т. пл.,<br>°C | R <sub>f</sub> | Выход, % | N, %    |           |
|---|---|---------------|----------------|----------|---------|-----------|
|   |   |               |                |          | найдено | вычислено |
| <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | <i>изо</i> -NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 254—256       | 0,60           | 55       | 34,71   | 34,75     |
| <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | SCH <sub>3</sub>                            | 256—258       | 0,68           | 60       | 30,80   | 31,10     |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>           | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>            | —             | 0,65           | 85       | 37,86   | 38,20     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | 266—268       | 0,62           | 54       | 38,16   | 38,51     |

2-N-Алкил-N-бензимидазол-4,6-замещенные-с.и.м.-триазины (III)

| R'                            | R   | X   | Выход, % | Т. пл., °С | R <sub>f</sub> | N, %    |           |
|-------------------------------|---|---|----------|------------|----------------|---------|-----------|
|                               |   |   |          |            |                | найдено | вычислено |
| CH <sub>3</sub>               | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | <i>изо</i> -NHС <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 75       | 150—151    | 0,48           | 34,09   | 33,90     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | <i>изо</i> -NHС <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 70       | 128—130    | 0,41           | 33,00   | 32,86     |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>             | 85       | 147—149    | 0,38           | 37,30   | 37,08     |
| CH <sub>3</sub>               | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub>                            | 82       | 182—183    | 0,45           | 31,20   | 31,40     |
| CH <sub>3</sub>               | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | SCH <sub>3</sub>                            | 75       | 154—156    | 0,50           | 30,24   | 29,86     |

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Мельников, Химия и технология пестицидов, Изд. «Химия», М., 1974, стр. 637.
2. Пат. США 3141213 (1971), РЖХ, '1711 690 (1971).
3. А. А. Атакузиев, Ч. Ш. Кадиров, С. А. Хасанов, ДАН Уз. ССР, 1973, № 1, 33, РЖХ, 13ж, 293 (1973).

Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 341—343 (1982 г.).

УДК 547.752

ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ ПИРИДИНИЕВЫЕ СОЛИ  
ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛА

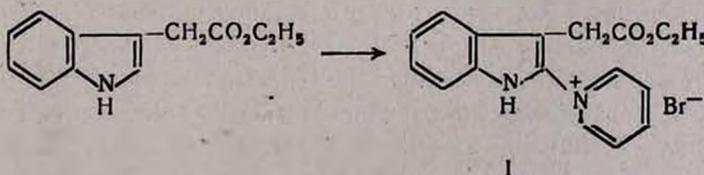
З. В. ЕСАЯН, А. А. ЧАЧОЯН и Г. Л. ПАПАЯН

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

Поступило 26 I 1981

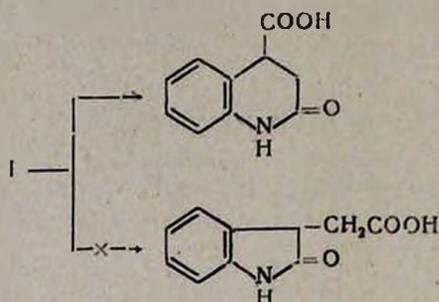
Амиды индолил-3-уксусной кислоты, обладающие биологической активностью, находят применение в синтезах производных триптамина [1].

Наряду с производными триптамина—аминоэтил-индола—представляло интерес иметь также аминоэтилпроизводные с оксоиндольным ядром с целью получения сравнительных биологических данных для обеих групп соединений. Необходимую для синтеза оксоиндолил-3-уксусную кислоту было намечено получить из индолил-3-уксусной кислоты. Для этого эфир индолил-3-уксусной кислоты был обработан бромсукцинимидом в присутствии пиридина, что привело к образованию соли пиридина во втором положении индольного ядра (I).

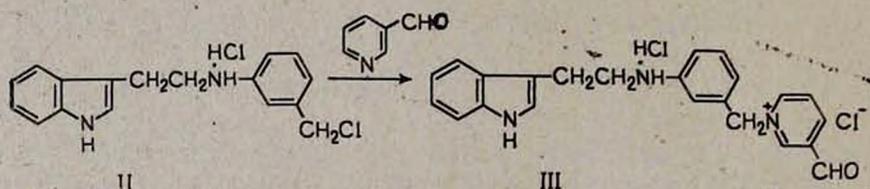


Следует отметить, что при работе с метиловым эфиром индолил-3-уксусной кислоты четвертичную соль не выделяли в кристаллическом виде [2]. Аналогичная соль этилового эфира является кристаллическим веществом.

Для образования оксоиндолных кислот четвертичную соль подвергают кислотному гидролизу, что, в частности, показано на примерах солей индолилпропионовой и индолилмасляной кислот [2]. Однако гидролиз соли индолил-3-уксусной кислоты приводит к известной 2-оксо-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-карбоновой кислоте.



К четвертичным пиридиновым солям относится также продукт конденсации *m*-хлорметилфенилтриптамина (полученный, в свою очередь, сплавлением индолил-3-уксусной кислоты с *m*-аминобензойной кислотой, восстановлением полученного амида АГЛ и переводением оксиметильной группы в хлорметильную действием хлористого тионила) с пиридин-3-альдегидом, выделенный в виде смешанной двойной соли.



Изучение противоопухолевой активности этих солей в дозе 1/6 от ЛД<sub>50</sub> (I ЛД<sub>50</sub> = 162,5, II — 225 мг/кг) показало, что они проявляют умеренную противоопухолевую активность на саркоме 180 (51 и 44%, соответственно). В отношении асцитной карциномы Эрлиха и саркомы 45 соединения оказались неактивными.

### Экспериментальная часть

*N*-(3-Карбэтоксиметилиндолил-2)пиридиный бромид (I). К перемешиваемой смеси 5,075 г (0,025 моля) этилового эфира индолил-3-уксусной кислоты, 5,925 г (0,075 моля) пиридина и 80 мл сухого диоксана при 12—15° добавляют в течение 5 мин 4,43 г свежеприготовленного *N*-бромсукцинимида. Смесь перемешивают еще 2 ч и оставляют на ночь в холодильнике. Выпавший осадок отфильтровывают, дважды промывают абс. эфиром для удаления исходных продуктов и перекристаллизовывают

из смеси абс. спирт-сухой эфир Выход 5,38 г (59,6%), т. пл. 181—182°,  $R_f$  0,8 (ТСХ: силуфол; метанол: уксусная кислота: вода, 5 : 4 : 1). Найдено %: С 56,78; Н 4,72; N 8,09;  $\bar{V}_g$  21,62.  $C_{17}H_{17}N_2O$ . Вычислено %: С 56,50; Н 4,47; N 7,75;  $\bar{V}_g$  22,16.

*Гидрохлорид [3-(индолил-3-этиламино)бензил]-3-формилпиридиний хлорида (III)*. 1 г гидрохлорида N-м-хлорметилфенилтриптамина (II) растворяют в 30 мл абс. спирта, добавляют 0,7 г пиридин-3-альдегида и оставляют при комнатной температуре на 5 дней. Затем отфильтровывают и по каплям прибавляют к сухому эфиру. Выделившиеся желтые кристаллы отфильтровывают. Перекристаллизовывают из смеси абс. спирт-сухой эфир. Выход 1,1 г (82,7%), т. пл. 290—292°,  $R_f$  0,4 (ТСХ: силуфол; метанол: уксусная кислота: вода, 4 : 4 : 1). Найдено %: С 64,37; Н 6,78; N 11,06;  $Cl^-$  16,78.  $C_{23}H_{23}N_3Cl_2O$ . Вычислено %: С 64,48; Н 6,29; N 10,65;  $Cl^-$  16,55. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3200—3400 (NH).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. В. Есаян, Г. Л. Папаян, Ж. С. Застухова, С. Г. Чшмаритян, Арм. хим. ж., 34, 884 (1981).
2. Т. Kobayashi, N. Inokachi, Tetrah., 20, 2055 (1964).