

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Ր Ա Վ Դ Ը Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Ք Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Ն. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մատենիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,  
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,  
Ա. Ա. Տեր-Ղանիբյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. С. Бадалян (зам. глав. редактора),  
С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджиян (зам. глав. редактора),  
М. Г. Манвелян, А. А. Мантян, Э. А. Маргарян, Г. Т. Мартиросян,  
А. А. Матнишян, В. М. Тараян,  
С. А. Тер-Даншелян (ответ. секретарь)

**ԸՅգեանաւոր և Ֆիզիկական Բիւիթա**

Հակոբյան Ռ. Մ., Բնյիբյան Ն. Մ., Կայֆաշյան Ա. Մ. — <i>Ջրային լուծուելթում աղբիլային պոլիմերման նոր հարուցիչ</i> . . . . .	130
Կուրտիկյան Տ. Ս. — <i>Կարալուի գալորչիներէ և տուուլի ցածրջիբմաստիճանային փոխազդեցության ուսումնասիրությունը ի՞նչ աղեկարալ եզանակով</i> . . . . .	142

**Անօրգանական Բիւիթա**

Գյուլզաղյան Ա. Ա., Հայկազյան Ա. Մ., Գրիգորյան Ա. Շ., Դավրյան Ի. Ա. — <i>Նասոց-ված պալագիումական կատալիզատորներէ համար որպէս կրիչ Հայկական ՍՍՀ նոյնմբբյանի հանքավայրի ցեոլիտներէ օգտագործման հնարավորության ուսումնասիրությունը</i> . . . . .	146
--	-----

**Օրգանական Բիւիթա**

Բաբայան Ա. Թ., Գեկչյան Գ. Գ. — <i>Օրգանական էլեմենտ-Ի Թթուների ալկիլման ռեակցիայի կատալիզը չորրորդային ամոնիումային աղերով</i> . . . . .	150
Չոբանյան Ժ. Ա., Որսկանյան Ա. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — <i>Չհաղեցած միացություններէ ռեակցիաներ: CIX. Ջուգորդված և կուսուլայցված բազմակի կապերով չհաղեցած միացությունների սինթեզը</i> . . . . .	167
Հովհաննիսյան Դ. Ն., Տեր-Հովհաննիսյան Ա. Ժ., Կարապետյան Տ. Գ., Պողոսյան Գ. Մ. — <i>2- և 4-վինիլբենզոյական Թթուների ամինոամիդները և նրանց հիդրօրթիզները</i> . . . . .	173
Գրիգորյան Լ. Ա., Կարյրիկյան Մ. Հ., Պարոնիկյան Դ. Մ., Հակոբյան Լ. Գ. — <i>Արիւուլֆոնաթթուների ածանցյալներ: XIII. մոնո- և բիս-քլորէթիլսուլֆոնամիդների սինթեզը և կենսաբանական ակտիվությունը</i> . . . . .	177
Աղաջանյան Յ. Ե., Միսոսյան Հ. Դ., Շահկազարյան Ռ. Ժ. — <i>Պոլիէզրիկ միացությունների սինթեզը և փոխազդումները: VI. Ուրուտրուպինի հետ Թթուների քլորանիդրիզների փոխազդեցության արգասիքների մասին</i> . . . . .	181

**Կտրեց Խաղորդումներ**

Սողումանյան Բ. Մ., Պողոսյան Ժ. Ա., Բիշոյան Վ. Ս. — <i>Մեթիլմեթակրիլատի ֆոտոպոլիմերման կինետիկան ամինասպիրտների ներկայութեամբ</i> . . . . .	185
Ավետիսյան Ա. Ա., Ավետիսյան Տ. Վ., Գանդյան Մ. Տ. — <i>Նոր Թիուլակտոնների և Թիուլակտամների սինթեզը</i> . . . . .	187
Կուտոյան Ռ. Հ., Մարկոսյան Ա. Ի., Սեխյան Գ. Մ., Վարդանյան Ա. Հ. — <i>Արիլ-(ալկիլ)տեթրապիլոպիրանիլիկտոնների սինթեզի մեթոդ</i> . . . . .	190

**Քննարկման Կտրուպ**

Վարդանյան Ռ. Ս. — <i>Կառուցվածքի և ակտիվության միջև կապը Թմրեցուցիչ ցավազրկողների շարքում</i> . . . . .	192
---	-----

**Նամակներ Խմբագրութեանը**

Միքայելյան Գ. Ս., Շյաքոզի Ա. Ա., Սմիտ Վ. — <i>Ցիկլիկ կառուցվածքով գուլգորչված ենիններէ սեկեպիկ պոլիացումը</i> . . . . .	194
Գասպարյան Գ. Մ., Հովակիմյան Մ. Մ., Իննիկյան Մ. Հ. — <i>Տրիբուտիլֆոսֆինի և իզոպրոպիլենիլացետիլենի փոխազդեցության մասին</i> . . . . .	195

**ԳՄՏԻՀԻ-Ում դեպոնացված Խոզվածների Ռեֆերատներ**

Նրիցյան Մ. Լ., Գաբրիելյան Ա. Մ., Նրիցյան Ն. Պ. — <i>Ցիանուրաթթվի ռեակցիայի ուսումնասիրությունը ֆորմալդեհիդի և ամինների հետ</i> . . . . .	197
Ոսկանյան Է. Ս., Մելքոնյան Ն. Բ., Գասպարյան Ա. Մ. — <i>Պոլիմերների քիմիական փոխազդումներ: V. Մի քանի ֆակտորների ազդեցության ուսումնասիրությունը բրոմացված պոլիքլորոպրենային կառուցիկ մասայի վրա</i> . . . . .	198

**Խ Բ Օ Յ Ի Կ Կ**

<b>Հ. Տ. Ծառայան</b> . . . . .	200
--------------------------------	-----

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

- Акопян Р. М., Бейлерян Н. М., Кайфаджян А. М.* — Новый инициатор полимеризации акриламида в водных растворах . . . . . 139
- Куртиян Т. С.* — Исследование низкотемпературного взаимодействия паров кобальта с тодуолом методом ИК спектроскопии . . . . . 142

## Неорганическая химия

- Гюльзаян А. А., Айказян А. М., Григорян А. Ш., Даятян И. А.* — Исследование возможности использования природных цеолитов Ноемберянского месторождения Арм.ССР в качестве носителей для нанесенных палладиевых катализаторов . . . . . 146

## Органическая химия

- Бабаян А. Т., Гекчян Г. Г.* — Катализ четвертичными аммониевыми солями реакции алкилирования органических элемент-Н кислот . . . . . 150
- Чобанян Ж. А., Ворсканян С. А., Баданян Ш. О.* — Реакции непредельных соединений. С1Х. Синтез непредельных соединений с сопряженными и кумулированными кратными связями . . . . . 167
- Оганесян Д. Н., Тер-Оганесян А. Ж., Карапетян Т. Г., Погосян Г. М.* — Аммоноамиды 2- и 4-винилбензойных кислот и их гидрохлориды . . . . . 173
- Григорян Л. А., Калдрикия М. А., Пароникян Г. М., Акопян Л. Г.* — Производные арилсульфоновых кислот. XIII. Синтез и биологическая активность моно- и бис-β-хлорэтилсульфоамидов . . . . . 177
- Агаджанян Ц. Е., Минасян Г. Г., Шахназарян Р. Ж.* — Синтез и превращения полиэдрических соединений. VI. О продуктах взаимодействия хлорангидридов кислот с уротропином . . . . . 181

## Краткие сообщения

- Согомонян Б. М., Погосян Ж. А., Кишоян В. С.* — Кинетика фотополимеризации метилметакрилата в присутствии некоторых аминоспиртов . . . . . 185
- Аветисян А. А., Аветисян Т. В., Дангян М. Т.* — Синтез новых тиолактонов и тиолактамов . . . . . 187
- Куроян Р. А., Маркосян А. И., Сихчян Г. М., Вартамян С. А.* — Синтез арил(алкил)тетрагидротиапирзинилкетонев . . . . . 190

## В порядке дискуссии

- Вартамян Р. С.* — Корреляция структуры с активностью в ряду наркотических анальгетиков . . . . . 192

## Письма в редакцию

- Микаелян Г. С., Шёголев А. А., Смит В. А.* — Селективное ацилирование по двойной связи сопряженных енинов циклического строения . . . . . 194
- Гаспарян Г. Ц., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г.* — О взаимодействии трибутилфосфина с изопропенилacetиленом . . . . . 195

## Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

- Ерицян М. Л., Габриелян С. М., Ерицян Н. П.* — Исследование реакции циануровой кислоты с формальдегидом и аминами . . . . . 197
- Восканян Э. С., Мелконян Н. К., Гаспарян С. М.* — Химические превращения полимеров. V. Исследование влияния некоторых факторов на молекулярную массу бромированного полихлоропренового каучука . . . . . 198

## Х р о н и к а

- Г. Т. Есяян** . . . . . 200

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

- Akopian R. M., Beylerian N. M., Kayfajian A. M.*—A New Initiator for Acrylamide Polymerization in Aqueous Solutions . . . . . 139
- Kurtikyan T. S.*—Low-Temperature IR Spectral Investigations of the Interaction of Cobalt Vapours with Toluene . . . . . 142

## Inorganic Chemistry

- Gyulzadian A. A., Aykazian A. M., Grigorian A. Sh., Davtian I. A.*—The Possibility of Using the Noemberian Ore Deposit Zeolites as Carriers for Palladium Catalysts . . . . . 146

## Organic Chemistry

- Babayan A. T., Gekchian G. G.*—The Catalysts of Organic Element—H-acids Alkilation Reactions by Quaternary Ammonium Salts . . . . . 150
- Chobanian J. A., Vorskanyan S. A., Badanian Sh. O.*—Reactions of Unsaturated Compounds. CIX. Synthesis of Unsaturated Compounds with Conjugated and Cumulated Multiple Bonds . . . . . 167
- Ovannisian D. N., Ter-Ovannisian A. Zh., Karapetian T. G., Pogosian G. M.*—Aminoamides of 2- and 4-vinylbenzoic Acids and Their Hydrochlorides . . . . . 173
- Grigorian L. A., Kaldrikian M. A., Paronikyan G. M., Akopian L. G.*—Arylsulphonic Acid Derivatives. XIII. Synthesis and Biological Activity of mono and bis- $\beta$ -Chloroethylsulphonamides . . . . . 177
- Agajanian Ts. Ye., Minasian G. G., Shahnazarian R. Zh.*—Synthesis and Transformations of Polyhedral Compounds. VI. On the Products of Interaction of Acid Chlorides with Urotropine . . . . . 181

## Short Communications

- Sogomonyan B. M., Pogosian J. A., Kishoyan V. S.*—The Kinetics of Methylmethacrylate Photopolymerization in the Presence of Aminoalcohols . . . . . 185
- Avetissian A. A., Avetissian T. V., Dangian M. T.*—Synthesis of New Thiolactones and Thiolactams . . . . . 187
- Kuroyan R. A., Markosian A. I., Senekhchian G. M., Vartanian S. A.*—A Method for the Synthesis of Aryl(alkyl)tetrahydrothiopyranyl Ketones . . . . . 190

## As a matter for discussion

- Vartanian R. S.*—Correlation between Structure and Activity in the Series of Narcotic Analgetics . . . . . 192

## Letters to the Editor

- Mikaellian G. S., Schogolev A. A., Smit V. A.*—The Selective Acylation Across the Double Bond of Conjugated Enynes with a Cyclic Structure . . . . . 194
- Gasparian G. Ts., Ovaktmian M. Zh., Infikyan M. G.*—About Interaction of Tributylphosphine with Isopropionylacetylene . . . . . 195

## Annotations of Papers Deposited at the AUISTI (All-Union Institute of Scientific and Technical Information)

- Yerltsian M. L., Gabriellian S. M., Yerltsian N. P.*—Investigation of the Reactions of Cyanuric Acid with Formaldehyde and Amines . . . . . 197
- Voskanyan E. S., Melkonian N. K., Gasparian S. M.*—Chemical Transformations of Polymers. V. The Influence of Certain Factors on the Molecular Weight of Brominated Polychloroprene Rubber . . . . . 198

## Chronicle

## ՀՐԱՆՏ ՏԻԳՐԱՆԻ ԵՍԱՑԱՆ

Հայաստանի քիմիական հասարակայնությունը ծանր կորուստ կրեց Կյանքից հեռացավ Գիտությունների Ակադեմիայի Օրգանական քիմիայի ինստիտուտի հնագույն աշխատակից, նույն ինստիտուտի լաբորատորիայի վարիչ ՀՐԱՆՏ ՏԻԳՐԱՆԻ ԵՍԱՑԱՆԸ:

Եսայանը ծնվել է 1910 թ. Փարիզում, սփյուռքահայ մտավորականների՝ գրող Զապել և գեղանկարիչ Տիգրան Եսայանների ընտանիքում:

1929 թ. երիտասարդ Եսայանն ընդունվում է Փարիզի համալսարանի քիմիական ինստիտուտը, որը հաջողությամբ ավարտում է 1933 թ., 1934 թ. Եսայանների ընտանիքը փոխադրվում է մայր Հայաստան՝ 24-ամյա Եսայանը սկսում է աշխատել Կիրովի անվան գործարանի (այժմ՝ «Նաիրիտ» գիտաարտադրական միավորում) գիտահետազոտական լաբորատորիայում որպես քիմիկոս, այնուհետև ղեկավարում հետազոտական բաժինը:

1945 թ. Եսայանն ընդունվում է ԳԱ Քիմիական ինստիտուտի ասպիրանտուրան, որն ավարտելուց հետո 1949 թ. հաջողությամբ պաշտպանում է թեկնածուական դիսերտացիա: 1949 թվականից աշխատել է նույն ինստիտուտի օրգանական քիմիայի սեկտորում, այժմ ԳԱ Օրգանական քիմիայի ինստիտուտում, որպես կրտսեր գիտաշխատող, այնուհետև ավագ գիտաշխատող, իսկ 1959 թ. մինչև իր կյանքի վերջին օրը իբրև լաբորատորիայի վարիչ:

Եսայանը ճանաչված գիտնական էր: Նրա խոշոր ծառայությունը նրանում է, որ նա Հայաստանում հիմնադրեց բույսերի պաշտպանության քիմիական միջոցների սինթեզի նոր ուղղությունը, ծավալելով խորը հետազոտություններ պեստիցիդների ստացման և ուսումնասիրման բնագավառում:

Նրա գիտական գործունեությունը սերտ կապված էր գյուղատնտեսության պահանջների, արտադրության հետ: Երկար տարիներ համագործակցում էր Կիրովականի Քիմիական կոմբինատի հետ, գիտատեխնիկական մշակումներն ուղղելով դեպի ցիանուրաթթվի նպատակասլաց օգտագործումը:

Հրանտ Եսայանը հեղինակ է 100-ից ավելի գիտական հոդվածների և հեղինակային իրավունքների: Նրա գիտական ղեկավարությամբ պաշտպանվել են մի շարք դիսերտացիաներ:

Գիտական աշխատանքները Եսայանը զուգակցում էր ակտիվ հասարակական գործունեության հետ: Նա ավարտել է Մարքսիզմ-լենինիզմի երկամյա երեկոյան համալսարանը, երկու անգամ ընտրվել է շրջանային սովետի դեպուտատ, բազմիցս եղել է տեղական Մենդելևյան կազմակերպության և տեղիումի նախագահ:

Եսայանը պարգևատրվել է «Պատվո նշան» շքանշանով և մի շարք մեդալներով: Արժանացել է Հայաստանի ԳԱ պատվավոր «Վաստակագրի»:

Հրանտ Եսայանը արտակարգ համեստ, ազնիվ, ոռոմանտիկ հոգով, բարձր կուլտուրայի տեր անձնավորություն էր:

Հայտնի գիտնականի, հիանալի մարդու և լավ ընկերոջ հիշատակը միշտ վառ կմնա մեր սրտերում:

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541,127+527.821

НОВЫЙ ИНИЦИАТОР ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р. М. АКОПЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и А. М. КАЙФАДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 II 1982

Установлено, что системы персульфат—третичный аминспирт—аминоуксусная кислота являются эффективными инициаторами радикальной полимеризации акриламида в водных растворах. Показано, что смесь третиламина (не содержащего спиртовой группы) с аминоуксусной кислотой не вызывает гомолиза персульфата калия. Смесь третичного аминспирта с уксусной кислотой также не эффективна по отношению к радикальному распаду персульфата калия.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Ранее было показано [1, 2], что системы персульфат—триэтанол-амин, триэтиламин и этилдиэтанол-амин отдельно иницируют полимеризацию акриламида в водных растворах. Однако системы персульфат—триэтанол-амин (или диэтилэтанол-амин)—уксусная кислота (или серная кислота), а также персульфат—триэтиламин—аминоуксусная кислота вовсе не иницируют полимеризацию акриламида. Эти результаты находятся в полном согласии с ранее полученными данными [3—5]. В работе [6] показано, что тройная система персульфат калия—триэтанол-амин—аминоуксусная кислота является эффективным инициатором радикальной полимеризации акриламида в водных растворах. Преимуществом этой иницирующей системы является то, что она обеспечивает получение высокомолекулярного и полностью растворимого в воде полимера. Из вышеизложенного следует, что по отношению к персульфату активной является та смесь, которая состоит из третичного аминспирта и кислоты, содержащей, кроме карбоксильной, электронодонорную группу (например, аминоуксусная кислота).

Нами изучалась макрокинетика полимеризации акриламида в водных растворах, иницированной системами персульфат (P)—третичный аминспирт (A)—аминоуксусная кислота (АУК).

Экспериментальная часть

Методы очистки реагентов, проведения опытов подробно описаны в работах [1, 2].

Из рис. 1 и 2 следует, что

$$W_{\text{пол}} \sim [P]^{1/2} [M]$$

Влияние концентрации смеси ТЭолА с АУК изучалось при постоянстве соотношения  $[TЭолА]/[АУК] = 0,5$ .

Зависимость, приведенная на рис. 3, указывает на то, что  $W_{\text{пол}} \sim [\text{аддукт}]_0^{1,25}$ .

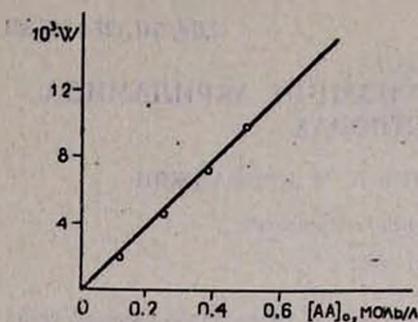


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от начальной концентрации акриламида. Условия опытов:  $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$  М,  $[TЭолА]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$  М,  $[АУК]_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$  М,  $t = 25^\circ\text{C}$ .

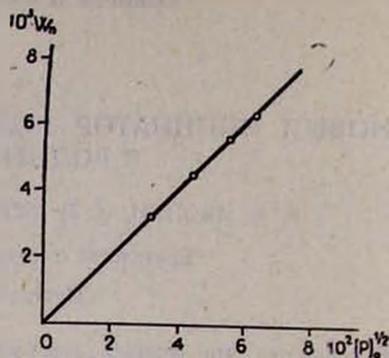


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от  $\sqrt{[P]_0}$ . Условия опытов:  $[TЭолА]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$  М,  $[АУК]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  М,  $[АА]_0 = 0,25$  М,  $t = 25^\circ\text{C}$ .

Таким образом, закон скорости полимеризации акриламида системы  $P+A+АУК$  можно выразить уравнением:

$$W_{\text{пол}} = k_{\text{эф}} [P]_0^{1/2} [A + АУК]_0^{1,25} [M]_0 \quad (1)$$

Из данных табл. 1 получается, что энергия активации полимеризации равна  $33,4 \pm 2,5$  кДж/моль.

Таблица 1

$$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}, [TЭолА]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}, [АУК]_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}, [АА]_0 = 0,25 \text{ моль/л}$$

$t, ^\circ\text{C}$	19,8	25	29,8	34,8	40
$10^3 \cdot W, \text{ М/мин}$	2,5	3,6	4,0	5,0	6,6

При условиях табл. 1 при  $25^\circ$  средняя молекулярная масса полиакриламида равна  $8 \cdot 10^5$ \*. Полученный полимер полностью растворим в воде, бесцветен. При хранении водного раствора полимера при  $30^\circ$  в течение трех месяцев характеристическая вязкость практически не меняется.

При замене триэтаноламина диэтилэтаноламином зависимость скорости полимеризации от концентрации персульфата и мономера остается аналогичной. Однако по смеси ДЭЭА+АУК, как следует из рис. 4, получается  $W_{\text{пол}} \sim [ДЭЭА + АУК]_0^{0,85}$ . Итак, в случае этой иницирующей системы закон скорости полимеризации акриламида выражается

$$W_{\text{пол}} = k_{\text{эф}} [P]_0^{1/2} [ДЭЭА + АУК]_0^{0,85} \cdot [M] \quad (2)$$

\* Молекулярная масса определялась вискозиметрически [1] (конверсия почти 100%).

На основании данных табл. 2 рассчитана эффективная энергия активации полимеризации акриламида, инициированной системой персульфат—диэтилэтанолламин—аминоуксусная кислота. Значение ее получалось равным  $31,8 \pm 2,1$  кДж/моль.

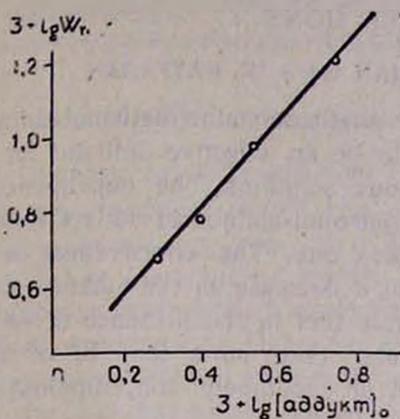


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от начальной концентрации смеси (ТЭоА) + (АУК) в билогарифмических координатах. Условия опытов:  $[P]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$  М,  $[AA]_0 = 0,25$  М,  $t = 25^\circ\text{C}$ .

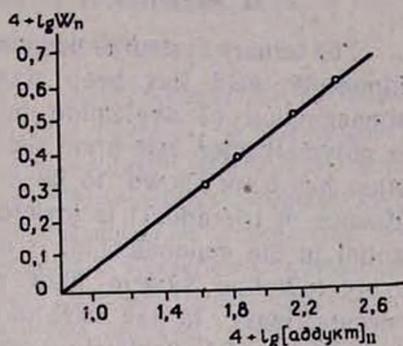


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации от начальной концентрации смеси (ДЭЭА) + (АУК) в билогарифмических координатах. Условия опытов:  $[P]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$  М,  $[AA]_0 = 0,25$  М,  $t = 25^\circ\text{C}$ .

Таблица 2

$[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ ,  $[ДЭЭА]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[АУК]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$ ,  
 $[AA]_0 = 0,25$  моль/л

$t, ^\circ\text{C}$	20	25	30	35
$10^4 \cdot W, \text{М/мин}^{-1}$	2,66	3,30	4,20	5,0

Из сравнения данных табл. 1 и 2 следует, что эффективность системы уменьшается при замене триэтанолламина диэтилэтанолламином, хотя эффективная энергия активации уменьшается незначительно.

Таким образом, можно заключить, что с уменьшением числа спиртовых групп в молекуле третичного аминспирта реакционная способность смеси аминспирт-аминоуксусная кислота снижается.

### ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԽՈՒՅՔՈՒՄ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՆՈՐ ՀԱՐՈՒՑԻԶ

Ռ. Մ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲՅԱԼԵՐՅԱՆ և Ա. Մ. ԿԱՅՅԱԶՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պերսուլֆատ—տրիէթանոլամին (դիէթիլէթանոլամին)—ամինաքացախաթթու համակարգը արդյունավետ հարուցիչ է ջրային լուծույթում ալրիլամիդի պոլիմերման համար: Պոլիմերման արագութեան կախումը ամինասպիրտ-ամինաքացախաթթու աղուկտի կոնցենտրացիայից բարդ է: Ամինասպիրտում սպիրտային խմբի թվի փոքրացման հետ աղուկտի ազդեցութեան արդյունավետութիւնը նվազում է: Հատկանշական է այն, որ այս երկու պոնենտ հարուցող համակարգերի ներկայութեամբ ստացվում է բարձ-

բամբակակաշիկն (մոնոմերի 0,5M կոնցենտրացիայի դեպքում  $1 \cdot 10^6$ -ից ավելի միջին մոլեկուլային զանգվածով) և շրում լուծելի պոլիակրիլամիդ:

## A NEW INITIATOR FOR ACRYLAMIDE POLYMERIZATION IN AQUEOUS SOLUTIONS

R. M. AKOPIAN, N. M. BEYLERIAN and A. M. KAYFAJIAN

The ternary system of persulphate—triethanolamine(dieethanolamine)—aminoacetic acid has been proved to be an effective initiator for the polymerization of acrylamide in aqueous solutions. The dependence of the polymerization rate upon the aminoalcohol-aminoacid adduct concentration has been shown to be a complex one. The effectiveness of the influence of the adduct is lowered with a decrease in the number of the alcohol in the aminoalcohol. It is notable that in the presence of such a ternary initiating system high molecular (with more than  $10^6$  of mean molecular mass, in the case of 0.5 M of monomere concentration) and water-soluble polyacrylamides are formed.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, И. А. Оганян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).
2. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, А. З. Бояджян, Арм. хим. ж., 28, 522 (1975).
3. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм. ССР, 11, 153 (1958).
4. О. А. Чалтыкян, Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 34, 201 (1962).
5. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 31, 147 (1960).
6. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, Авт. свид. СССР № 765282 (1978), Бюлл. изобр. № 35 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 142—146 (1983 г.)

УДК 543.422.4+543.44

## ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАРОВ КОБАЛЬТА С ТОЛУОЛОМ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Т. С. КУРТИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 10 IV 1982

Методом ИК спектроскопии исследовано низкотемпературное взаимодействие паров кобальта с толуолом. Приведены спектральные доказательства образования при низких температурах бис(толуол)кобальта, термически устойчивого до  $90^\circ$ .

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 5.

Ранее было показано [1], что одновременная конденсация паров Мп, Fe, Co, Ni и Pd с бензолом на подложку, охлаждаемую жидким  $N_2$ , приводит к образованию в матрице бензола термически неустойчивых комплексов, которые, согласно спектральным данным, представляют собой ареновые  $\pi$ -комплексы перечисленных металлов. Эксперименты

բամոլիկոպային (մոնոմերի 0,5M կոնցենտրացիայի դեպքում  $1 \cdot 10^6$ -ից ավելի միջին մոլեկուլային զանգվածով) և շրում լուծելի պոլիակրիլամիդ:

## A NEW INITIATOR FOR ACRYLAMIDE POLYMERIZATION IN AQUEOUS SOLUTIONS

R. M. AKOPIAN, N. M. BEYLERIAN and A. M. KAYFAJIAN

The ternary system of persulphate—triethanolamine(dieethanolamine)—aminoacetic acid has been proved to be an effective initiator for the polymerization of acrylamide in aqueous solutions. The dependence of the polymerization rate upon the aminoalcohol-aminoacid adduct concentration has been shown to be a complex one. The effectiveness of the influence of the adduct is lowered with a decrease in the number of the alcohol in the aminoalcohol. It is notable that in the presence of such a ternary initiating system high molecular (with more than  $10^6$  of mean molecular mass, in the case of 0.5 M of monomere concentration) and water-soluble polyacrylamides are formed.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, И. А. Оганян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).
2. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, А. З. Бояджян, Арм. хим. ж., 28, 522 (1975).
3. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм. ССР, 11, 153 (1958).
4. О. А. Чалтыкян, Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 34, 201 (1962).
5. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 31, 147 (1960).
6. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, Авт. свид. СССР № 765282 (1978), Булл. изобр. № 35 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 142—146 (1983 г.)

УДК 543.422.4+543.44

## ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАРОВ КОБАЛЬТА С ТОЛУОЛОМ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Т. С. КУРТИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 10 IV 1982

Методом ИК спектроскопии исследовано низкотемпературное взаимодействие паров кобальта с толуолом. Приведены спектральные доказательства образования при низких температурах бис(толуол)кобальта, термически устойчивого до  $90^\circ$ .

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 5.

Ранее было показано [1], что одновременная конденсация паров Мп, Fe, Co, Ni и Pd с бензолом на подложку, охлаждаемую жидким  $N_2$ , приводит к образованию в матрице бензола термически неустойчивых комплексов, которые, согласно спектральным данным, представляют собой ареновые  $\pi$ -комплексы перечисленных металлов. Эксперименты

по взаимодействию паров Fe с толуолом, мезитиленом и дуролом показали [2], что при этом образуются термически более устойчивые комплексы, ИК спектры которых указывают на образование ранее неизвестных бис-ареновых комплексов Fe(O). В настоящей работе нами изучено взаимодействие толуола с парами Co, для которого бис-ареновый комплекс нульвалентного металла известен лишь с гексаметилбензолом [3].

### Экспериментальная часть

Образцы для исследований получали одновременной конденсацией в высоком вакууме ( $p \cdot 10^{-5}$  тор) паров Co и толуола на охлаждаемую жидким азотом подложку из КВг, расположенную внутри вакуумного стеклянного криостата. Скорость подачи органического компонента регулировали игольчатым вентилем и контролировали измерением давления на его выходе. Пары Co, состоящие при температурах испарения более чем на 99% из атомов металла [4], получали путем резистивного нагрева вольфрамовой спирали, на которую металл предварительно осаждали гальванически. Для приготовления электролитов пользовались  $\text{CoSO}_4$  марки «ч.». Толуолом марки «Для УФ-спектроскопии» пользовались без дальнейшей очистки. Промежуточные между азотной и комнатной температуры получали, меняя скорость прикапывания жидкого азота в криостат. При этом, согласно данным термодатчиков медь-константан, спай которой плотно входил в отверстие, просверленное в кристалле, удавалось поддерживать температуру подложки в пределах  $\pm 2^\circ$  от желаемой. ИК спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в области  $400-3200 \text{ см}^{-1}$ .

### Результаты и их обсуждение

Одновременное осаждение паров Co с большим избытком толуола на подложку из КВг при  $80^\circ\text{K}$  приводит к соконденсату желтовато-коричневого цвета, в ИК спектре которого наряду с полосами поглощения кристаллического толуола (рис. а) появляется ряд новых полос (рис. в), расположенных в тех же областях спектра, что и в соконденсатах с Cr (рис. б) [2], свидетельствующих о взаимодействии Co с толуолом с образованием комплекса. Для соконденсата Cr+толуол нагрев образца и откачка избытка лиганда дает возможность выделить на подложке известный бис(толуол)хром Cr ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>. В случае соконденсата с Co нагрев подложки приводит к исчезновению полос, относимых к комплексу и свидетельствующих о его разложении, при температурах  $\sim -90^\circ$ , при которых откачка избытка лиганда не представляется возможным. Таким образом, в отличие от известного бис(толуол)хрома и полученного ранее бис(толуол)железа [2], в данном случае не удается получить ИК спектр чистого кобальтового комплекса, а его полосы можно наблюдать лишь в областях спектра, свободных от интенсивных полос поглощения находящегося в большом избытке лиганда. Тем не менее, сравнение спектра соконденсата Cr+толуол со спектром соконденсата Co+толуол (табл.) в области колебаний лиганда показывает на их большое сходство, что, по-видимому, говорит об образовании при низ-

ких температурах термически неустойчивого бис(толуол)кобальта  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2$ . Нельзя полностью исключить также образование моно-толуольного комплекса кобальта, ИК спектр которого в области колебаний лиганда не должен был бы существенно отличаться от спектра бис(толуол)кобальта. Все же образование координационно-ненасыщенного моноаренового комплекса в окружении большого избытка лиганда нам кажется менее вероятным.

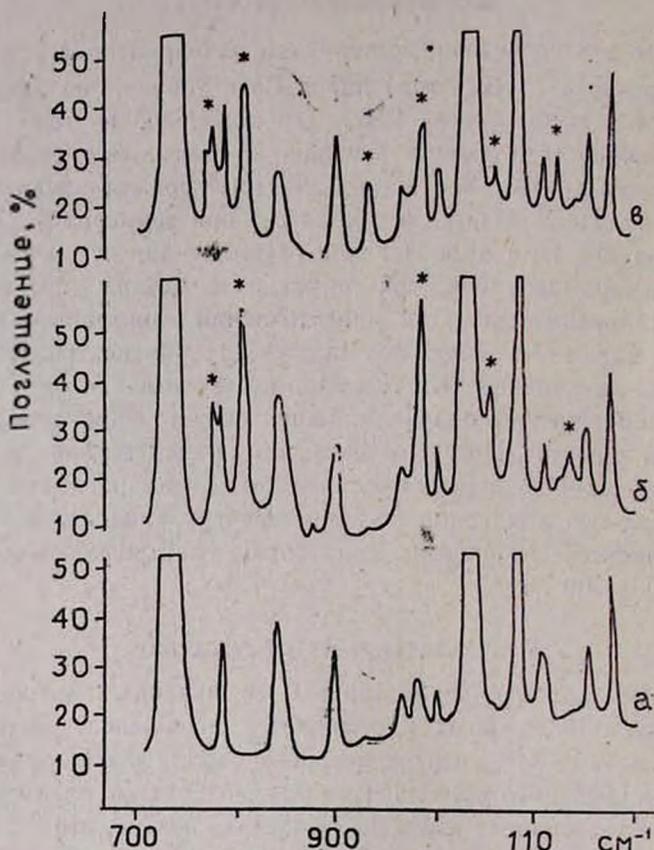


Рис. ИК спектры при 80°K: а — кристаллического толуола, б — соконденсата толуола с хромом, в — соконденсата толуола с кобальтом, \* — полосы комплексов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что введение в бензольное кольцо алкильного заместителя, как и в случае с Fe [2], приводит к увеличению термической устойчивости образуемого комплекса по сравнению с бис(бензол)кобальтом, температура разложения которого лежит в области  $-110^\circ$  [1]. Имея ввиду существование при комнатных температурах бис(гексаметилбензол)кобальта, этого и следовало ожидать.

Различие в ИК спектрах отмеченных выше соконденсатов проявляется лишь в низкочастотной области спектра, в которой лежат скелетные колебания комплексов. Этого и следовало ожидать, поскольку для известных из литературы комплексов Cr и Co с гексаметилбензолом

существенное различие в ИК спектрах проявляется именно в этой области спектра [3]. Полагают, что это различие, а также такое аномальное свойство бис(гексаметилбензол)кобальта, как наличие дипольного момента [3], обусловлено искажением структуры этого комплекса от нормального сэндвича вследствие псевдо-эффекта Яна-Теллера [5].

Таблица

ИК спектры толуола, соконденсатов толуол + Cr, толуол + Co и бис(толуол)хрома при 80°K в области 400—1200 см<sup>-1</sup>

Толуол	Со + Толуол	Cr + Толуол	Cr(Толуол) <sub>2</sub>	Отнесение
469 о. с.	469 о. с.	433 ср. 469 о. с.	420 ср. 460 с, 475 с.	комплекс лиганд, комплекс комплекс
522 сл.	505 сл. 522 сл.	499 с. 522 сл, 544 сл.	495 с. 545 сл.	комплекс лиганд комплекс
622 сл.	622 сл.	622 сл.		лиганд
697 с.	697 с.	697 с.		лиганд
738 о. с.	738 о. с.	738 о. с.		лиганд
	{770 778} ср.	779 ср.	779 ср.	комплекс
789 ср.	789 ср. 806 ср.	789 ср, 807 ср.	805 ср.	лиганд комплекс
842 ср.	842 ср.	842 ср.		лиганд
901 ср.	900 ср. 936 сл.	900 ср.		лиганд комплекс
970 сл.	970 сл.	970 сл.	972 сл.	лиганд, комплекс
988 сл.	988 ср.	988 ср.	988 ср.	лиганд, комплекс
1002 сл.	1004 сл.	1002 сл.		лиганд
			1010 сл.	комплекс
1033 сл.	1032 с.	1032 с.	1022 ср.	лиганд, комплекс
1040 с.	1039 с. 1061 сл.	1040 пл. 1058 ср.	1033 сл. 1060 ср.	лиганд, комплекс комплекс
1082 с.	1082 с. 1125 сл.	1082 с. 1140 сл.	1130 сл.	лиганд комплекс
1158 сл.	1158 сл.	1158 сл.	1148 сл.	лиганд, комплекс
1179 ср.	1179 ср.	1179 ср.		лиганд

ԿՈՐԱԼՏԻ ԳՈՂՈՐՇԻՆԵՐԻ ԵՎ ՏՈՂՈՒՈՂԻ ՑԱՄՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԳԻՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐԱԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կոբալտի գոլորշիների փոխազդեցությունը տոլուոլի հետ ցածր ջերմաստիճանների պայմաններում (T=80°K): Բերված են իկ սպեկտրալ ապացույցներ, որոնք խոսում են նախկինում անհայտ բիս (տոլուոլ)կոբալտի առաջացման մասին: Որոշված է վերջինիս ջերմային կայունության սահմանը (մինչև—90):

# LOW-TEMPERATURE IR SPECTRAL INVESTIGATIONS OF THE INTERACTION OF COBALT VAPOURS WITH TOLUENE

T. S. KURTIKIAN

It has been shown by IR spectroscopy that at low temperatures (80°K) cobalt vapours interact with toluene forming *bis* (toluene) cobalt unknown till now. The latter is stable at temperatures as low as -90°.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Т. Алексанян, Т. С. Куртикян, Коорд. хим., 3, 1548 (1977).
2. Т. С. Куртикян, В. Т. Алексанян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2298.
3. E. O. Fischer, H. H. Lindner, J. Organomet. Chem., 2, 222 (1964).
4. A. Kant, B. Strauss, J. Chem. Phys., 41, 3806 (1964).
5. B. J. Nicholson, H. C. Lonquent-Higgins, Mol. Phys., 9, 461 (1965).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 146—150 (1983 г.)*

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128 : 542.973 : 546.98

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ НОЕМБЕРЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРМ. ССР В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. А. ГЮЛЬЗАДЯН, А. М. АЙКАЗЯН, А. Ш. ГРИГОРЯН и И. А. ДАВТЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 28 V 1982

Установлено, что предварительная кислотная обработка и последующая термосбра-  
ботка цеолитов повышает активность Pd (0,2%) /цеолит катализаторов. Выяснено, что  
удельная активность палладиевых катализаторов на единицу поверхности цеолита по-  
лучается гораздо выше, чем в случае носителей  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ .

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 8.

Синтетические цеолиты широко применяются в качестве носителей катализаторов для проведения разнообразных химических процессов [1]. Применение у-цеолита в качестве носителя платинового или палладиевого катализатора позволяет вести процесс изомеризации примерно на 150° ниже (до 315—245°) по сравнению с таким же катализатором, нанесенным на окись алюминия. Осаждение платины на мордените позволяет поддерживать активность катализатора при еще более низкой температуре (260°), причем минимальные содержания платины обеспечивают высокую активность [1]. Катализаторы на базе синтетических цеолитов обладают высокими дегидрирующими свойствами [2]. В [3] была изучена возможность использования природных цеолитов Ноемберянского месторождения Арм. ССР для получения катализаторов каталитического крекинга и гидрокрекинга.

# LOW-TEMPERATURE IR SPECTRAL INVESTIGATIONS OF THE INTERACTION OF COBALT VAPOURS WITH TOLUENE

T. S. KURTIKIAN

It has been shown by IR spectroscopy that at low temperatures (80°K) cobalt vapours interact with toluene forming *bis* (toluene) cobalt unknown till now. The latter is stable at temperatures as low as -90°.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Т. Алексанян, Т. С. Куртикян, Коорд. хим., 3, 1548 (1977).
2. Т. С. Куртикян, В. Т. Алексанян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2298.
3. E. O. Fischer, H. H. Lindner, J. Organomet. Chem., 2, 222 (1964).
4. A. Kant, B. Strauss, J. Chem. Phys., 41, 3806 (1964).
5. B. J. Nicholson, H. C. Lonquent-Higgins, Mol. Phys., 9, 461 (1965).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 146—150 (1983 г.)*

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128 : 542.973 : 546.98

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ НОЕМБЕРЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРМ. ССР В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. А. ГЮЛЬЗАДЯН, А. М. АЙКАЗЯН, А. Ш. ГРИГОРЯН и И. А. ДАВТЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 28 V 1982

Установлено, что предварительная кислотная обработка и последующая термобработка цеолитов повышает активность Pd (0,2%) /цеолит катализаторов. Выяснено, что удельная активность палладиевых катализаторов на единицу поверхности цеолита получается гораздо выше, чем в случае носителей  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ .

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 8.

Синтетические цеолиты широко применяются в качестве носителей катализаторов для проведения разнообразных химических процессов [1]. Применение у-цеолита в качестве носителя платинового или палладиевого катализатора позволяет вести процесс изомеризации примерно на 150° ниже (до 315—245°) по сравнению с таким же катализатором, нанесенным на окись алюминия. Осаждение платины на мордените позволяет поддерживать активность катализатора при еще более низкой температуре (260°), причем минимальные содержания платины обеспечивают высокую активность [1]. Катализаторы на базе синтетических цеолитов обладают высокими дегидрирующими свойствами [2]. В [3] была изучена возможность использования природных цеолитов Ноемберянского месторождения Арм. ССР для получения катализаторов каталитического крекинга и гидрокрекинга.

В настоящей работе изучена возможность использования этих цеолитов в качестве носителей для приготовления палладиевых адсорбционных катализаторов в разбавленном слое, используемых в разнообразных процессах нефтепереработки: изомеризации, гидрирования и дегидрирования.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Результаты химического (табл. 1), рентгеноструктурного (рис. 3, 1) и оптического исследований показали, что цеолиты Ноемберянского месторождения являются природными алюмосиликатами с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6,19$ , состоящими на 70—75% из бесцветной аморфной и на 20—25% из кристаллической фазы. Кристаллическая фаза в основном представляет собой кварц (3,33 Å) и клиноптилолит (9,00 Å), т. е. богатая кремнеземом разновидность гайландита [4]. Присутствуют также плагиоклаз (3,18 Å), пироксен (2,98 Å) и карбонат кальция (3,04 Å).

Таблица 1

Химический состав природных цеолитов Ноемберянского месторождения (в %)

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SO}_2$	ппп + вл.	Всего
66,81	12,53	1,61	0,34	3,02	1,59	0,50	2,71	сл.	10,68	99,67

Для приготовления носителя катализаторов после измельчения и просеивания отбиралась фракция цеолитов 0,2÷0,3 мм. Приготовление и изучение активностей Pd/цеолит катализаторов проводилось по методике, описанной в [5]. Удельная поверхность цеолитов определялась по методике [6], а также хроматографическим методом. В обоих случаях получены идентичные результаты. Природный цеолит с удельной поверхностью 11 м<sup>2</sup>/г не проявлял каталитической активности при реакции гидрирования бензола. Палладий—цеолитовый катализатор (0,1% Pd) имел активность 5,05%, а при 0,2% Pd—7,18%.

Для обезвоживания и активации цеолитовая проба обжигалась при 300, 400, 500, 700° при выдержке 30 мин, что, как было установлено, было достаточно для полного обезвоживания. Из катализаторов, приготовленных на основе этих проб, максимальную активность показал катализатор на цеолите, обожженном при 300° (рис. 1). Для определения оптимального времени обжига цеолитовая порода обжигалась при 300° в течение 10, 20, 30, 40 и 60 мин. Максимальную активность показал катализатор, приготовленный на основе пробы цеолита, обожженного при 300° и выдержке 20 мин (рис. 2). При обжиге в оптимальном режиме проба цеолита теряет в весе 6,33% по сравнению с исходным и удельная поверхность уменьшается до 9 м<sup>2</sup>/г (табл. 2), но происшедшие фазовые изменения (рис. 3,3) обеспечивают с палладием (0,2%) максимальную удельную активность на единицу поверхности носителя 0,0544 · 10<sup>3</sup> моль/ч · м<sup>2</sup>, в 2,4 раза больше Pd (0,2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8] и в 18,1 раз больше Pd (0,2)/SiO<sub>2</sub> [7] (табл. 2).

Снижение активности катализаторов, приготовленных на цеолитах, обработанных при более высоких температурах (рис. 1, 2) и с большей выдержкой, чем 20 мин, видимо, является следствием сокращения удельных поверхностей из-за спекания.

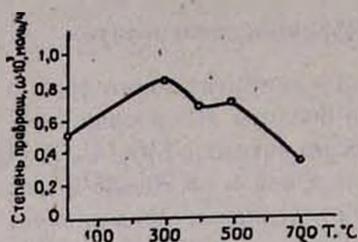


Рис. 1. Зависимость активности катализатора от температуры обжига носителя (цеолитов); выдержка 30 мин.

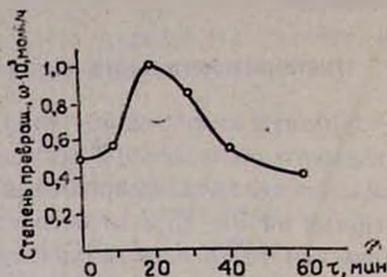


Рис. 2. Зависимость активности катализатора от выдержки обжига носителя (цеолитов) при 300°.

Таблица 2

Зависимость удельных активностей палладиевых катализаторов от химического и физического состояния поверхности носителей

Носитель	Удельная поверхность, м²/г	% содержания Pd	Степень преобразования, ω · 10³, моль/ч	Удельная активность на ед. поверхности, ω · 10³, моль/ч · м²
Цеолиты природные	11	0,2	0,5	0,0227
Цеолиты, обожжен. при 300° 20 мин	9	0,2	0,98	0,0544
Цеолиты, обраб. 5% HCl и обожжен. при 300° 20 мин	29	0,2	1,26	0,047
SiO₂	210	0,2	1,41	0,0030 [7]
Al₂O₃	60	0,2	2,92	0,0240 [8]

С целью улучшения качества цеолита как носителя была проведена его кислотная обработка ( $C_{HCl} = 5\%$ ,  $t = 50^\circ C$ ,  $\tau = 60$  мин). Затем цеолит был вымыт дистиллированной водой до полного исчезновения  $Cl^-$  ионов. Потеря веса составила 12,64%. Катализатор, полученный на его основе, показал активность 6,11%. Обжиг цеолита (300°, в течение 20 мин), полученного после кислотной обработки, повысил активность палладиевого катализатора до 18,01%, при этом удельная поверхность носителя составила 29 м²/г. Рентгенофазовое изучение показало (рис. 3, 3), что заметного фазового изменения цеолитовой породы после обжига при 300° и кислотной обработки с последующим обжигом по сравнению с исходным цеолитом не наблюдается [4].

Однако сушка и удаление карбонатной составляющей цеолитовой породы значительно улучшает физико-химические характеристики получаемого продукта, почти в 3 раза увеличивается удельная поверхность. Рентгенограмма палладиевого катализатора на цеолите, обрабо-

танном соляной кислотой и обожженном при  $300^{\circ}$  в течение 20 мин (рис. 3,4), является повторением рентгенограммы носителя. Это означает, что количество палладия находится вне области чувствительности метода анализа.

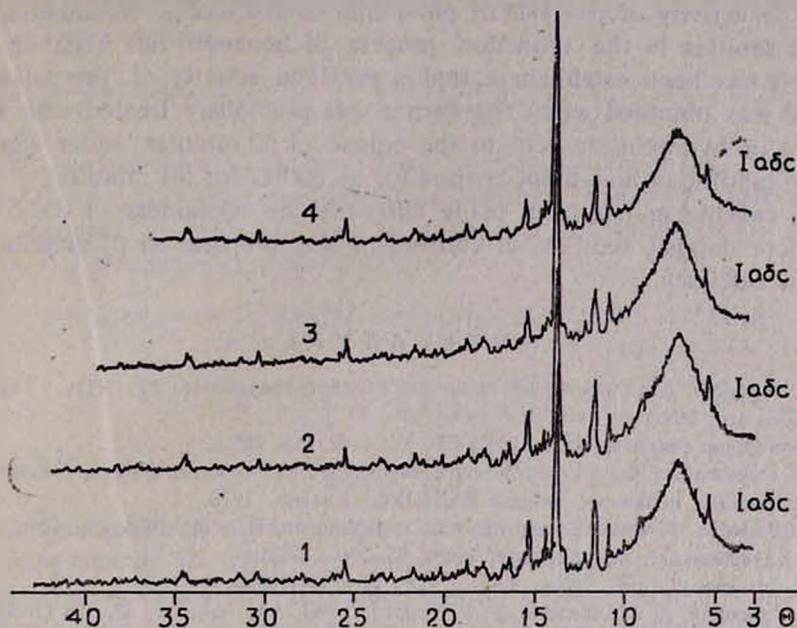


Рис. 3. Рентгенограммы: 1 — природных цеолитов Ноемберянского месторождения Арм.ССР; 2 — цеолитов, обработанных при  $300^{\circ}$  в течение 20 мин; 3 — цеолитов, обработанных соляной кислотой, а затем обожженных при  $300^{\circ}$  в течение 30 мин; 4 — катализатора 0,2% Pd, нанесенного на цеолиты, обработанного соляной кислотой, а затем обожженного при  $300^{\circ}$  в течение 20 мин.

**ՆԱՏԵՑՎԱԾ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ ՈՐՊԵՍ ԿՐԻՉ ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՄՀ ՆՈՅԵՄԲԵՐՅԱՆԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՆ ՀԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ա. Ա. ԳՅՈՒԶԱԴՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ, Ա. Շ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ  
և Ի. Ա. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են Հայկ. ՍՄՀ նոյեմբերյանի հանքավայրի ցեոլիտների վրա նստեցված պալադիումական (0,2%) կատալիզատորների ակտիվությունը բենզոլի հիդրման պրոցեսում: Հաստատված է, որ պալադիումական կատալիզատորի մաքսիմալ ակտիվություն է ստացվում, երբ կրիչը նախապես մշակված է 5% աղաթթվով 60 րոպեի ընթացքում իստենսիվ խառնման պայմաններում և հետագա շերմային մշակման դեպքում՝  $300^{\circ}\text{C}$ -ում 20 րոպեի ընթացքում:

Արված է եզրակացություն՝ Հայկ. ՍՄՀ նոյեմբերյանի հանքավայրի ցեոլիտները պիտանի են որպես կրիչներ մետաղական ադսորբցիոն կատալիզատորներ պատրաստելու համար:

# THE POSSIBILITY OF USING THE NOEMBERIAN ORE DEPOSIT ZEOLITES AS CARRIERS FOR PALLADIUM CATALYSTS

A. A. GUYLZADIAN, A. M. AYKAZIAN, A. Sh. GRIGORIAN and I. A. DAVTIAN

The activity of catalysts of palladium coated (0,2%) Noemberian ore deposit zeolites in the reduction process of benzene has been investigated. It has been established that a maximal activity of the palladium catalyst was obtained when the carrier was previously treated with a 5% solution of hydrochloric acid in the course of 60 minutes under vigorous mixing conditions and then, thermally, at 300°C for 20 minutes.

A conclusion has been made affirming the usefulness of the Noemberian ore deposit zeolites as carriers in the preparation of metallic adsorption catalysts.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. П. Сухенов, Каталитические процессы в нефтепереработке, М., Изд. «Химия», 1973, стр. 394.
2. Синтетические цеолиты, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 260.
3. А. М. Окуджанов, Физико-химическая характеристика и каталитическая активность природных цеолитов, Фонды ВНИИУС, Казань, 1973.
4. Л. И. Винчелл, Г. Винчелл, Оптическая минералогия, ИЛ, М., 1953, стр. 326.
5. А. А. Алчуджян, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780 (1959).
6. В. М. Самойлов, А. Н. Рябов, Кн. и кат., 19, 250 (1978).
7. А. Ш. Григорян, А. М. Айказян, Е. Т. Крестостурян, Арм. хим. ж., 33, 278 (1980).
8. А. Ш. Григорян, А. М. Айказян, Арм. хим. ж., 34, 533 (1981).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 150—167 (1983 г.)*

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.1+66.095.25+661.528

### КАТАЛИЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ РЕАКЦИЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТ-Н КИСЛОТ

А. Т. БАБАЯН и Г. Г. ГЕКЧЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 XII 1982

В статье приводится предыстория открытия катализа четвертичными аммониевыми солями реакций алкилирования органических элемент-Н кислот. После обзора работ, выполненных авторами в 1953—1959 гг., кратко излагаются результаты исследований, начатых после длительного перерыва, в 1978 г.

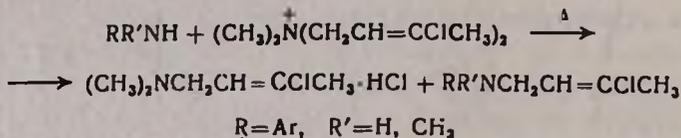
Каталитическое действие солей четырехзамещенного аммония, широко изучаемое в настоящее время под названием межфазный или двухфазный катализ [1, 2], было открыто Жаррусом [3] и, независимо от него, одним из нас совместно с Наталией и Ниной Гамбарян [4]. Пред-



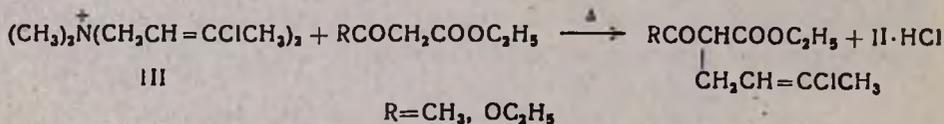
В качестве третичного амина фигурировал диметил-2-бутиламин (IV, R=CH<sub>3</sub>). Температура кипения последнего значительно выше температуры кипения хлоропрена, кроме того, постоянно имея небольшой избыток I, можно полностью исключить возможность потери амина с парами винилацетилена и хлоропрена. Общий выход хлоропрена и винилацетилена почти количественный.

Таким образом, гофмановское расщепление гидроокисей четырехзамещенного аммония [8] в год столетия своего открытия (1951 г) легло в основу каталитического дегидрохлорирования водной щелочью в присутствии третичного амина.

Вторая реакция—алкилирование ароматических аминов солями III также привела к интересным результатам. Соли III оказались эффективными алкилирующими агентами [9—11] и не уступали применяемой ранее с аналогичной целью соли диметилбензилфениламмония [12, 13]. Так, хлористый диметилди(3-хлор-2-бутил) аммоний с анилином и его гомологами образует соответствующие (3-хлор-2-бутил)ариламины с высокими выходами: с анилином—80, с *о*-толуидином—95, с *п*-толуидином—96, с метиланилином—97 [9], *м*-толуидином—90 [10], с  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтаминами—90% [11].



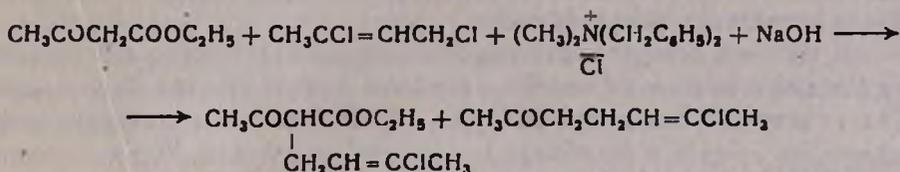
Эти результаты позволяли надеяться, что хлористый диметилди(3-хлор-2-бутил)аммоний окажется способным и к *С*-алкилированию соединений с протоноподвижным водородным атомом. И действительно, в результате нагревания с этой солью фенилацетилена, малонового и ацетоуксусного эфиров были получены продукты *С*-алкилирования [4].



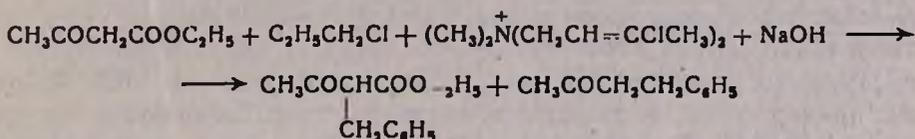
Предполагая, что и в водно-щелочной среде произойдет алкилирование, провели алкилирование ацетоуксусного эфира в присутствии каталитического количества III с добавлением необходимого количества I в расчете на то, что образующаяся хлористоводородная соль амина II в щелочной среде нейтрализуется с освобождением амина II, который быстро соединится с I, повторно образуя соль III. Таким образом, надеялись, что амин II будет играть роль передатчика 3-хлор-2-бутильной группы.

Алкилирование ацетоуксусного эфира действительно произошло. Хорошо алкилировался и ацетилацетон, несколько хуже—малоновый эфир [4]. Однако проверка показала, что группы, входящие в состав аммониевого комплекса, в алкилировании не участвуют, алкилирующим является лишь добавляемый алкилгалогенид. Установлено это было в результате следующих опытов: 1. взаимодействие эквимольных

количеств ацетоуксусного эфира, хлористого диметилдибензиламмония и щелочи; 2. взаимодействие эквимольных количеств ацетоуксусного эфира, 1,3-дихлор-2-бутена, хлористого диметилдибензиламмония и щелочи; 3. взаимодействие эквимольных количеств ацетоуксусного эфира, хлористого бензила, хлористого диметилди(3-хлор-2-бутенил) аммония и щелочи. В первом случае в отсутствие алкилгалогенида алкилирования не произошло; во втором—образовался 3-хлор-2-бутенилацетоуксусный эфир и продукт его расщепления 6-хлор-3-гептен-2-он.

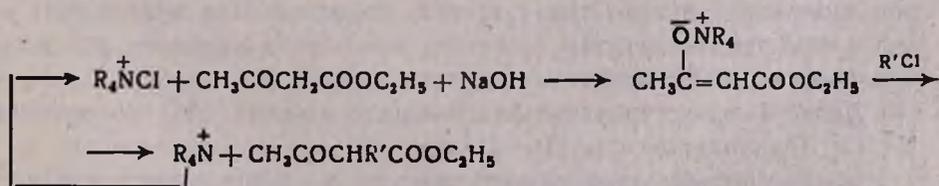


В третьем случае образовался бензилацетоуксусный эфир и продукт его расщепления бензилацетон.



Таким образом, первоначально предполагаемый механизм реакции, побудивший начать эти исследования, оказался неправильным, однако привел к открытию каталитического действия солей четырехзамещенного аммония в реакциях алкилирования органических элемент-Н кислот [4].

Кнунианцем было показано, что алкилирование ацетоуксусного эфира диалкилсульфатами можно проводить в водной среде [14]. Поэтому был поставлен опыт алкилирования ацетоуксусного эфира в водно-щелочной среде в отсутствие третичного амина. Продукт алкилирования образовался с 18% выходом. Резкая разница в выходах ясно указывала на каталитическое влияние солей четырехзамещенного аммония [4]. Одним из нас было высказано предположение, что четвертичная аммониевая соль в щелочной среде образует тетраалкиламмониевое производное алкилируемого соединения, которое, аналогично натриевым производным, вступает в реакцию с алкилгалогенидом [4].



С целью выяснения влияния природы третичного амина-катализатора на выход продукта алкилирования вместо диметил-3-хлор-2-бутениламина, очень легко реагирующего с 1,3-дихлор-2-бутеном, были взяты триэтиламин, реагирующий значительно медленнее, диметиланилин, очень трудно реагирующий с 1,3-дихлор-2-бутеном, и три(3-хлор-2-бу-

тенил)амин, не образующий четвертичной соли в заметных количествах даже при продолжительном стоянии с 1,3-дихлор-2-бутеном. Выходы 3-хлор-2-бутенилацетоуксусного эфира при замене диметил-3-хлор-2-бутениламина этими аминами оказались хуже, но разница была не такая значительная, как это можно было ожидать [15]. По-видимому, даже совсем небольшие количества четвертичных аммониевых солей уже заметным образом влияют на алкилирование. Действительно, когда берется дифенил-3-хлор-2-бутениламин [16], не образующий четвертичной соли, выход хлорбутенилацетоуксусного эфира оказывается таким, как в отсутствие катализатора.

В поисках литературных указаний на каталитическое действие четвертичных аммониевых солей на реакцию алкилирования было найдено уже упомянутое сообщение Жарруса [3]. В ходе работ, имеющих целью получение эфиров и производных цианистого бензила, Жаррус обратил внимание на то, что *N,N*-диметил- и *N,N*-диэтил-2-хлорэтиламина под действием концентрированного раствора щелочи особенно легко взаимодействуют с первичными и вторичными спиртами, образуя эфиры. Для выяснения роли третичного амина в этой реакции им было изучено действие триэтиламина и диизопропилэтиламина на образование эфиров и производных цианистого бензила. Диизопропилэтиламин был выбран как пример амина, не дающего четвертичной соли. Выяснилось, что присутствие последнего никак не влияет, напротив, присутствие триэтиламина позволило конденсировать хлористый бензил с цианистым бензилом на холоду и с циклогексанолом при 55°. В тех же условиях, но в отсутствие триэтиламина, продуктов конденсации практически не образовалось. Жаррусом было высказано предположение, что в этих условиях в качестве промежуточного соединения образуются органические производные тетраалкиламмония, аналогичные выделенным Шленком и Гольцем [17], и что их исключительной реакционной способностью объясняются наблюдаемые реакции. Образование в водно-щелочной среде органических производных тетраалкиламмония, аналогичных выделенным Шленком и Гольцем, казалось нам маловероятным и непонятным в результате каких реакций из третичного амина, галоидного алкила, спирта и водной щелочи можно представить образование таких производных. К сожалению, Жаррус ограничился только этим единственным сообщением в докладах французской Академии наук [3].

В качестве алкилирующих агентов применялись и насыщенные алкилгалогениды—метил-, этил-, пропи- и другие. И в этом случае наличие четырехзамещенного аммония значительно улучшает выход алкилацетоуксусного эфира.

Далее было установлено благотворное влияние ЧАС и в реакциях *N*-, *O*-, *S*-алкилирования [18—21].

На примере анилина, *o*-толуидина, *o*-, *m*-, *p*-анизидинов, *p*-фенэтидина,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтиламинов, ацетанилида, фенацетина и галоидных алкилов—1,3-дихлор-2-бутена и хлористого бензила было установлено, что при одинаковой продолжительности реакции выход алкилированного продукта в опытах, проведенных в присутствии каталитических количеств ЧАС, составляет 60—80%, что, в среднем, в 2 раза выше, чем в

контрольных опытах, проведенных в отсутствие ЧАС (20—37%). Отдельным опытом на примере *o*-толуидина было показано, что выход алкилированного продукта в отсутствие катализатора остается все же низким, даже при увеличении продолжительности реакции в 2—3 раза. Было показано, что раствор едкой щелочи можно заменить раствором соды [18].

Дальнейшие исследования в этой области проводились совместно с Инджикян. Опыты по алкилированию ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном под действием 1 *n* растворов гидроокисей тетраметил- (I), триметилфенил- (II) и диметилдибензиламмония (III) показали, что едкое кали можно заменить гидроокисями тетраалкиламмония [19]. Наилучшие результаты были получены в случае гидроокиси диметилдибензиламмония.

Таблица I

Результаты алкилирования 1,3-дихлор-2-бутеном под действием 1 *n* раствора гидроокиси III, а также 1 и 10 *n* растворов едкого кали в отсутствие и в присутствии хлористого III [19]

Алкилируемое соединение	Выходы моно- (диалкилирования), %				
	1 <i>n</i> гидроокись III	1 <i>n</i> КОН	1 <i>n</i> КОН + хлористый III	10 <i>n</i> КОН	10 <i>n</i> КОН + хлористый III
Ацетилацетон	63 (7)	50 (0)	55,8 (0)	45 (0)	53,6 (11,2)
Ацетоуксусный эфир	53 (15,5)	19 (0)	31 (0)	42 (0)	56,6 (17,7)
Фенол	56,3 (14,7)	40 (10)	47 (24,3)	30,6 (47)	46,5 (21)
Бензиловый спирт	52,4	5,8	42,5	40,0	63,8
Этиланилин	36	31,9	—	—	52,8
<i>o</i> -Толуидин	31,9	31,1	41,9	42,3	59,5

Как видно из данных табл. 1, повышение концентрации щелочи, а также катализ катионами тетраалкиламмония особенно ярко сказываются на алкилировании бензинового спирта.

В случае фенола наряду с моноалкилированным продуктом, являющимся исключительно продуктом *O*-алкилирования, образуется и продукт диалкилирования—3-хлор-2-бутениловый эфир *n*-3-хлор-2-бутенилфенола. При переходе от 1 *n* щелочи к 10 *n* в отсутствие катализатора выход диалкилирования фенола повышается; при наличии катализатора повышение концентрации на результатах не сказывается.

На примере алкилирования ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном под действием 10, 5 и 1 *n* растворов едкого кали и натра и 5 *n* растворов гидроокисей лития и тетраметиламмония было показано, что на выход алкилированного продукта влияют как природа щелочи, так и ее концентрация [19] (табл. 2).

При переходе от 10 *n* щелочи к 5 *n* выход резко падает, дальнейшее разбавление не так сильно сказывается на выходе. На выход алкилированного продукта положительно влияют соли щелочных металлов. Так, например, под действием 5 *n* раствора едкого кали с добавлением эквивалентного количества хлористых солей калия, натрия и лития были получены продукты алкилирования ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-

-бутеном со следующими выходами: 28,6; 29,6; 34,1%, соответственно. Наилучший выход получен при добавлении хлористого лития, приближаясь к выходу под действием 5 н раствора гидроокиси лития (36,1%). В согласии с этими результатами находятся и данные табл. 3, показывающие, что выход продукта алкилирования ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии каталитических количеств хлористого диметилдобензиламмония существенно не зависит от природы взятой щелочи.

Таблица 2

Результаты алкилирования ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном под действием оснований

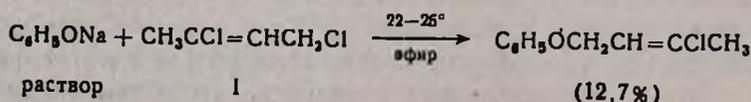
Гидроокись и ее концентрация	KOH			NaOH			LiOH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>
	10 н	5 н	1 н	10 н	5 н	1 н	5 н	5 н
Выходы, %	42	21,6	19	45	24,7	19	36,1	23,7

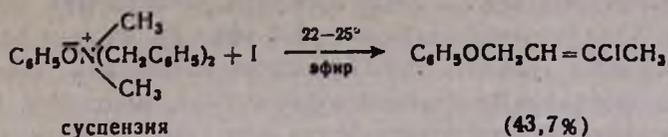
Таблица 3

Алкилирование ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном под действием 5 н растворов оснований в присутствии каталитического количества хлористой соли III [19]

Взятая щелочь	KOH	NaOH	LiOH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>
Выходы продуктов моно- диалкилирования, %	62,6 10,7	60,0 14,3	59,0 2,3	60,0 8,0

Чтобы удостовериться в специфическом каталитическом действии тетраалкиламмониевого производного элемент-Н кислоты на ее алкилирование галондными алкилами, были специально получены: диметилдобензил аммоний фенолят по методу [22] с небольшими изменениями и натрий фенолят. Фенолят диметилдобензиламмония, в отличие от фенолята натрия, не растворяется в эфире. Здесь имеется аналогия с растворимостью тетраалкиламмониевых и металлических энولات дифенилпропиомезитилена в эфире [23]. Далее, полученные производные были подвергнуты алкилированию 1,3-дихлор-2-бутеном в эфирной среде. Несмотря на то, что тетраалкиламмоний фенолят, в отличие от натрий фенолята, не растворялся в эфире и брался в реакцию в виде эфирной суспензии, выход 3-хлор-2-бутенильного эфира фенола оказался намного выше (43,7%), чем в случае натрий фенолята (12,7%). Эти опыты [19] ясно указывают на преимущества тетраалкиламмониевых производных перед производными щелочных металлов в реакциях алкилирования галондными алкилами.





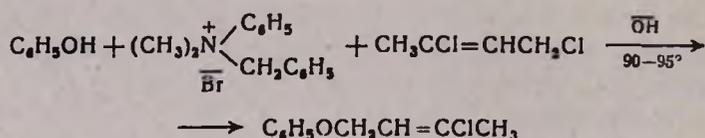
Результаты этих давно поставленных экспериментов противоречат распространенному в настоящее время мнению, согласно которому основная роль тетрааммониевого катиона заключается в образовании с анионом алкилируемого соединения растворимой в органической фазе ионной пары, которая из водного слоя переходит в органический, где и происходит алкилирование. Нам казалось тогда и в настоящее время кажется, что реакция в основном происходит в водной фазе. Органической фазе мы приписывали роль растворителя для нестойких в водно-щелочной среде компонентов с постепенной подачей их в водный слой по мере их расходования в процессе реакции. Наши представления об этом исключительно интересном катализе далеки от полноты и ясности. Имея в виду комплексообразующие свойства ЧАС, вероятно, нельзя исключить и возможность наличия некоторого взаимодействия между ЧАС и алкилгалогенидом. Возможно, повышение скорости щелочного гидролиза 1,3-дихлор-2-бутена, наблюдаемое в присутствии солей четырехзамещенного аммония [21], связано с наличием такого содействия со стороны ЧАС на алкилгалогенид.

Используемые нами соли четырехзамещенного аммония—диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммоний, диметилдобензил-, тетраметил-, триметилфениламмоний—не способны сами алкилировать в водно-щелочной среде при 90—95°; и не удивительно, что при наличии в реакционной смеси алкилгалогенида происходит алкилирование именно этим последним.

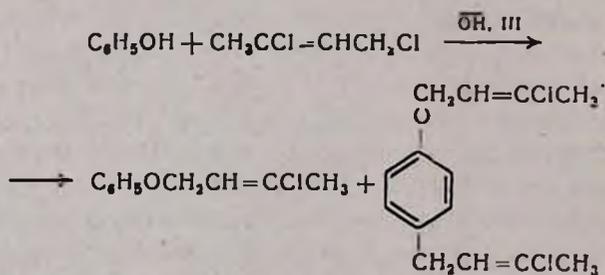
Как известно, наличие фенильной группы в аммониевом комплексе облегчает реакцию термического расщепления последнего [24, 25]. Это влияние фенильной группы наблюдалось и при концентрировании спиртовых растворов гидроокисей диметилфенилбензил- и диметилдобензил-аммония при комнатной температуре. В этих условиях диметилбензилфениламмоний полностью расщепился с образованием диметиланилина, а диметилдобензиламмоний не подвергся изменению. Это указывало на возможность алкилирования бромистым диметилбензилфениламмонием в водно-щелочной среде. И действительно, при нагревании фенола с бромистым диметилбензилфениламмонием в водно-щелочной среде на кипящей водяной бане за 25 мин образуется продукт алкилирования с 41,3% выходом, а за 2 ч—с выходом 60%. По сути дела, это чуть видоизмененный опыт Порай-Кошица [12] по получению бензилового эфира перегонкой водяным паром раствора эквимольных количеств фенолята натрия и хлористого диметилфенилбензиламмония (лейкотропа).

В аналогичных условиях хлористый диметилдобензиламмоний с фенолом не реагирует. Алкилирование происходит только после некоторого концентрирования реакционной смеси отгонкой части воды при 110—115°. Алкилировать ацетоуксусный эфир в водно-щелочной среде не удается ни хлористым диметилдобензиламмонием, ни бромистым диметилбензил-

фениламмонием; получают лишь продукты расщепления ацетоуксусного эфира. Алкилировать ацетоуксусный эфир бромистым диметилбензилфениламмонием удалось при 6-часовом нагревании эквимолярной смеси обоих продуктов на кипящей водяной бане, выход 30% [21]. Полное расщепление ацетоуксусного эфира при его нагревании в водно-щелочной среде с бромистым диметилбензилфениламмонием и образование продуктов алкилирования в аналогичных условиях при наличии алкилгалогенида [4, 19] явно свидетельствуют о том, что по своей скорости реакция алкилирования галоидными алкилами намного превосходит не только реакцию алкилирования четвертичными аммониевыми солями, но и реакцию расщепления ацетоуксусного эфира водной щелочью. Все это указывало на то, что и в случае устойчивого в щелочной среде алкилируемого соединения не удастся алкилировать бромистым диметилбензилфениламмонием в присутствии галоидного алкила. И действительно, при нагревании фенола с эквимолярной смесью бромистого диметилбензилфенилмония, 1,3-дихлор-2-бутена и водной щелочи на кипящей водяной бане был получен только продукт алкилирования 1,3-дихлор-2-бутеном [21].

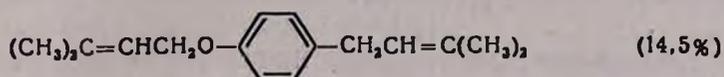
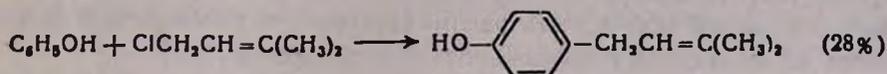


Интересно отметить, что в присутствии эквимолярного количества четвертичной аммониевой соли, в отличие от алкилирования фенола тем же 1,3-дихлор-2-бутеном, но в присутствии лишь каталитического количества четвертичной аммониевой соли [19], реакция не сопровождается алкилированием в ядро и приводит почти исключительно к продукту O-алкилирования. Выход эфира фенола за 25 мин 52%, продукта диалкилирования—не более 1%. Это согласуется с наблюдением [19], что наличие ЧАС повышает выход O-алкилированного продукта.



Возможность образования диалкилированного продукта в результате алкилирования в ядро первоначально образующегося 3-хлор-2-бутенилового эфира или O-алкилирования продукта его перегруппировки исключается опытами, показывающими устойчивость 3-хлор-2-бутенилового эфира в условиях реакции как при добавлении 1,3-дихлор-2-бутена, так и в его отсутствие. Остается предположить, что он образуется в результате непосредственного C-алкилирования с последующим O-алкилированием. Отсутствие промежуточного продукта C-алкилирования обус-

ловлено, по-видимому, его большей реакционной способностью по сравнению с фенолом. Интересно, что, изменив порядок прибавления компонентов, а именно, прибавляя 1,3-дихлор-2-бутен к раствору фенола в водной щелочи, можно наряду с эфиром фенола выделить с небольшим выходом (11%) и *n*-(3-хлор-2-бутенил)фенол. Аналогичные результаты получаются и при алкилировании фенола 1-хлор-3-метил-2-бутеном [21].



Из данных табл. 4 видно, что наличие каталитических количеств аммониевых солей влияет не столько на общий выход продуктов алкилирования в водно-щелочной среде, сколько на соотношение выходов продуктов С- и О-алкилирования, сильно повышая выход последнего [20].

Таблица 4

Выход продуктов алкилирования фенола 1,3-дихлор-2-бутеном под действием 10 н раствора едкого кали за 25 мин при 90–95° в отсутствие и в присутствии солей III и IV [20]

Выходы продуктов алкилирования, %	При эквимольном количестве компонентов			При двойном молярном количестве ДХБ и щелочи		
	—	+III	+IV	—	+III	+IV
Моно-	30,6	46,5	67	46	78,6	80,5
ди-	23,5	11	7,6	25	11,2	12,8

При алкилировании ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном наряду с моноалкилированным продуктом образуется и диалкилированный, представляющий собой исключительно продукт С-алкилирования; при кипячении со спиртовым раствором едкого кали полностью превращается в ди(3-хлор-2-бутенил)уксусную кислоту [20]. Присутствие в реакционной смеси каталитических количеств хлористого диметилдбензиламмония (III) благотворно влияет и на алкилирование этилмеркаптана и тиофенола [20] (табл. 5).

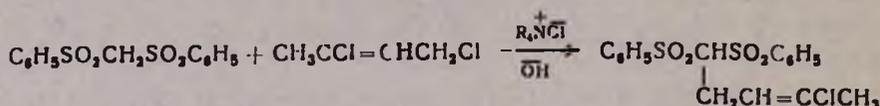
Таблица 5

Алкилирование под действием 5 н раствора едкого кали в присутствии и в отсутствие соли III за 5 мин

Алкилируемое соединение в присутствии и в отсутствие соли III	Температура, °С	Выходы, %
Этилмеркаптан —	90–95	37,3
Этилмеркаптан + (III)	90–95	68,7
Тиофенол —	40	61,0
Тиофенол + (III)	40	86,0

В качестве единственного продукта реакции при алкилировании тиофенола образуется 3-хлор-2-бутенилфенилсульфид.

Влияние соли III замечено и при алкилировании ди(фенилсульфонил)метана 1,3-дихлор-2-бутеном. Выход моноалкилированного продукта--(3-хлор-2-бутенил)ди(фенилсульфонил)метана в присутствии III при 90—95° за 25 мин составляет 94,1%. Как известно, реакция алкилирования β-дисульфонов приводит к образованию диалкилированных продуктов [26]. Алкилирование в водно-щелочной среде в присутствии аммониевых солей может быть рекомендовано как удобный способ получения моноалкильных производных β-дисульфонов [20].



В табл. 6 приведены примеры N-алкилирования галоидными алкилами в присутствии каталитического количества хлористого диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммония в водно-щелочной среде при 90—95° за 25 мин [21, 27].

Таблица 6  
Результаты N-алкилирования аминов галоидными алкилами

Исходный амин	Алкилгалогенид	Выход, %
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	72,0
	$\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	80,0
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	90,0
	$\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	60,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	72,0
	$\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	81,5
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCl}_2\text{Cl}$	83,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	60,0
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	54,0
.	.	25,0*

\* В отсутствие катализатора.

Опыты по алкилированию галоидными алкилами в водно-щелочной среде в присутствии каталитических количеств ЧАС хорошо воспроизводятся, разница в выходах не более 1%. Исключение составляют лишь опыты по алкилированию ароматических аминов, где разница иногда достигает 10% и более.

После 20-летнего перерыва (1959—1978) по инициативе Торосьяна в нашей лаборатории возобновились исследования в области алкилирования органических элемент-N кислот в водно-щелочной среде в присутствии каталитических количеств четвертичных аммониевых солей.

Как уже указывалось, при алкилировании фенола 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии ЧАС выход диалкилированного продукта фенола резко падает. Естественно было ожидать, что в случае менее активного алкилгалогенида алкилирование в ядро будет еще меньше. И действительно, при алкилировании фенола бромистым амилром образуется только продукт О-алкилирования [28]. Хорошее соответствие данных по выходам алкилирования и количествам образовавшегося галогенда свидетельствует о том, что гидролиз бромистого амила практически не имеет места. Влияние природы катализатора на алкилирование фенола бромистым амилром изучалось на примере восьми ЧАС [28]. Наилучшие результаты получены при использовании бромистого диметилбензиламмония и катамина АБ (выходы 96—98%).

Алкилирование фенола бромистым амилром в присутствии ЧАС на основе N-(*л*-винилбензил)пиперидина и его сополимеров со стиролом и *л*-дивинилбензолом [29] показало, что мономерные соли более эффективны (53—71%), чем полимерные (34—42%).

В реакции алкилирования ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном [30] эффективными оказались хлористый диметилдибензиламмоний (выход моноалкилирования 56, ди- 18%) и катамин АБ (моно- 66%, ди- 10%). На примере катамина АБ установлено, что повышение температуры реакции незначительно увеличивает выход. Оно больше действует на соотношение моно- и диалкилирования, увеличивая выход моноалкилирования. Так, при 30° выход моноалкилированного продукта 11, а ди- 35%, при 60° моно- 48, ди- 18%, при 90° моно- 66, ди- 10% [30].

Алкилирование ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии полдиаммониевых солей приводит в основном к образованию диалкилированного продукта (32—45%), моноалкилированного лишь 3—4%. В присутствии двойного молярного количества 1,3-дихлор-2-бутена выход продукта диалкилирования 65% [31].

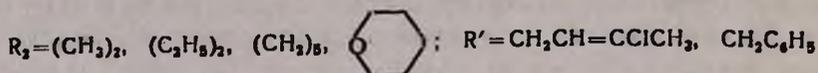
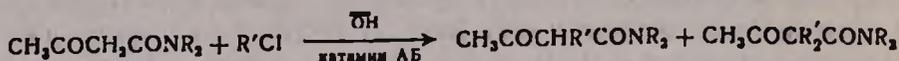
Изучалось алкилирование ацетоуксусного эфира под действием твердых щелочных агентов—поташа и порошка едкого кали в присутствии хлористого триэтилбензиламмония [32]. При этом благотворное влияние оказывает добавление к реакционной смеси толуола или бензола. При использовании едкого кали основным продуктом является ди(3-хлор-2-бутенил)ацетоуксусный эфир (20—43%), монозамещенного продукта образуется 15—17%.

При использовании поташа наблюдается обратная картина: монозамещенного продукта образуется 36—48%, а дизамещенного—15%.

Изучается возможность алкилирования АУЭ электрохимическим методом [33]. Из нижеприведенных данных по выходу продуктов алкилирования АУЭ 1,3-дихлор-2-бутеном под действием 1 *н* водного раствора едкого кали [а] в отсутствие катализатора (19%); б) в отсутствие катализатора, электрохимическим методом (29, 3); в) в присутствии катамина АБ (49,0%); г) в присутствии катамина АБ, электрохимическим методом (61%)] видно, что при проведении реакции электрохимическим методом выход продуктов заметно повышается.

Изучалось также алкилирование амидов ацетоуксусной кислоты. Интерес к этому вызван, в частности, и тем, что амиды ацетоуксусной

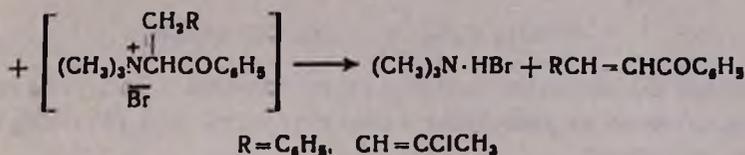
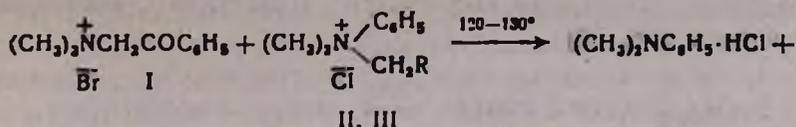
кислоты и их производные обладают высокой противомикробной активностью. Алкилирование амидов I—IV проводили в присутствии катамина АБ. В качестве алкилирующих агентов применялись хлористый бензил и 1,3-дихлор-2-бутен [34].



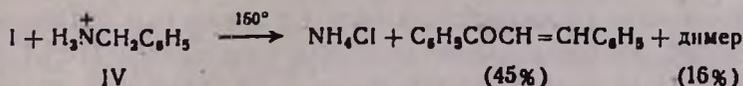
При этом образуются лишь продукты С-алкилирования, в основном, моно- (65—75%). Продукты диалкилирования образуются лишь в случае 1,3-дихлор-2-бутена, и то с невысокими выходами. В отличие от этого в суперосновной среде (ДМСО, КОН) образуется диалкилированный продукт [34]. Наряду с реакцией алкилирования имеет место незначительный щелочной гидролиз исходных и алкилированных амидов. В аналогичных условиях в отсутствие алкилирующего агента исходные амиды гидролизуются на 50%.

В литературе нам не удалось найти работ по использованию в качестве С-Н кислот самих четвертичных аммониевых солей. Имеются многочисленные исследования по внутримолекулярному алкилированию в четвертичных аммониевых основаниях, строение которых допускает такую возможность. Примерами внутримолекулярного С-алкилирования являются давно открытые и широко изучаемые по настоящее время перегруппировки Стивенса и Соммеле.

Исследования по межмолекулярному алкилированию четвертичной аммониевой соли четвертичной аммониевой солью, по-видимому, отсутствуют. В свое время для того, чтобы установить внутримолекулярный характер открытой им реакции, Стивенс подвергнул перегруппировке смесь двух четвертичных аммониевых солей, каждая из которых способна подвергаться перегруппировке. Отсутствием смешанного продукта перегруппировки был подтвержден внутримолекулярный характер реакции [35]. Этот эксперимент, подтверждая внутримолекулярный механизм перегруппировки Стивенса, не исключал возможность межмолекулярного С-алкилирования аммониевых солей в тех случаях, когда внутримолекулярный механизм если и не исключается, то во всяком случае затруднен. Сначала нами была изучена возможность межмолекулярного термического С-алкилирования четвертичной аммониевой соли четвертичной аммониевой солью [36—38]. В качестве алкилируемой соли был выбран бромистый триметилфенациламмоний (I), а в качестве алкилирующих солей—хлористые диметилбензилфениламмоний (II), диметилфенил(3-хлор-2-бутенил)- (III) и бензиламмоний (IV). В результате 3-часового нагревания смеси солей I с II и III были получены бензилдвенадцетофенон (халкон) с выходов 40%, наряду с димером халкона (12%), и 3-хлоркротилиденацетофенон (37%), наряду с его полимером (17%), соответственно [36].

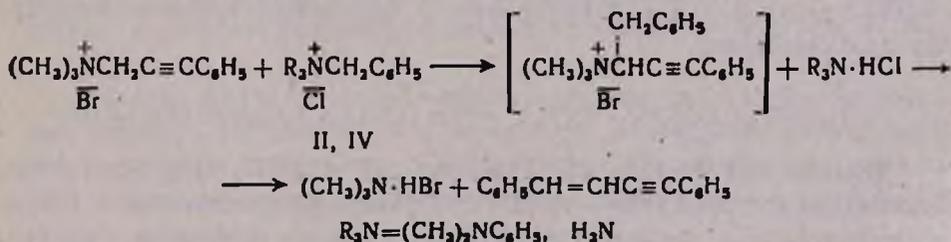


Для алкилирования солью IV потребовалась более высокая температура (150°). Выходы указаны на схеме [36]:

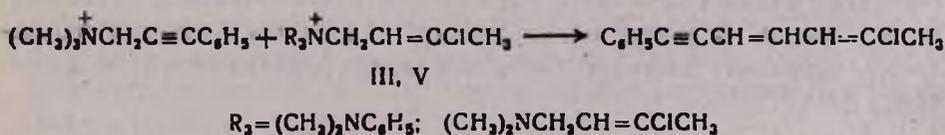


Как видно из приведенных данных, продукты алкилирования в условиях реакции подвергаются β-отщеплению с образованием α-непредельных кетонов.

Аналогичным путем был алкилирован и бромистый триметил-3-фенилпропаргиламмоний солями II, III, IV и диметилди(3-хлор-2-бутил)-аммонием (V). В условиях реакции продукты алкилирования солями II и IV расщепляются с образованием 1,4-дифенилвинилацетилену с выходом 42 и 62%, соответственно.



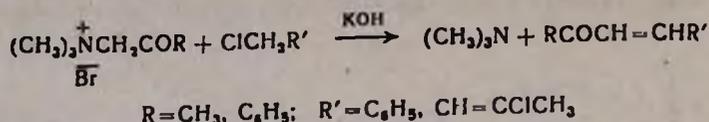
Конечным продуктом алкилирования солями III и V является 1-фенил-6-хлоргептин-1-диен-3,5 с выходом 5 и 18%, соответственно [38].



Таким образом, было показано, что в реакциях термического алкилирования четвертичными солями аммония в роли СН-кислоты может выступать и ЧАС.

Далее было показано, что и в водно-щелочной среде в роли СН-кислоты можно использовать ЧАС и алкилировать ее галогидными алкилами. Следовало ожидать, что и в этом случае вслед за алкилированием последует β-отщепление. И действительно, в результате нагревания в течение 1 ч на кипящей водяной бане смеси эквимольных количеств ЧАС и алкилгалогенида с двойным молярным количеством 40% вод-

ного раствора едкого кали были получены продукты С-алкилирования-расщепления [38, 39].



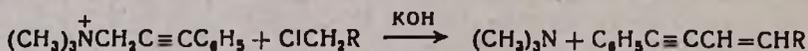
Наряду с основными продуктами образуются и продукты гидролиза алкилгалогенида, не вошедшая в реакцию часть соли (35—50%) возвращается обратно.

Как халкон, так и бензальацетон имеют *цис*-конфигурацию. Выходы ниже, чем при термическом алкилировании солями аммония в безводной среде в отсутствие щелочи.

В результате взаимодействия соли I с хлористым бензилом в присутствии 40% раствора едкого кали получены халкон (40%) и димер халкона (8,7%). В аналогичном опыте с 4% раствором едкого кали, насыщенным хлористым калием, выход халкона составляет 53%. В опыте с порошком едкого кали выход халкона 50%, в суперосновной среде (ДМСО, КОН)—56,9%. Наряду с халконом образуются бензиловый спирт и дибензиловый эфир [40].

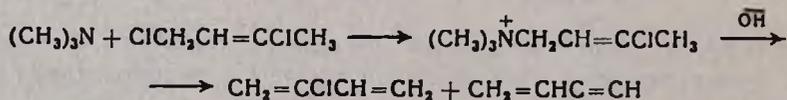
Взаимодействие с хлористым бензилом приводит к образованию бензилиденацетона с выходом 27%, а с 1,3-дихлор-2-бутеном выход 3-хлоркротилиденацетона 16,7% [39].

Аналогичным путем хлористым бензилом и 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде алкилирован и бромистый триметил-3-фенилпропаргиламмоний.



Выходы при  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$  40—42%, при  $\text{CH}=\text{CClCH}_3$  41%. Как видно, алкилирование бромистого триметил-3-фенилпропаргиламмония 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде приводит к лучшим выходам, чем его термическое алкилирование солями III и V [38].

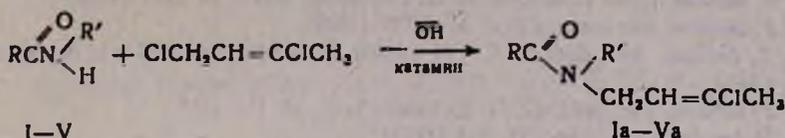
Наряду с основным продуктом имеет место образование продуктов гидролиза алкилгалогенида с дальнейшим алкилированием образовавшегося спирта. В случае алкилирования 1,3-дихлор-2-бутеном наблюдается выделение незначительных количеств винилацетилен и хлоропрена [38].



Алкилирование можно проводить и в разбавленном водном растворе едкого кали (0,6 н), насыщенном хлористым калием. В этих условиях выделения винилацетилен не наблюдается.

Как уже указывалось, монозамещенные ацетамиды (ацетаниlid, фенацетин) успешно алкилируются 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде в присутствии ЧАС [18]. В продолжение этих исследований с

целью получения дизамещенных производных карбоновых кислот, обладающих антикоррозийной активностью, были алкилированы монозамещенные амиды уксусной, пропионовой и масляной кислот (I—V) 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии катамипа АБ [41].

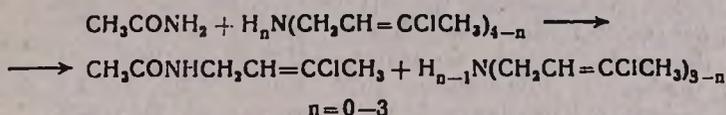


I—V

Ia—Va

	I	II	III	IV	V
R	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
R'	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	o-CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n-CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
Выходы, %	83	92	92	75	71

Попытка алкилировать в этих условиях ацетамид не увенчалась успехом, т. к. имеет место гидролиз. Естественно было ожидать положительных результатов при термическом алкилировании солями аммония [42]. В качестве алкилирующих были выбраны соли аммония, содержащие от одного до четырех 3-хлор-2-бутенильных групп.

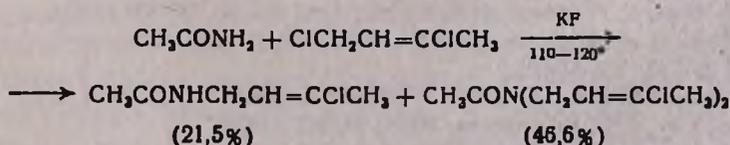


Во всех случаях имеет место образование N-3-хлор-2-бутенилацетамида. При  $n=0$  выход 62%, при  $n=1$  и 2 выходы невысокие—15—20%, что связано с побочной реакцией отщепления хлоропрена [43]. При  $n=3$  выход 85%.

Реакция Гейлета-Илиона (взаимодействие гидрохлоридов первичных аминов с амидами [44]) в литературе рассматривается как ацилирование аминов амидами карбоновых кислот. Исследованиями показано [42], что ее правильнее рассматривать как алкилирование амидов солями алкиламмония.

Можно было ожидать успеха и при алкилировании под действием твердых щелочных агентов [45]. И действительно, в результате направленного ацетамида с 1,3-дихлор-2-бутеном или хлористым бензилом в присутствии поташа или порошкообразного едкого кали и каталитических количеств хлористого триэтилбензиламмония (ТЭБА) были получены соответствующие N-моно- и N,N-дизамещенные ацетамиды. Выходы продуктов оказались невысокими [32].

Алкилировать ацетамид удастся при использовании в качестве основного агента безводного фтористого калия [46].



Некоторые из полученных моно- и дизамещенных амидов, содержащих 1,3-дихлор-2-бутенильную группу, являются хорошими ингибиторами кислотной коррозии металлов [47, 48].

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Макоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
2. Г. О. Торосян, С. Л. Парвян, Арм. хим. ж., 34, 351 (1981).
3. J. Jarrousse, C. r., 232C, 1424 (1951).
4. А. Т. Бабалян, Нина Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1887 (1954).
5. А. Т. Бабалян, Авт. свид. СССР № 12780 (1949).
6. А. Т. Бабалян, Авт. свид. СССР № 196803 (заяв. 10. III. 1951 г.), Бюлл. изобр. 12 (1967).
7. А. Т. Бабалян, Авт. свид. СССР № 14048, Заяв. 19. III. 1951.
8. А. Hofmann, Lieb. Ann., 78, 253 (1851).
9. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат. ест. техн. н., 3, 563 (1950).
10. А. Т. Бабалян, Нина П. Гамбарян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат. ест. техн. н. 6, 73 (1953).
11. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, Сб. статей ЖОХ, том I, 66 (1953).
12. А. Е. Порай-Кошиц, студ. А. Ф. Максимов, ЖРХО, 43, 673 (1911).
13. А. Е. Порай-Кошиц, Тр. Ленинградского хим.-тех. инст., 1, 7 (1934).
14. Н. Л. Кнунянц, ЖОХ, 17, 2853 (1937).
15. Отчет ИОХ за 1953 г., стр. 40—41.
16. А. Т. Бабалян, Н. Г. Варганян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат. ест. тех. н., 5, 39 (1952).
17. W. Schlenk, J. Holts, Ber., 49, 603 (1916).
18. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат. ест. техн. н., 8, 81 (1955).
19. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 27, 1201 (1957).
20. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, ДАН Арм. ССР, 28, 67 (1959).
21. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Т. А. Азизян, ДАН Арм.ССР, 31, 79 (1960).
22. D. S. Tarbell, J. R. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 65, 233 (1943).
23. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонов, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 429.
24. E. Wedekind, F. Paschke, Ber., 43, 1303 (1910).
25. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, ДАН Арм.ССР, 30, 271 (1960).
26. M. W. Stonup, J. Am. Chem. Soc., 74, 1225 (1952).
27. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, Н. Г. Варганян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 30, 2263 (1960).
28. С. Л. Парвян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 32, 708 (1979).
29. Г. О. Торосян, С. Л. Парвян, А. Т. Мкртчян, Г. М. Погосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 35, 640 (1982).
30. С. Л. Парвян, Г. С. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 33, 927 (1980).
31. Г. О. Торосян, С. Л. Парвян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 432 (1981).
32. Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, С. Л. Парвян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 470 (1981).
33. Н. М. Аракелян, Г. О. Торосян, С. Л. Парвян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 888 (1981).
34. Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ., 18, 1628 (1982).
35. T. S. Stevens, W. W. Snedden, E. T. Stiller, T. Thompson, J. Chem. Soc., 1930 2119.
36. А. Т. Бабалян, Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, ДАН Арм.ССР, 70, 179 (1980).
37. Г. Г. Гекчян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 465 (1981).
38. Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 660 (1981).
39. Г. Г. Гекчян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 34 (1981).
40. Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 709 (1981).
41. Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, Д. Г. Рафаелян, Т. Р. Меликян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 33, 772 (1980).
42. Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 228 (1981).
43. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, ЖОХ, 31, 819 (1961).
44. К. В. Вацура, Г. М. Мищенко, Именные реакции в органической химии, Изд. «Химия», М., 1976, стр. 139.
45. M. Fedorinski, K. Wojciechowski, Z. Metacez, M. Nakosza, J. Org. Chem., 43, 4682 (1972).

46. А. Т. Бабалян, Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, Арм. хим. ж., 34, 436 (1981).  
47. С. Б. Антонян, Н. К. Тагмазян, Т. Р. Меликян, Д. Г. Рафаелян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 1025 (1981).  
48. С. Б. Антонян, Г. Г. Гекчян, Н. К. Тагмазян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 1027 (1981).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 167—173 (1983 г.)*

УДК 547.315.2+547.364

## РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### СIX. СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С СОПРЯЖЕННЫМИ И КУМУЛИРОВАННЫМИ КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

Ж. А. ЧОБАНЯН, С. А. ВОРСКАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 VII 1982

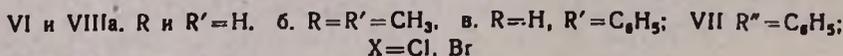
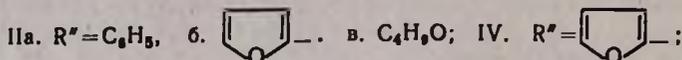
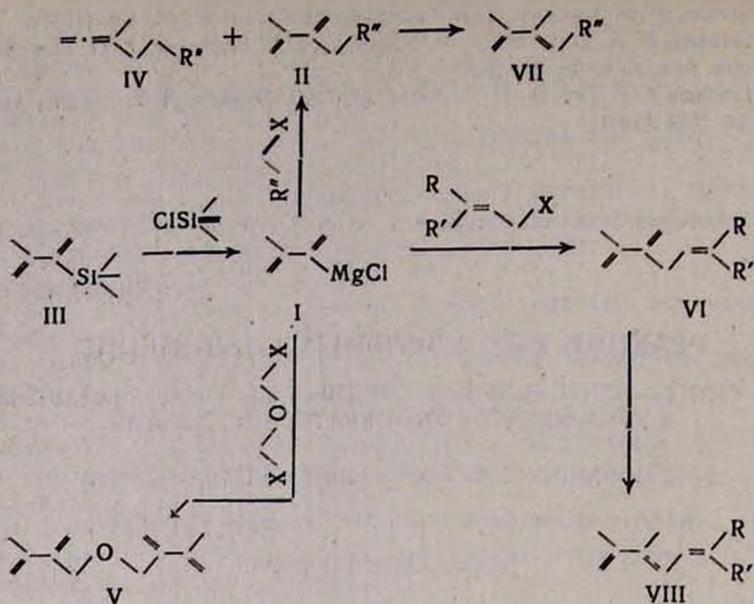
Разработан метод синтеза изоаллосцимена и непредельных соединений с сопряженными и кумулированными кратными связями на основе комплекса Гриньяра, полученного из 2-метил-3-хлор-1,3-бутадиена.

Табл. 3, библиограф. ссылки 4.

Вопросы синтеза непредельных функционально замещенных соединений на основе реагента Гриньяра, полученного из диеновых хлоридов, были предметом обсуждений наших предыдущих сообщений [1, 2]. В связи с этим определенный интерес представляет вовлечение в круг наших исследований 2-метил-3-хлор-1,3-бутадиена, что позволило бы синтезировать молекулы, содержащие скелет изопрена. С другой стороны, разработанные в литературе методы получения реагента Гриньяра, содержащего 2-метил-1,3-бутадиеновую группировку, на базе труднодоступных 3-метил-4-бром-1,2- и 2-метил-3-бром-бутадиенов оказались мало эффективными и поэтому было исследовано их взаимодействие с ацетальдегидом и винилдиметилхлорсиланом [3, 4].

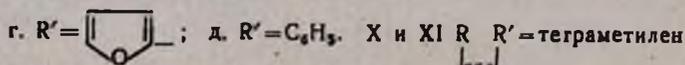
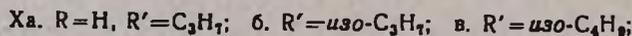
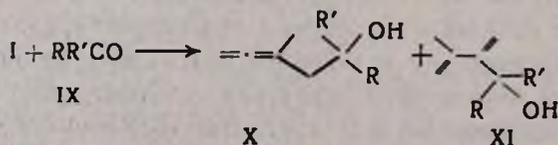
Наши исследования показали, что 2-метил-3-хлор-1,3-бутадиен гладко реагирует с магнием в присутствии каталитического количества хлористого цинка и йода в тетрагидрофуране с образованием комплекса Гриньяра I. Далее выяснилось, что последний вступает в реакцию с триметилхлорсиланом,  $\alpha$ -хлорэфирамп, галогенидами аллильного и бензильного типов в присутствии каталитического количества хлористой меди с образованием продуктов нормального замещения 1,3-диеновых углеводородов II, III, V, VI с хорошими выходами.

Исключение составляет реакция с фурфурилхлоридом, где в отличие от взаимодействия реагента Гриньяра на основе хлоропрена [1] наблюдается также образование продукта с переносом реакционного центра IV. Соотношение IIб и IV составляет 3 : 1 (по ГЖХ и ПМР).



Изучение прототропии непредельных углеводородов IIa и VI a-в показало, что аналогично [2] в ДМСО в присутствии каталитического количества *трет*-бутилата калия при 60—65° путем изомеризации экзометиленовой группировки они гладко превращаются в производные сопряженного гексатриена VII и VIII a-в. Нетрудно видеть, что этим путем удалось получить изоаллоцимен (VIIIб)—структурный изомер аллоцимена с хорошим выходом. Следует отметить, что реакция стереоспецифична и приводит к образованию одного из ожидаемых конфигурационных изомеров по ГЖХ, однако нам не удалось сделать отнесение его к *цис*- или *транс*-изомеру.

Далее было выяснено, что 2-метил-3-(1,3-бутадиенил)магнийхлорид с карбонилсодержащими электрофилами, в отличие от его реакций с приведенными галогенидами и взаимодействия реagenta Гриньяра на основе хлоропрена с теми же электрофилами [1], образует смесь гомоалленовых и диеновых карбинолов с 40--50% выходом. Здесь следует отметить, что с альдегидами реакция протекает с высокой региоселективностью, приводя в основном к гомоалленовым карбинолам X a-д; последние частично содержат примеси соединений XI (1—5%).





## 2-Метил-3-замещенные-1,3-бутадиены

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	ПМР спектр, $\delta$ , м. д. (J в Гц)
				С	Н	С	Н		
IIa*	51	100—101/11	1,5410	91,26	8,90	91,14	8,86	3090, 3065, 3030, 1590, 1490, 890, 760, 740, 720, 705 ( $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$ и аром.)	1,86 уш. с (3H, $\text{CH}_2=\text{CCH}_2$ ), с (2H, $\text{CH}_2$ ), 4,82—5,2 м (4H, $2\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ), 7,1 с ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )
IIв	42	63—64/13	1,4350	77,82	11,60	77,92	11,69	1605, 1120—1060, 910	0,82 м ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,2—1,55 (4H, $2\text{CH}_2$ ), 3,4 т (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ , J 6,0), 4,2 с (2H, $\text{OCH}_2$ )
III**	43	35—36/15	1,4480	68,32	11,28	68,57	11,43	3090, 3070, 1610, 1580, 880,	0,3 с [9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ]
V	46	94—95/12	1,4940	81,11	9,92	80,90	10,11	3090, 1610, 1110—1080, 910, 890	4,12 с (4H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ )
VIa	40	72—73/162	1,4610	89,11	10,82	88,89	11,11	3100, 3090, 1645, 1590, 1000, 920, 890	3,0 д (2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ , J 6,7), 4,9—5,3 м ( $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ), 5,6—6,15 м (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ )
VIб	47	67—68/23	1,4696	88,12	11,70	82,24	11,76	3100, 3040, 1635, 1595, 890	1,7 д (6H, $2\text{CH}_3$ , J 6,0), 2,9 д (2H, $\text{CH}_2$ , J 7,0), 5,17 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ )
VIв	53	110—111/2,5	1,5675	91,13	8,82	91,30	8,70	3090, 3070, 3030, 1630, 1590, 1495, 970, 890, 750	3,1 д (2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ , J 5,9), 6,2—6,35 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$ ), 7,2 м ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )

\* Данные ПМР для  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$  группы не приводятся для IIв, V и VIа-в.

\*\* Найдено %: Si 20,74. Вычислено %: Si 20,90.

высушивалась над  $MgSO_4$ . После отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Непредельные углеводороды VII и VIII (а-в)

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	ИК спектр, $\nu$ , $cm^{-1}$	ПМР спектр, $\delta$ , м. д.
VII	83	105–106,11	1,5710	3085, 3070, 3030, 1600, 895, 865, 740, 705 (сопряж. триен и аром.)	1,9 м (6H, 2CH <sub>3</sub> ), 4,93–5,1 м (2H, H <sub>2</sub> C=), 6,6 ш (1H, =CH), 7,18 ш (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
VIIa	60	50–51/120	1,5125	3095, 3070, 3040, 1630, 1610, 990, 960, 910 (сопряж. триен)	1,88 ш (6H, 2CH <sub>3</sub> ), 4,88–5,3 м (4H, 2H <sub>2</sub> C=), 6,05–6,9 м (2H, HC=)
VIIб	66	76–77/16	1,5330	3095, 3040, 1630, 1605, 970, 885 (сопряж. триен)	1,7–1,9 м (12H, 4CH <sub>3</sub> ), 4,78–5,02 м (2H, H <sub>2</sub> C=), 6,05–6,3 м (2H, CH=)
VIII*в	90	115–116/2	—	3090, 3070, 3040, 1600, 1580, 970, 890, 760, 690 (сопряж. триен и аром.)	1,88–2,0 м (6H, 2CH <sub>3</sub> ), 4,87–5,12 м (2H, H <sub>2</sub> C=), 6,2–7,3 м (9H)

\* Т. пл. 67 °.

*Взаимодействие I с альдегидами.* Из 0,1 моля магния и 0,1 моля 2-метил-3-хлор-1,3-бутадиена получен реагент Гриньяра, к которому прибавлено 0,1 моля альдегида IX ( $R=H$ ,  $R'=C_3H_7$ , *изо*- $C_3H_7$ , *изо*- $C_4H_9$ ,



$C_6H_5$ ) при  $-10+15^\circ$ . Затем в реакционной колбе поддерживалась температура  $60-62^\circ$  в течение 1 ч. После обычной обработки и отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Физико-химические константы полученных соединений Ха-д приведены в табл. 3.

*Взаимодействие I с циклопентанонем.* К 0,1 моля I прибавлялось 8,4 г (0,1 моля) циклопентанона при  $0+5^\circ$ . Затем смесь выдерживалась 1 ч при  $60^\circ$ , после чего при  $20^\circ$  в течение 3 ч. После гидролиза выделено 5,8 г (38,0%) X и XI ( $R$  и  $R'$ =тетраметилен). Т. кип. смеси

$63-64^\circ/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,4970. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,47–1,97 м [циклопентанон, CH<sub>2</sub> (X и XI)], 2,15–2,37 т (3H, CH<sub>2</sub> и OH) 4,6 кв. т (2H, H<sub>2</sub>C=J 2,9 Гц), 4,87–5,17 м (4H, 2H<sub>2</sub>C=). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3450, 3100, 1965, 1630, 1600, 920, 860 (аллен и диен). Найдено %: C 78,66; H 10,20. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O. Вычислено %: C 78,95; H 10,53.

*Взаимодействие I с окисью этилена.* К 0,1 моля I прибавлялось 4,4 г (0,1 моля) окиси этилена с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала  $0^\circ$ . Смесь выдерживалась 1 ч при этой температуре и 3 ч при  $20^\circ$ . После обычной обработки выделено 2,75 г (49,1%) XII и XIII в соотношении 3 : 1. Т. кип. смеси  $75-76^\circ/14$  мм,  $n_D^{20}$  1,482 0.

## Гомоалленовые карбинолы Ха-д

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	ПМР спектр, $\delta$ , м. д. ( $J$ в Гц)
				С	Н	С	Н		
а	47	58—59/2,5	1,4689	76,91	11,57	77,14	11,43	3400, 1970, 850 (ОН и аллен)	0,7—1,05 м (3Н, $\text{CH}_2$ ), 1,3—1,5 м (4Н, $2\text{CH}_2$ ), 1,7 т (3Н, $\text{CH}_2$ , $J$ 2,9), 1,9—2,2 м (3Н, $\text{CH}_2$ и ОН), 3,5—3,9 м (1Н), 4,63 кв. т ( $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ , $J$ 2,9)
б	48	54—55/2,5	1,4640	77,31	11,18	77,14	11,43	3450, 1965, 860 (ОН и аллен)	0,87 д (6Н, $2\text{CH}_2$ , $J$ 6,0), 1,66 т (3Н, $\text{CH}_2$ , $J$ 3,3), 1,8—2,3 м (4Н, $\text{CH}_2$ , ОН и $\text{HC}\langle$ ), 3,28—3,5 м (1Н), 4,56 кв. т ( $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ , $J$ 3,3)
в	48	56/2	1,4660	77,78	11,81	77,92	11,69	3400, 1960, 860 (ОН и аллен)	0,86 д (6Н, $2\text{CH}_2$ , $J$ 5,9), 1,1—1,38 м (3Н, $\text{CH}_2$ и $\text{CH}\langle$ ), 1,68 т (3Н, $\text{CH}_2$ , $J$ 3,3), 1,8—2,13 м (3Н, $\text{CH}_2$ и ОН), 3,45—3,9 м (1Н), 4,63 кв. т (2Н, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ , $J$ 3,3)
г	40	83—84/1	1,5198	72,97	7,41	73,17	7,32	3430, 3120, 1620, 1520, 1450, 860, 820, 750 (ОН, аллен и фурфурил)	1,62 ш (3Н, $\text{CH}_2$ ), 2,2—2,5 м (2Н, $\text{CH}_2$ ), 3,1 ш (ОН), 4,4—4,82 м (3Н, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ и Н), 6,1—6,35 м (2Н, $\beta,\beta'$ -Н фурила), 7,35 ш (1Н, $\alpha$ -Н фурила)
д	40	96—97/2	1,5450	82,82	7,96	82,70	8,05	3400, 3090, 3070, 3040, 1955, 1590, 1450, 860, 750, 710 (ОН, аллен и аром.)	1,68 т (3Н, $\text{CH}_2$ , $J$ 3,0), 2,0—2,35 ш (ОН), 4,65 кв. т (2Н, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ , $J$ 3,0), 7,35 с ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )

ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: XIII 1,66  $\tau$  (3H, CH<sub>3</sub>, J 3 Гц), 2,48  $\tau$  (2H, =CCH<sub>3</sub>, J 7,0 Гц), 3,6 м (2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 4,1 с (1H, OH), 4,55 м (2H, H<sub>2</sub>C=). XII 1,89 с (3H; CH<sub>3</sub>), 2,48  $\tau$  (2H, =CCH<sub>3</sub>, J 7,0 Гц), 3,6 м (2H, CH<sub>2</sub>OH). 4,1 с (1H, OH), 5,0—5,13 м (4H, 2H<sub>2</sub>C=). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3400, 3100, 1970 1635, 1605, 900, 860, 750 (H<sub>2</sub>C=C сопряж., аллен и OH). Найдено %: C 74,79; H 10,95. C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O. Вычислено %: C 75,00; H 10,71.

**ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ**

CIX. ԶՈՒԳՈՐԴՎԱԾ ԵՎ ԿՈՒՄՈՒԼԱՑՎԱԾ ԲԱԶՄԱԿԻ ԿԱԳԵՐՈՎ  
ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

ժ. Ա. ՉՈՐԱՆՅԱՆ, Ս. Ա. ՈՐՍԿԱՆՅԱՆ Ե Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

*2-Մեթիլ-3-քլոր-1,3-բուտադիենից ստացված Գրինյարի ռեագենտի հիման վրա մշակվել է իզոպրոպիմենի զուգորդված և կոմուլյացված բազմակի կապերով չհագեցած միացութունների ստացման եղանակ:*

**REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS**

CIX. SYNTHESIS OF UNSATURATED COMPOUNDS WITH CONJUGATED AND CUMULATED MULTIPLE BONDS

J. A. CHOBANIAN, S. A. VORSKANIAN and Sh. O. BADANIAN

Isoalloocimene and other unsaturated compounds with conjugated and cumulated multiple bonds have been synthesized through the Grignard reagent obtained from 2-methyl-3-chloro-1,3-butadiene.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. А. А. Пашаян, С. А. Ворсканян Ж. А. Чобанян, Ш. О. Садаян, Арм. хим. ж., 34, 133 (1981).
2. Ж. А. Чобанян, С. А. Ворсканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 453 (1982).
3. E. Michel, C. Trauznowsky, Comp. rend., 287C, 408 (1968); РЖХ, 1969, 9Ж439.
4. J. W. Connolly, J. Organometal. Chem., 64, 343 (1974), РЖХ, 1974, 10Ж80.

*Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 173—177 (1983 г.)*

УДК 54.547/547.57+547.582

**АМИНОАМИДЫ 2- И 4-ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ  
КИСЛОТ И ИХ ГИДРОХЛОРИДЫ**

Д. Н. ОГАНЕСЯН, А. Ж. ТЕР-ОГАНЕСЯН, Т. Г. КАРАПЕТЯН и Г. М. ПОГОСЯН

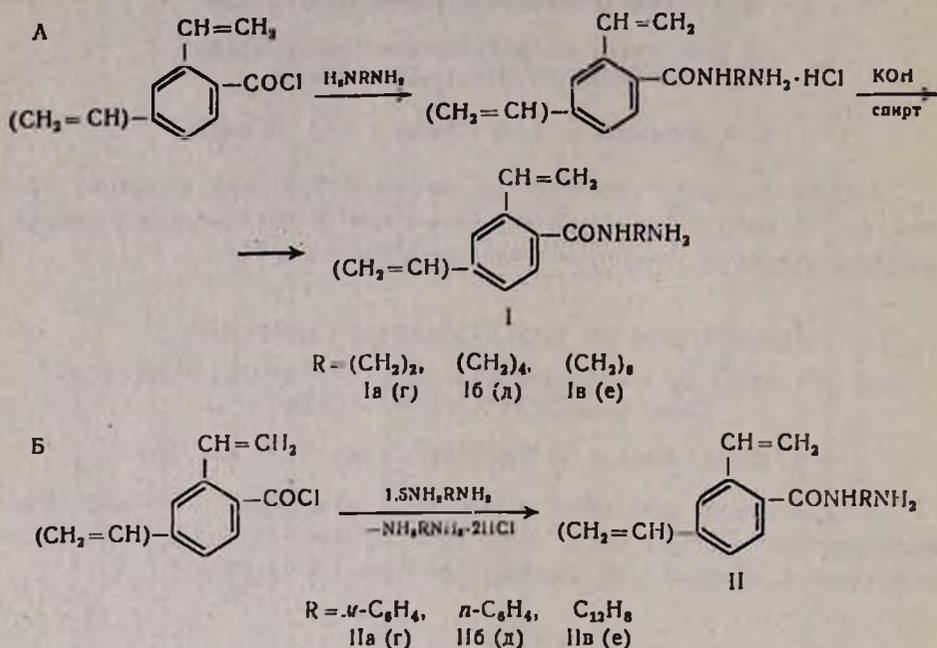
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 II 1982

Взаимодействием хлорангирида 2- и 4-винилбензойной кислоты с этилендиамином, тетраметилендиамином, гексаметилендиамипом, м- и п-фенилендиаминами и бензидином получены соответствующие аминокамиды и их гидрохлориды.

Табл. 1, библи. ссылок 6.

Известно, что аминоэфиры *p*-аминобензойной кислоты являются местноанестезирующими веществами, а аминокамиды указанной кислоты применяются при различных расстройствах сердечного ритма [1]. С учетом вышесказанного и с целью получения мономеров и сополимеров синтезированы аминокамиды и их гидрохлориды 2- или 4-винилбензойных кислот взаимодействием хлорангирида 2- или 4-винилбензойной кислоты с некоторыми алифатическими (А) и ароматическими (Б) диаминами.

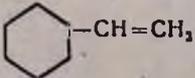


Нужно отметить, что при взаимодействии хлорангидридов изомерных винилбензойных кислот с алифатическими диаминами при молярном соотношении 1 : 1 с хорошими выходами образуются гидрохлориды ожидаемых аминокамидов. Последние при обработке спиртовым раствором едкого кали легко превращаются в соответствующие аминокалиамиды. В случае ароматических диаминов при молярном соотношении хлорангидрид: диамин, 1 : 1 вместо ожидаемых гидрохлоридов аминокалиамидов получается смесь аминокалиама и дигидрохлорида ароматического диамина.

Исходя из этого аминокалиамиды 2- и 4-винилбензойных кислот с хорошими выходами были получены при молярном соотношении хлорангидрид: диамин, 1 : 1,5, соответственно. Взаимодействием аминокалиамидов с соляной кислотой получены соответствующие гидрохлориды. Полученные соединения представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в *m*-крезоле, ДМСО, плохо растворимые в спирте, воде, ДМФА и практически не растворимые в обычных органических растворителях. Их строение подтверждено данными элементного анализа и ИК спектров.

Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементного анализа полученных соединений приведены в таблице.

Выходы и некоторые физико-химические константы аминокислот 2- и 4-винилбензойных кислот и их гидрохлоридов

Соединение, где R	Выход, %	Т. пл., °C	Вычислено, %			Найдено, %			ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$		Гидрохлориды			
			C	H	N	C	H	N	C=O, NH-		Выход, %	Т. пл., °C	Cl, %	
													вычислено	найдено
Ia	87	185–186	69,47	7,36	14,72	69,25	7,45	14,86	3295 (NH-) 1640 (C=O)	1545, 1575, 1600	88	179–180	15,66	15,48
Iб	89	150–151	71,57	8,25	12,84	71,30	8,01	12,58	3301 (NH-) 1630 (C=O)	1500, 1540, 1595	86	145–146	13,94	13,96
Iв	85	131–132	73,18	8,93	11,36	73,45	9,15	11,61	3301 (NH-) 1635 (C=O)	1510, 1560, 1600	89	127–128	12,56	12,64
IIa	78	146–147	76,1	5,9	11,6	75,85	6,1	11,2	3290 (NH-) 1645 (C=O)	1500, 1580, 1600	79	138–139	12,80	12,65
IIб	79	291–292	76,1	5,9	11,6	76,0	5,82	11,35	3300 (NH-) 1615 (C=O)	1510, 1545, 1580	76	198–199	10,14	9,79
IIв	81	218–219	76,6	5,7	8,4	76,81	5,45	8,27	3310 (NH-) 1645 (C=O)	1510, 1540, 1580 1546, 1573, 1600	78	283–284	12,90	12,98
Iг	84	230–239	69,47	7,36	14,72	69,51	7,08	14,57	3295 (NH-) 1640 (C=O)	1510, 1540, 1580	91	231–232	15,60	15,98
Iд	87	228–229	71,57	8,25	12,84	71,35	8,13	12,51	3295 (NH-) 1630 (C=O)	1510, 1540, 1578	88	220–222	13,90	13,60
Ie	86	208–209	73,18	8,91	11,36	73,3	8,71	11,41	3295 (NH-) 1630 (C=O)	1510, 1565, 1590	92	343–344	12,56	12,34
IIг	82	195–196	76,1	5,9	11,6	75,94	6,12	11,15	3290 (NH-) 1635 (C=O)	1540, 1590, 1590	76	185–186	12,9	12,06
IIд	78	360–361	76,1	5,9	11,6	76,19	6,20	11,25	3308 (NH-) 1645 (C=O)	1540, 1560	79	328–329	10,14	10,36
Iie	80	356–357	76,6	5,7	8,4	76,34	5,82	8,13	3325 (NH-) 1645 (C=O)	1590	76	347–348	12,9	12,93

Температуры плавления определены на микронагревательном приборе «Бюэциус». ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в брикетах.

*Хлорангидриды 2- и 4- винилбензойных кислот* получены по методикам [2, 3]. Этилендиамин, тетраметилендиамин и гексаметилендиамин очищены перегонкой в токе азота на колонке высотой 25 см с набивкой из стеклянных спиралей [4]. *m*- и *p*-Фенилендиамины и бензидин очищены по описанным методикам [5, 6].

*Гидрохлориды аминокламмидов винилбензойных кислот.* К раствору 0,03 моля хлорангидрида 2- или 4- винилбензойной кислоты в 50 мл сухого эфира при перемешивании прибавляют 0,03 моля соответствующего алифатического диамина в 50 мл сухого эфира и оставляют при комнатной температуре на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, тщательно промывают эфиром, перекристаллизовывают из 5% водного раствора ДМСО и сушат в вакуум-эксикаторе.

*Аминокламмиды винилбензойных кислот.* К раствору 0,01 моля гидрохлорида аминокламмиды 2- или 4- винилбензойной кислоты в 50 мл метанола при перемешивании прибавляют раствор 0,011 моля едкого кали в 30 мл метанола, 50 мг гидрохинона и оставляют при комнатной температуре на ночь. Затем смесь нагревают при температуре кипения метанола 30—40 мин, отгоняют метанол, остаток перекристаллизовывают из 20% водного метанола и полученный аминокламмид сушат в вакуум-эксикаторе.

*Амиоариламиды винилбензойных кислот.* Смесь 0,03 моля хлорангидрида 2- или 4- винилбензойной кислоты, 0,045 моля соответствующего ароматического диамина, 50 мг гидрохинона в 100 мл сухого эфира при перемешивании кипятят 1 ч. Выпавший гидрохлорид ароматического диамина отфильтровывают, промывают эфиром. Эфирные растворы обрабатывают 10% раствором едкого натра, тщательно промывают до нейтральной реакции, сушат сульфатом магния, удаляют эфир, остаток перекристаллизовывают из 10% водного раствора ДМСО и полученный амиоариламид сушат в вакуум-эксикаторе.

*Гидрохлориды амиоариламидов винилбензойных кислот.* К раствору 0,01 моля соответствующего амиоариламида 2- или 4-винилбензойной кислоты в 30 мл ДМСО добавляют 0,5 г (0,015 моля) соляной кислоты и оставляют при комнатной температуре на ночь. Затем смесь вливают в ледяную воду, отфильтровывают выпавший гидрохлорид, промывают ледяной водой, перекристаллизовывают из 10% водного раствора ДМСО, полученный гидрохлорид сушат в вакуум-эксикаторе.

2- և 4-վինիլթենջոնսպան Թթուների ԱՄԻՆՈԱՄԻՆԻՆԵՐԸ  
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻԴՐՈՔԼՈՐԻՏԻՆԵՐԸ

Դ. Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա. Ժ. ՏԵՐ-ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ,  
Տ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

2- և 4-վինիլթենջոնական Թթուների քլորանհիդրոկլորիդների փոխազդեցու-  
թյամբ էթիլենդիամինի, տետրամեթիլենդիամինի, հեքսամեթիլենդիամինի,

Ա- և պ-ֆենիլենդիամինի և բենզիդինի հետ սինթեզվել են նշված թթուների ամինոամիդները և նրանց հիդրոքլորիդները:

## AMINOAMIDES OF 2- AND 4-VINYLBENZOIC ACIDS AND THEIR HYDROCHLORIDES

D. N. OVANNISSIAN, A. Zh. TER-OVANNISSIAN, T. G. KARAPETIAN  
and G. M. POGOSSIAN

The corresponding acid amides and their hydrochlorides have been synthesized by the interaction of 2- and 4-vinylbenzoic acid chlorides with ethylene, tetramethylene, hexamethylene and meta and para-phenylenediamines.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Мелентьева, Фармацевтическая химия, Изд. «Медицина», М., 1968, стр. 312, 322.
2. Г. М. Погосян, Т. Г. Карпетян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 6, 139 (1970).
3. Н. А. Адрова, К. К. Хоменкова, ЖОХ, 32, 2267 (1962).
4. У. Серансон, Т. Кемпбел, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 81, 101, 107.
5. Синтезы орг. препаратов, сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 509.
6. Препаратив. орг. химия, Изд. «Химия», М., 1964, стр. 748.

Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 177—181 (1983 г.)

УДК 547.269.352.2+574.24

## ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

### ХИИ. СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ моно- И бис-β-ХЛОРЕТИЛСУЛЬФОАМИДОВ

Л. А. ГРИГОРЯН, М. А. КАЛДРИКЯН, Г. М. ПАРОНИКЯН и Л. Г. АКОПЯН

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

Поступило 16 IV 1982

Синтезированы моно- и бис-β-хлорэтиламиды *p*-алкоксибензолсульфоновых кислот. Изучено их противоопухолевое, гипогликемическое и мутагенное действие. Табл. 3, библиография 10.

Со времени открытия в 1946 г. Джилльэном и Филиппсом [1] противоопухолевого действия азотистых аналогов иприта внимание исследователей было направлено к поискам так называемых «транспортных форм» хлорэтиламинов [2], в результате чего синтезировано большое количество его различных производных [3, 4]. С целью поиска новых соединений со сниженной токсичностью [5, 6], а также обладающих повышенной скоростью ферментативного расщепления [7, 8], нами принят синтез сульфонамидов I—V, VI—X и изучены их некоторые биологические свойства.



### Экспериментальная часть

ТСХ осуществляли на пластинках «Silufol-254» в системе бензол—ацетон (15 : 2 для I—V; 15 : 1 для VI—X), проявление в УФ свете. ПМР спектры сняты на спектрометре «Варнан Т-60» (растворитель дейтеро-хлороформ, внутренний стандарт тетраметилсилан), ИК спектры—на приборе UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе МХ-1303. Ионизирующее напряжение 30 эВ. Температура нагревания 40°.

*β*-Хлорэтиламиды *n*-алкоксибензолсульфоновой кислоты (I—V). К раствору 0,03 моля *n*-алкоксибензолсульфонилхлорида в 30 мл метанола при перемешивании и 10° добавляют каплями 1,2 г (0,035 моля) этиленмина в 15 мл метанола. Перемешивание продолжают при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем при охлаждении пропускают ток сухого хлористого водорода в течение 3 мин. Отгоняют большую часть метанола, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из 60% этанола (табл. 1).

Таблица 1

*β*-Хлорэтиламиды *n*-алкоксибензолсульфоновых кислот

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °С	R <sub>f</sub>	Найдено, %			Вычислено, %		
					Cl	N	S	Cl	N	S
I	CH <sub>3</sub>	65	61—62	0,44	14,23	6,05	12,81	14,20	5,61	12,84
II	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70	81—82	0,45	13,14	5,61	11,75	13,44	5,31	12,15
III	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	76	77—78	0,51	12,90	5,11	11,23	12,76	5,04	11,54
IV	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	71	63—64	0,55	12,33	4,78	11,05	12,15	4,80	10,98
V	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	69	87—88	0,60	12,48	4,63	10,68	12,15	4,80	10,98

ИК спектр, см<sup>-1</sup>:  $\nu_{SO_2}^s$  1170—1180;  $\nu_{SO_2}^{as}$  1355—1370. ПМР спектр II,  $\delta$ , м. д.: (1,42, 4,10) (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); (7,03, 7,81) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); (3,39) (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl); (5,3) (NH).

*бис*-(*β*-Хлорэтил)амиды *n*-алкоксибензолсульфоновой кислоты (VI—X). К раствору 1,78 г (0,01 моля) гидрохлорида *бис*-*β*-хлорэтиламина в 7 мл сухого пиридина прибавляют порциями 0,005 моля *n*-алкоксибензолсульфонилхлорида и содержание колбы нагревают на кипящей водяной бане 1 ч. Охлаждают, разбавляют 20 мл воды, осевшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из 80% этанола (табл. 2). ПМР спектр VII,  $\delta$ , м. д.: (1,47, 4,13) (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); (7,01, 7,76) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); (3,56) [—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>].

*N*-*β*-Хлорэтил*N*-нитрозамид *n*-этоксibenзолсульфоновой кислоты (XVI). Сульфонамид II растворяют в теплой разбавленной уксусной кислоте (1 : 10). Смесь охлаждают до 5° и добавляют при перемешивании в течение 7—10 мин порциями 0,82 г (0,012 моля) нитрита натрия. Перемешивание продолжают в течение 40 мин. Разбавляют 5 мл ледяной воды, экстрагируют хлороформом. Хлороформный слой обрабатывают 0,5 М раствором едкого кали, высушивают. Отгоняют растворитель, осевшие кристаллы отделяют и перекристаллизовывают из 50% этанола. Выход 0,5 г (62,5%), т. пл. 53—54°. Найдено %: N 9,60; S 11,74; Cl 12,90. C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено %: N 10,10; S 11,62; Cl 12,84.

Бис-(β-Хлорэтил)амиды *n*-алкоксибензолсульфоновых кислот

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %			Вычислено, %		
					Cl	N	S	Cl	N	S
VI	CH <sub>3</sub> *	75	74—75	0,50	22,40	4,10	9,88	22,71	4,48	10,27
VII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71	82—83	0,56	22,00	4,01	9,68	21,73	4,29	9,82
VIII	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	67	69—70	0,66	20,40	4,07	9,03	20,83	4,11	9,42
IX	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70	75—76	0,73	20,30	4,12	9,04	20,01	3,95	9,05
X	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	72	62—63	0,77	20,16	3,78	8,79	20,01	3,95	9,05

\* По литературным данным [3], т. пл. 76°.

*N*-β-Хлорэтил-*N*-цианэтиламиды *n*-алкоксибензолсульфоновой кислоты (XI—XV). Смесь 0,005 моля I—V, 0,78 г (0,15 моля) акрилонитрила, 5 мл триэтиламина и 5 мл воды нагревают на водяной бане 10—12 ч до исчезновения [по данным ТСХ, на силуфоле в системе бензол—ацетон (15 : 2)] пятна исходного. После отгонки растворителя образуется масло, которое несколько раз промывают эфиром (табл. 3).

Таблица 3

*N*-(β-Хлорэтил)амиды *n*-алкоксибензолсульфоновых кислот

Соединение	R	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
			Cl	N	S	Cl	N	S
XI	CH <sub>3</sub>	66	12,01	9,51	10,36	11,71	9,25	10,59
XII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72*	10,98	9,29	9,85	11,19	8,84	10,12
XIII	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70	10,40	8,23	9,34	10,71	8,46	9,69
XIV	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	65	10,46	8,45	8,90	10,28	8,12	9,29
XV	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	67	10,32	8,48	9,50	10,28	8,12	9,29

\* Т. пл. 91—92°.

В масс-спектре XI (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) наблюдаются ионы с *m/e* 316 (12) (M<sup>+</sup>), 276 (14) (M-CH<sub>2</sub>CN), 267 (37) (M-CH<sub>2</sub>Cl), 185 (100) (M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 121 (62) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sup>+</sup>.

### ԱՐԻԼՍՈՒՆԱԲՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XIII. ՄՈՆՈ- ԵՎ ԲԻՍ-β-ՔԼՈՐԷԹԻԼՍՈՒՆԱՄԻՆԵՐԻ ՄԻՔՆՁԸ  
ԵՎ ԿՆՆԱՐԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒՅՑՈՒՆԸ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԴՐԻԿՅԱՆ, Գ. Մ. ԳԱՐՈՒԿՅԱՆ Ե Լ. Գ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

Սինթեզված են պ-ալկոքսիբենզոլսուլֆոնաթթուների մանո- և բիս-β-քլոր-էթիլամիդները: Ուսումնասիրված է նրանց հակառուցքային, հիպոզիկեմիկ և մուտագեն ազդեցությունը:

## ARYLSULPHONIC ACID DERIVATIVES

### XIII. SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF MONO AND *bis*- $\beta$ -CHLOROETHYLSULPHONAMIDES

L. A. GRIGORIAN, M. A. KALDRIKIAN, G. M. PARONIKIAN and L. G. AKOPIAN

Mono and *bis*- $\beta$ -chloroethylamides of *p*-alkoxybenzenesulphonic acids have been synthesised and their antitumour, hypoglycemic and mutagenic properties have been studied.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Giltman, F. S. Phillips, Science, 103, 409 (1946).
2. З. П. Сулкина. Противоопухолевые препараты. «Наукова думка», Изд. Киев, 1978, стр. 9.
3. W. C. J. Ross, J. G. Wilson, J. Chem. Soc., 1959, 3616; E. F. Pratt, J. Lascky, J. Am. Chem. Soc., 78, 4310 (1956); H. Brintzinge, K. Pfannstiel, H. Koddenbuch, Ber., 82, 389 (1949).
4. Л. Н. Воловельский, О. П. Васильевская, ЖОХ, 38, 42 (1968); С. В. Курган, С. А. Гиллер, А. А. Грузе, ХГС, 1965, 11; М. А. Калдрикян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 23, 911 (1970).
5. O. M. Friedman, A. M. Sellman. J. Am. Chem. Soc., 70, 3082 (1948).
6. Т. С. Сафонова, ЖВХО, 18, 657 (1973).
7. B. Peezenik, J. Cancer, 6, 262 (1952).
8. E. A. Jones, W. H. Wilson, J. Chem. Soc., 1949, 547.
9. В. А. Чернов, Методы экспериментальной химиотерапии, Изд. «Медицина», М., 1971, стр. 357.
10. Г. М. Пароникян, Л. Г. Акоян, Г. А. Дарбинян, Э. А. Тумасян, Генетика, 13, 1621 (1977).

Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 181—184 (1983 г.)

УДК 547.12

### СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

#### VI. О ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРАНГИДРИДОВ КИСЛОТ С УРОТРОПИНОМ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН, Г. Г. МИНАСЯН и Р. Ж. ШАХНАЗАРЯН

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

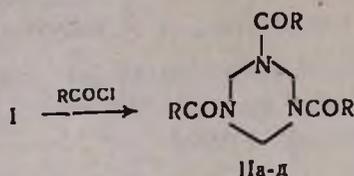
Поступило 24 II 1982

Установлено, что в зависимости от характера хлорангидрида уротропин образует либо 1,3,5-триацилгексагидро-сим-м-триазин, либо 3,7-диацил-1,3,5,7-тетраазабицикло-(3,3,1)нонан или их смесь.

Табл. 1, библиографические ссылки 13.

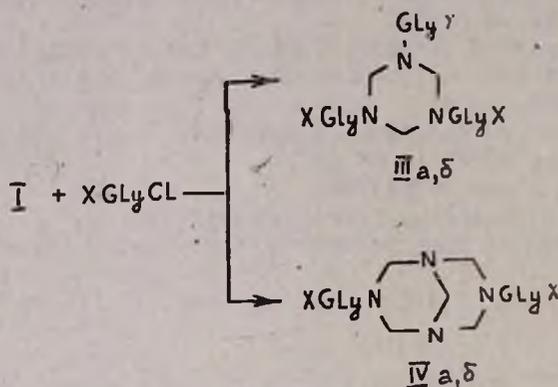
Известно, что уротропин (I) реагирует с хлорангидридами бензойной [1, 2] и арилсульфо-кислот [3, 4], однако полученные при этом результаты противоречивы. В продолжение исследований в этой области [5, 6] нами установлено, что хлорангидриды уксусной, пропионовой,

акриловой и  $\beta$ -хлорпропионовой кислот, а также этиловый эфир хлоругольной кислоты при взаимодействии с I образуют 1,3,5-триацилгексагидро-*симм*-триазины (IIa-д)



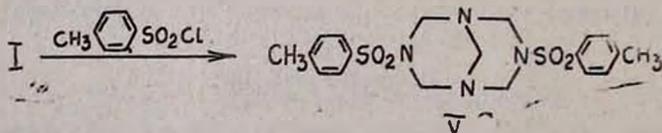
R=CH<sub>3</sub> (а), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (б), CH<sub>2</sub>=CH (в), Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (г), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O (д)

С другой стороны, при действии хлорангидридов фталил- и тозилглицина на I, наряду с 1,3,5-триацилгексагидро-*симм*-триазинами (III а, б), выделены также 3,7-диацил-1,3,5,7-тетраазабицикло(3,3,1)нонаны (IV а, б).



X=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub> (а), CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> (б)

При взаимодействии хлорангидрида *n*-толуолсульфокислоты с I в условиях [3] и [4] установлено, что образующиеся вещества являются 3,7-ди(*n*-толилсульфонил)-1,3,5,7-тетраазабицикло(3,3,1)нонаном (V) [4], а не 1,3,5-три(*n*-толилсульфонил)гексагидро-*симм*-триазином [3] (ср. [7]). Последний не образуется также при повышении температуры от 20 до 70°, изменении щелочного агента NaOH на NaHCO<sub>3</sub>, соотношения реагентов 2 : 1 к 4 : 1, растворителя (вода, вода—эфир, вода—диоксан) и продолжительности реакции от 40 до 90 мин.



Физико-химические константы II а-д и V совпадают с литературными [4, 9—13]. В масс-спектрах II а-д и V имеются пики ионов, соответствующие вычисленным значениям молекулярных весов. В ПМР спектрах ( $\delta$ , м. д.) сигналы протонов CH<sub>2</sub>NCO 6-членного кольца IIa (5, 27 с), б (5,30 с), г (5,32 с) и д (5,12 с) независимо от характера ацильного остатка близки друг к другу и отличаются от сигналов протонов CH<sub>2</sub>NCO кольца IV а (4,6 м) и б (4,2 м) [6, 8]. ИК спектры, см<sup>-1</sup>: III а 1620

(аром), 1680 (C=O амид), 1730, 1780 (C=O имид) и IIIб. 1600 (аром), 1680 (C=O амид), 3200—3370 (NH) не отличаются от спектров IV а, б.

### Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты в  $\text{CDCl}_3$  на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС, масс-спектры—на масс-спектрометре МХ-1320, ИК спектры—на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле. ТСХ проведена на силуфоле UV-254 в системах: *n*-пропанол—вода, 7 : 3 (А); гексан—ацетон, 1 : 1 (Б); *n*-бутанол—уксусная кислота—вода, 3 : 1 : 1 (В). Проявитель—пары йода.

**1,3,5-Триацилгексагидро-симм-триазины (IIа-д).** К раствору 0,05 моля I в смеси 150 мл ТГФ и 40 мл воды прибавляют бикарбонат натрия до расслоения. Добавляют при перемешивании в течение 0,5 ч 0,2—0,25 моля хлорангидрида акриловой (добавляют немного гидрохинона), уксусной, пропионовой,  $\beta$ -хлорпропионовой кислот или этилового эфира хлоругольной кислоты и перемешивают еще 2—4 ч. Слой ТГФ упаривают, остаток кристаллизуют эфиром (б, в, д) или водой (а, г) и перекристаллизовывают из воды (а, б, в) (табл.).

Таблица

1,3,5-Триацилгексагидро-симм-триазины (II, III) и 3,7-диацил-1,3,5,7-тетраазабенцикло(3,3,1)нонаны (IV)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	N	Cl/S	C	H	N	Cl/S
IIa	65	96—97*	0,43 (А)	50,44	7,48	20,06		50,70	7,04	19,71	
IIб	70	173—174**	0,62 (А)	56,40	8,20	16,61		56,47	8,23	16,47	
IIв	60	>100***	0,22 (Б)	58,22	6,40	17,05		57,82	6,06	16,86	
IIг	75	163—165****	0,50 (Б)	40,19	5,16	11,88	29,21	40,19	5,06	11,72	29,66
IIд	60	102—103*****	0,62 (Б)	47,10	6,89	14,03		47,52	6,98	13,85	
IIIa	25	372 (разл.)		60,99	1,28	12,60		61,11	3,61	12,96	
IIIб	3	350 (разл.)		50,54	5,23	11,50		50,00	5,00	11,68	
IVa	44	173—174	0,52 (В)	60,00	3,96	16,85		59,76	4,38	16,71	
IVб	30	123—125	0,80 (В)	50,44	5,27	14,54	11,61	50,18	5,45	15,27	11,63

\* Т. пл. 96—98° [9], \*\* т. пл. 170—173° [12], \*\*\* полимеризуется >100° [10, 11], \*\*\*\* т. пл. 164° [10], \*\*\*\*\* т. пл. 101—102° [13].

**Взаимодействие I с хлорангидридами фталил- и тозилглицина (III, IV).** К раствору 0,01 моля I в 50 мл диоксана при нагревании по каплям в течение 3 ч прибавляют 0,05 моля хлорангидрида фталил- или тозилглицина в 30 мл диоксана. Продолжают нагревание еще 15 ч, рН раствора с помощью триэтиламина поддерживая нейтральным. Фильтруют, осадок промывают водой, раствором соды, водой (III). К фильтрату прибавляют воду до тех пор, пока выпадет осадок. Фильтруют, промывают осадок несколько раз водой, раствором соды, водой и перекристаллизовывают из изопропанола (IV) (табл.).

ՊՈԼԻԷԴՐԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

VI. ՈՒՐՈՏՏՐՈՊԻՆԻ ՀԵՅ ԲԹՈՒՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱԼԶԻԴՐԻԿՆԵՐԻ  
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԱՐԴԱՍԻՔՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Հ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Ռ. Ժ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տարբեր թթուների քլորանհիդրիդների ազդեցությունը սրտտրոպինի վրա: Ցույց է տրված, որ կախված քլորանհիդրիդի բնույթից առաջանում են 1,3,5-տրիացիլհեքսահիդրո-սիմ-տրիազին, 3,7-դիացիլ-1,3,5,7-տետրաազաբիցլո(3,3,1) նոնան կամ նրանց խառնուրդը:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF POLYHEDRAL  
COMPOUNDS

VI. ON THE PRODUCTS OF INTERACTION OF ACID CHLORIDES  
WITH UROTROPINE

Ts. Ye. AGAJANIAN, G. G. MINASSIAN and R. Zh. SHAKHNAZARIAN

The action of various acid chlorides on urotropine has been studied. It has been shown that 1,3,5-triacylhexahydro-*sym*-triazine, 3,7-diacyl-1,3,5,7-tetraazabicyclo(3,3,1)nonane or their mixture is obtained depending upon the nature of the acid chloride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Duden, M. Scarf, Ann. 288, 218 (1895).
2. M. Dominkiewicz, Arch. Chem. Farm., 1935, 78; C. A., 30, 1029 (1936).
3. E. Hug, Bull. soc. chim., 1934, 1004; C. A., 29, 752 (1935).
4. A. F. McKay, G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc., 68, 2116 (1946).
5. Ս. Է. Ագաձյան, Գ. Գ. Մինասյան, Արմ. քիմ. շ., 34, 74 (1981).
6. Ս. Է. Ագաձյան, Գ. Գ. Մինասյան, Արմ. քիմ. շ., 35, 315 (1982).
7. L. McMaster, J. Am. Chem. Soc., 56, 204 (1934).
8. L. Stefanlak, T. Urbanski, M. Witanowski, H. Januszewski, Roczn. Chem., 43, 1687 (1969).
9. M. A. Gradsten, M. W. Pollok, J. Am. Chem. Soc., 70, 3079 (1948).
10. R. Wegler, A. Ballauf, Ber., 81, 527 (1948).
11. T. L. Gresham, T. R. Steadman, J. Am. Chem. Soc., 71, 1872 (1949).
12. W. D. Emmons, H. A. Rolewicz, W. N. Cannon, R. M. Ross, J. Am. Chem. Soc., 74, 5524 (1952).
13. C. S. Marvel, J. R. Elliott, F. E. Boettner, H. Yuska, J. Am. Chem. Soc., 68, 1681 (1946).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127+678.744.422

КИНЕТИКА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ АМИНОСПИРТОВ

Б. М. СОГОМОНЯН, Ж. А. ПОГОСЯН и В. С. КИШОЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XII 1980

Ранее при изучении кинетики полимеризации стирола [1], винилацетата [2], метилметакрилата [3] в присутствии диэтилэтанолamina (ДЭЭола) и этилдиэтанолamina (ЭДЭола) было показано, что алкиламиноспирты не влияют на суммарную скорость полимеризации и скорость инициирования, если образование радикалов происходит термическим разложением динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК). На примере стирола и винилацетата показано также, что  $K_p$  и  $K_0$  в присутствии указанных аминоспиртов не изменяются.

Для обобщения сделанного в цитируемых работах заключения об индифферентности названных аминов в росте и обрыве полимерных цепей в данной работе определены константы скорости элементарных актов роста и обрыва в отсутствие и в присутствии ЭДЭола, ДЭЭола и фенилдиэтанолamina (ФДЭола) при полимеризации метилметакрилата (ММА) в массе.

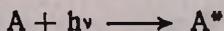
Экспериментальная часть

$K_p$  и  $K_0$  определялись методом прерывистого освещения. Предварительно было показано, что обрыв происходил по квадратичному механизму. Об этом свидетельствовало значение порядка по интенсивности света, равное 0,5. Фотополимеризация проводилась в кварцевом реакторе, освещаемом ртутной лампой типа ДРШ-250. Фильтром служил 0,7% водный раствор  $\text{CuSO}_4$ , пропускающий свет с  $\lambda \geq 280$  нм. Скорость фотоинициирования определялась методом ингибирования, скорость полимеризации—дилатометрически.

Из рисунка следует, что малые концентрации алкиламиноспиртов значительно влияют на скорость инициирования. Очевидно, наряду с инициированием



имеет место и инициирование через амин



Следовательно, присутствие амина должно положительно сказаться на скорости фотоинициирования, что и наблюдается на самом деле. С

другой стороны, амин должен одновременно иметь и отрицательное воздействие на акт иницирования. В противном случае кривая должна была бы непрерывно возрастать. Вероятно, имеет место дезактивация возбужденных частиц мономера через молекулу амина (концентрационная дезактивация).



Из таблицы видно, что названные аминоспирты в стадиях роста и обрыва практически не участвуют.

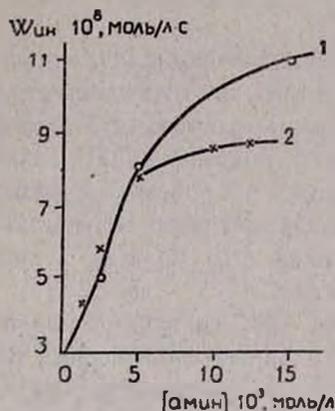


Рис. Зависимость скорости фотоиницирования от исходной концентрации амина.  $t = 40^\circ$ .  
1 — ЭДЭоЛА, 2 — ДЭЭоЛА.

Таблица

Константы роста и обрыва полимерных цепей в присутствии различных аминов и без них.  
 $[ДЭЭоЛА] = 2 \cdot 10^{-1}$ ,  $[ЭДЭоЛА] = 5 \cdot 10^{-3}$ ,  
 $[ФДЭоЛА] = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $t = 40^\circ$

Амин	$K_p$ , л/моль·с	$K_{об}$ , л/моль·с
—	830	2,0
ДЭЭоЛА	960	1,6
ЭДЭоЛА	860	2,1
ФДЭоЛА	820	1,0

Таким образом, усложнения в кинетике, вызванные наличием амина, имеют место только в фотохимической стадии процесса. Учитывая полученные результаты, можно сделать вывод, что алкил- и ариламиноспирты не участвуют в стадиях роста и обрыва полимерных цепей, если полимеризуется стирол, винилацетат, метилметакрилат. Они не участвуют также в иницировании, если инициатором является ДАК.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, С. А. Дадаян, Арм. хим. ж., 32, 354 (1979).
2. Б. М. Согомонян, М. М. Аветисян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 143 (1980).
3. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 118 (1974).

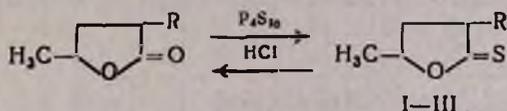
## СИНТЕЗ НОВЫХ ТИОЛАКТОНОВ И ТИОЛАКТАМОВ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 5 III 1982

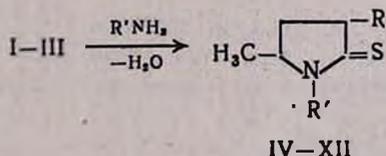
В литературе имеются сообщения [1, 2] по синтезу тиолактонов из соответствующих лактонов. С целью синтеза новых замещенных тиолактонов нами изучено взаимодействие  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -метилбутанолидов с пентасернистым фосфором в среде ксилола и пиридина. Установлено, что нагревание указанных компонентов при соотношении 1:2 при 90—100° в течение 8—9 ч приводит к I—III с выходом 65—75, 5%.



R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (I); *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (II); C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (III)

ИК спектры I—III,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1160 и 1460; отсутствует полоса поглощения 1760 (C=O) 5-членного лактонного кольца.

При кипячении I—III с 10% соляной кислотой в течение 1 ч выделяются исходные лактоны.  $\alpha$ -Алкил- $\gamma$ -метилтиолактоны I—III исходных бутанолидов взаимодействуют с аминами с образованием циклических тионамидов, представляющих большой интерес как потенциально биологически активные вещества. Нагреванием I—III с различными первичными аминами в среде толуола синтезированы  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -метил-N-замещенные тиопирролидоны (IV—XII) с выходом 60—78%.



В ИК спектре найдены характерные для NC=S группы частоты поглощения в области 1160, 1460 см<sup>-1</sup> и отсутствует полоса поглощения при 1250 см<sup>-1</sup>, характерная для СОС связи исходного лактона.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в виде жидкой пленки или в вазелиновом масле. ГЖХ анализы выполнены на приборе ЛХМ-72, детектор по теплопроводности. Колонки 2000×4 мм (сталь), термостатирование при 150—190°. Наполнитель хроматон N-AW, пропитанный си-

ликоновым E-301 5%. Скорость газа-носителя (He) 70 мл/мин.  $\alpha$ -Алкил- $\gamma$ -метилбутанолиды получены по [3].

$\alpha$ -Алкил- $\gamma$ -метилтибутиролактоны (I—III). К раствору 0,1 моля  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -метилтибутиролактона в растворе ксилола и пиридина (1 : 1) прибавляли 31,6 г (0,2 моля) пятисернистого фосфора и перемешивали при кипячении в течение 8—9 ч. После удаления растворителя фракционированием выделили I—III, физико-химические константы которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Тибутиролактоны (I—III)

Соединение	R	Т. кип., °C; мм	$n_D^{20}$	Выход, %	$R_f$ (рексан+эфир, 1,8:1)	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	S	C	H	S
I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88,5/1	1,5175	65	0,68	58,80	8,69	21,87	58,33	8,33	22,22
II	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	116—118/1,5	1,5010	75	0,78	62,92	9,50	18,37	62,79	9,39	18,60
III	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	142—144/2	1,4862	75	0,66	56,37	10,40	16,46	60,00	10,00	16,00

*Взаимодействие II с соляной кислотой.* Смесь 2 г (0,013 моля)  $\alpha$ -этил- $\gamma$ -метилтибутиролактона в 6 мл 10% соляной кислоты кипятят 1 ч. Затем реакционную смесь экстрагировали эфиром, эфирные экстракты промыли содой, высушили и фракционированием выделили 0,95 г (53,7%)  $\alpha$ -этил- $\gamma$ -метилтибутиролактона, т. кип. 84—85°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4435 [3].

$\alpha$ -Алкил- $\gamma$ -метил-N-замещенные тиопирролидоны IV—XII. Смесь 0,05 моля I—III, 0,065 моля амина кипятят в 50 мл абс. толуола 9—10 ч с водоотделением. Затем удалили растворитель и остаток перекристаллизовали. Физико-химические константы синтезированных тиопирролидонов IV—XII приведены в табл. 2.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. B. Hörnfeldt, Acta chem. scand., 21, 1952 (1967).
2. P. Rioult, J. Viatte, Bull. soc. chim. France, 1968, 4477.
3. С. В. Аракелян, С. М. Акопян, С. Г. Титанян, М. Т. Дангян, Уч. зап. ЕГУ, 1, 122 (1972).

Таблица 2

## Тиопирролидоны (IV—XII)

Соединение	R	R'	Растворитель для перекристаллизации	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %			
						C	H	N	S	C	H	N	S
IV	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	ацетон	320—321	62	61,10	10,20	7,32	16,22	66,33	10,55	7,03	16,08
V	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	310—311	69	68,20	11,00	5,75	13,80	68,72	11,01	6,16	14,09
VI	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	300—301	78	70,30	11,12	5,22	12,10	70,58	11,37	5,49	12,54
VII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	этиловый спирт	232—233	71	71,9	8,00	6,52	13,50	72,1	8,15	6,00	13,73
VIII	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	.	244—245	73	73,10	8,50	5,10	12,00	73,56	8,81	5,36	12,26
IX	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	.	239—240	60	74,50	8,93	4,40	11,00	74,74	9,32	4,80	11,07
X	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub>	.	320—321	72	73,09	12,05	4,00	9,70	73,31	11,89	4,50	10,28
XI	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub>	эфир	249—250	60	76,10	9,20	3,70	9,50	76,59	9,42	4,25	9,72
XII	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub>	этиловый спирт	247—249	71	74,80	12,00	3,30	8,30	75,20	12,26	3,81	8,71

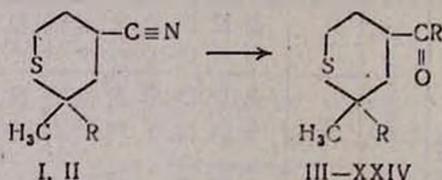
## СИНТЕЗ АРИЛ(АЛКИЛ)ТЕТРАГИДРОТИОПИРАНИЛКЕТОНОВ

Р. А. КУРОЯН, А. И. МАРКОСЯН, Г. М. СНХЧЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 23 IV 1982

Недавно нами были предложены методы синтеза алкил- и арил-тетрагидропиранилкетоноз [1, 2]. Поскольку тетрагидропиран-4-карбальдегиды дают возможность перейти к соответствующим нитрилам, последние использованы нами для синтеза арил (алкил)тетрагидропиранилкетоноз. Взаимодействием 2,2-диалкилтетрагидропиран-4-нитрилов I, II с алкил- и арилмагнийгалогенидами различного строения с хорошими выходами получены кетоны III—XXIV.



Следует отметить, что декарбоксилирование соответствующих глицидных кислот в описанные кетоны происходит значительно труднее и с низкими выходами [1], а арилкетонзы по данному способу получить невозможно [3].

Чистота полученных соединений установлена ГЖХ анализом, а структура—ИК и ПМР спектрами.

## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20. ПМР спектры веществ в  $\text{CCl}_4$  получены на спектрометре «Т-60» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт ТМС. ГЖХ анализ выполнен на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором, колонка  $120 \times 0,3$  см, неподвижная фаза «Silicon Elastomer E-301» (61%) на хроматоне N-AW (0,20—0,25 мм), обработанном ГМДС; газ-носитель—азот, 0,9 л/ч. Температура хроматографирования 186 и 192°.

**Кетоны III—XXIV.** К реактиву Гриньяра, полученному из 2,88 г (0,12 г-ат) магния и 0,12 моля галогенида в 100 мл эфира, прибавляют 0,03 моля нитрила 2,2-диалкилтетрагидропиран-4-карбоновой кислоты. Смесь при перемешивании нагревают при 25—30° 6 ч. Реакционную смесь выливают на смесь 50 г льда и 35 мл конц. соляной кислоты. Водный слой кипятят с обратным холодильником 8 ч. Нейтрализуют двууглекислым калием, экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Константы синтезированных кетонов приведены в таблице.

Соединение	R	R <sub>1</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм Т. пл., °С	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	ИК спектр, ν <sub>CO</sub> , см <sup>-1</sup>	ПМР спектр, δ, м. д.	Найдено, %			Вычислено, %		
									C	H	S	C	H	S
III	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	50	95/3	1,4950	1,0181	1720	2,03 (с) COCH <sub>3</sub>	62,80	9,41	18,59	62,73	9,36	18,61
IV	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71	102—103/2	1,4965	1,0106	1720	2,40 (к) COCH <sub>2</sub>	64,40	9,77	17,07	64,47	9,74	17,21
V	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70	114—115/2	1,4930	0,9950	1715	2,31 (т) COCH <sub>2</sub>	66,07	10,00	15,94	65,96	10,06	16,00
VI	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	82	123—125/2	1,4920	0,9852	1720	2,31 (т) COCH <sub>2</sub>	67,28	10,44	14,80	67,23	10,34	14,95
VII	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	87	139—140/2	1,4900	0,9747	1715	2,28 (т) COCH <sub>2</sub>	68,39	10,51	14,18	68,36	10,59	14,04
VIII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	54	110—112/3	1,4975	1,0123	1720	2,05 (с) COCH <sub>3</sub>	64,50	9,82	17,09	64,47	9,74	17,21
IX	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83	118—120/2,5	1,4950	0,9985	1720	2,40 (к) COCH <sub>2</sub>	66,02	10,18	16,08	65,96	10,06	16,00
X	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	68	128—130/2	1,4920	0,9857	1720	2,31 (т) COCH <sub>2</sub>	67,22	10,43	14,88	67,23	10,34	14,95
XI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	66	134—136/1	1,4900	0,9738	1720	2,33 (т) COCH <sub>2</sub>	68,30	10,61	14,09	68,36	10,59	14,04
XII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	53	150—152/1,5	1,4850	0,9600	1720	2,38 (т) COCH <sub>2</sub>	69,30	10,95	13,13	69,37	10,87	13,23
XIII	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	55	163—165/1	1,5695	1,1111	1685	6,93—8,2) (м) фенол	71,60	7,85	13,81	71,81	7,74	13,68
XIV	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	50	209—211/2	1,5740	1,1568	1680	3,80 (с) <i>n</i> -OCH <sub>2</sub>	68,2)	7,55	12,01	68,14	7,62	12,12
XV	CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72	165—167/1	1,5545	1,0798	1695	2,26 (с) <i>o</i> -CH <sub>2</sub>	72,43	8,02	12,85	72,53	8,11	12,90
XVI	CH <sub>3</sub>	<i>m</i> -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	65	188—191/2	1,5610	1,0903	1690	2,31 (с) <i>m</i> -CH <sub>2</sub>	72,39	8,25	12,79	72,53	8,11	12,90
XVII	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	46	49—51	—	—	1690	2,33 (с) <i>p</i> -CH <sub>2</sub>	72,45	8,19	12,68	72,53	8,11	12,90
XVIII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	51	44—46	—	—	1720	3,55 (с) CH <sub>2</sub> бензил	72,50	8,04	12,86	72,53	8,11	12,90
XIX	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	60	169—172/1	1,5680	1,1015	1585	6,83—8,0 (м) фенол	72,61	8,06	12,84	72,53	8,11	12,90
XX	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	37	209—211/1	1,5735	1,1467	1680	3,80 (с) <i>n</i> -OCH <sub>2</sub>	69,14	7,88	11,38	69,04	7,96	11,52
XXI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>o</i> -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	51	189—191/1,5	1,5500	1,0732	1695	2,23 (с) <i>o</i> -CH <sub>2</sub>	73,11	8,31	12,09	73,26	8,45	12,22
XXII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>m</i> -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	67	177—179/1	1,5620	1,0852	1690	2,33 (с) <i>m</i> -CH <sub>2</sub>	73,14	8,29	12,31	73,26	8,45	12,22
XXIII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	64	193—195/1,5	1,564)	1,0883	1705	2,33 (с) <i>p</i> -CH <sub>2</sub>	73,35	8,50	12,10	73,26	8,45	12,22
XXIV	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	43	190—191/1,5	1,5505	1,0668	1720	3,55 (с) CH <sub>2</sub> бензил	73,20	8,56	12,34	73,26	8,45	12,22

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Куроян, А. И. Маркосян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 32, 801 (1979).
2. Р. А. Куроян, А. И. Маркосян, Г. М. Сихчян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 35, 658 (1982).
3. S. P. Singh, J. Kogan, J. Org. Chem., 35, 2203 (1970).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 192—194 (1983 г.)*

### В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

УДК 615.212

## КОРРЕЛЯЦИЯ СТРУКТУРЫ С АКТИВНОСТЬЮ В РЯДУ НАРКОТИЧЕСКИХ АНАЛЬГЕТИКОВ

Р. С. ВАРТАНЯН

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

Поступило 12 VII 1982

Известные к настоящему времени анальгетики можно подразделить на три группы. Это вещества растительного происхождения—морфин и его модификанты, синтетические анальгетики, полученные упрощением структуры морфина, и, наконец, обнаруженные недавно эндогенные опиаты пептидной природы.

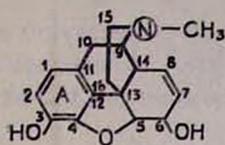
Как известно, фармакологические свойства опиатных анальгетиков и их антагонистов не удается однозначно объяснить их химической структурой. Существование в нервной ткани специфических опиатных рецепторов, связывающих растительные, синтетические и эндогенные опиаты, может свидетельствовать об общности химического воздействия последних на нервные образования. Изучение химического строения различных экзо- и эндогенных анальгетиков, а также их антагонистов позволяет сделать предположение, что реализация действия морфина и его производных, синтетических анальгетиков, а также энкефалинов и эндорфинов производится единой эндогенной опиатной рецепторной системой, через которую происходит не только устранение восприятия боли, но и большое количество регуляций и нарушений нервной системы. Происходящие здесь процессы, по всей вероятности, можно разделить на две стадии.

1. Собственно связывание всех перечисленных классов соединений с опиатной рецепторной системой, за что несет ответственность весьма определенная группировка атомов в строго заданной конформации.

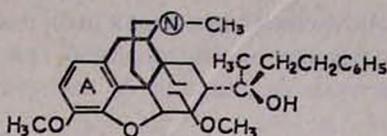
2. Взаимодействие всех остальных функциональных групп тестируемого соединения с данным участком рецепторной системы формирует специфический ответ агонистического, антагонистического или какого-либо другого действия на центральную нервную систему, что в целом приводит к ряду функциональных проявлений, из которых в фармакологии используется наиболее значимое и важное.

Ниже представлены анальгетики растительного и синтетического происхождения, а также мет-энкефалин (*m*-Tyr-Gly-Gly-Phe-Met-OH). Приведен также ряд структур широко известных антагонистов.

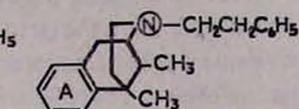
### АГОНИСТЫ



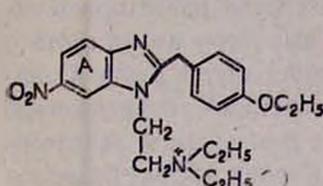
морфин



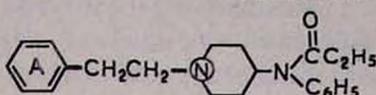
„PET“



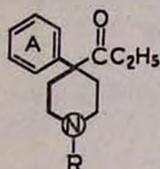
феназоцин



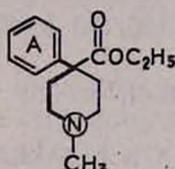
этонитазен



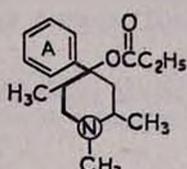
фентанил



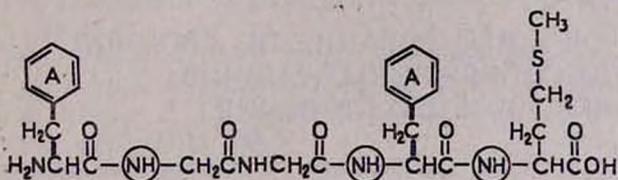
кетобемидоны



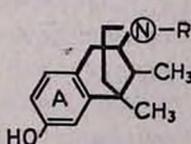
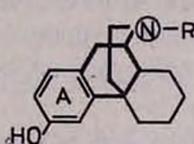
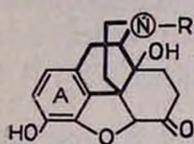
меперидин



промедол



### АНТАГОНИСТЫ



$R = -CH_2CH=CH_2$  Налоксон;  $R = -CH_2CH=CH_2$  Леваллорфан;  $R = -CH_2$  ;  $-CH_2$  ; Налтрексон;  $-CH_2$  ; Циклорфан Циклазоцин;

Рассмотрение молекулы морфина параллельно со структурами других анальгетиков и их антагонистов позволяет предположить, что ответственность за субстрат-рецепторное взаимодействие можно возложить на существующую в молекуле морфина фенэтильную группировку N-C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>-ароматическое кольцо А, которую мы наблюдаем у синтетических анальгетиков типа фентанила и феназоцина, либо на связь N-C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>- или, что то же N-C<sub>15</sub>-C<sub>16</sub>-C<sub>13</sub>-ароматическое кольцо А, на-

блюдаемую в серии простейших анальгетиков ряда 4-фенилпиперидинов, оба типа которых обнаруживаются в структуре феназоцина. Аналогичные структурные единицы имеются также в лей- и мет-энкефалинах. Вышеизложенное прослеживается и в структурах представленных антагонистов.

Итак, во всех рассмотренных примерах речь идет по существу об одной и той же пространственно организованной системе, определяемой атомом азота и ароматическим кольцом А, которую можно реализовать различными способами.

Вышеизложенное позволяет заключить, что для взаимодействия субстрата с опиоидными рецепторами или, скорее всего, рецепторной системой необходимо, как минимум, наличие двух центров— атома азота и ароматического кольца, находящихся по отношению друг к другу на определенном расстоянии и, что наиболее важно, в строго определенной конформации, предопределяющей ее связывание с опиоидной рецепторной системой. Далее, интегральный фармакологический эффект будет зависеть от характера и природы остальных фрагментов в молекуле тестируемого соединения, определяя тот оттенок действия, который сопровождает основной эффект препарата.

*Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 194—195 (1983 г.)*

#### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

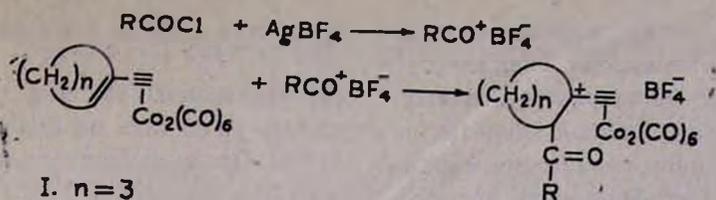
УДК 542.91 : 541.49 : 546.735 : 547.362

### СЕЛЕКТИВНОЕ АЦИЛИРОВАНИЕ ПО ДВОЙНОЙ СВЯЗИ СОПРЯЖЕННЫХ ЕНИНОВ ЦИКЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

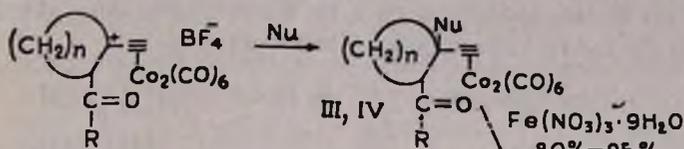
Рядом авторов установлено, что реакция ацилирования производных винилацетилена хлорангидридами кислот происходит как региоселективное 1,2-присоединение фрагментов ацилирующего агента по тройной связи [1]. Известно, однако, что некоторые переходные металлы способны образовывать комплексы с тройной связью, надежно защищая ее и одновременно стабилизируя карбоний-ионный центр в  $\alpha$ -положении к тройной связи [2, 3].

Это свойство было использовано для осуществления  $Ad_E$ -реакций по двойной связи в дикобальтгексакарбонильном (ДКГК) комплексе изопропенилацетилена [4].

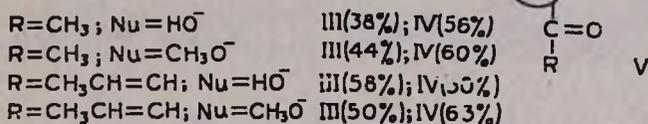
Нами показано, что столь же селективно может протекать атака катионоидного реагента по двойной связи ДКГК комплексов сопряженных енинов циклического строения. Так, реакция ДКГК комплексов 1-этинилциклопентена (I) и 1-этинилциклогексена (II) с  $RCO^+ BF_4^-$  ( $R=CH_3, CH_3CH=CH$ ) приводит к образованию стабильного в растворе катионоидного комплекса. Последний может далее обрабатываться каким-либо нуклеофилом и давать продукты 1,2-присоединения  $RCO$  и выбранного нуклеофила (III; IV), из которых после окислительной декомплексации получены целевые аддукты (V).



I.  $n=3$   
 II.  $n=4$



III.  $n=3$ ; IV.  $n=4$



Структуры полученных продуктов подтверждены спектрами ПМР и элементным анализом. Их стереохимия изучается в настоящее время.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. О. Баданян, Г. Г. Меликян, Г. Р. Мхитарян, К. А. Атанесян, Арм. хим. ж., 34, 926 (1981).
2. K. M. Nicholas, R. Pettit, Tetrah. Lett., 1971, 3475.
3. K. M. Nicholas, R. Pettit, J. Organomet. Chem., 44, C21 (1972).
4. А. А. Щеголев, В. А. Смит, Ю. Б. Кальян, М. З. Крижер, Р. Кэпл. Изв. АН СССР, сер. хим., (1982) 1668.

Г. С. МИКАЕЛЯН,  
 А. А. ЩЕГОЛЕВ,  
 В. А. СМИТ

Институт органической химии  
 АН СССР, Москва

Поступило 22 XI 1982

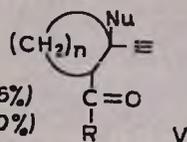
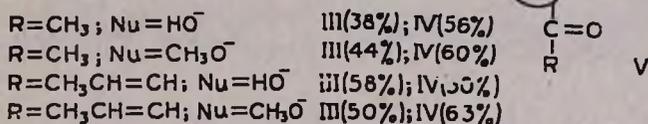
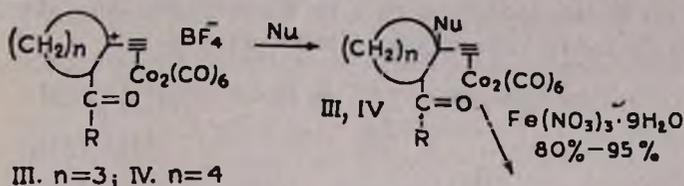
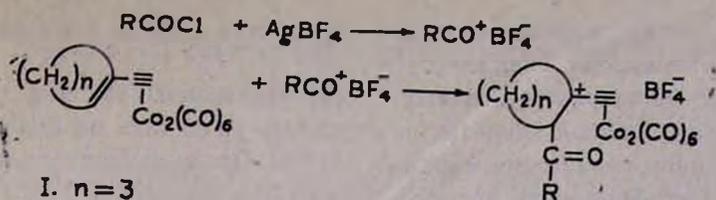
Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 195—196 (1983 г.)

УДК 547.316+661.185.233

#### О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИБУТИЛФОСФИНА С ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ

Ранее нами были описаны аддукты трибутилфосфина с алкокон- и фенилацетиленами [1].

В продолжение этих исследований установлено, что трибутилфосфин образует с изопропенилацетиленом смесь 1:1 аддуктов с алленовой и сопряженной диеновой группировками. При прибавлении к полученной смеси аддуктов бромистоводородной кислоты в ИК спектре алленовая группировка исчезает. Согласно данным ТСХ, при этом образуется смесь двух изомерных солей с сопряженной диеновой группировкой. Анало-



Структуры полученных продуктов подтверждены спектрами ПМР и элементным анализом. Их стереохимия изучается в настоящее время.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. О. Баданян, Г. Г. Меликян, Г. Р. Мхитарян, К. А. Атанесян, Арм. хим. ж., 34, 926 (1981).
2. K. M. Nicholas, R. Pettit, Tetrah. Lett., 1971, 3475.
3. K. M. Nicholas, R. Pettit, J. Organomet. Chem., 44, C21 (1972).
4. А. А. Щеголев, В. А. Смит, Ю. Б. Кальян, М. З. Крижер, Р. Кэпл. Изв. АН СССР, сер. хим., (1982) 1668.

Г. С. МИКАЕЛЯН,  
А. А. ЩЕГОЛЕВ,  
В. А. СМИТ

Институт органической химии  
АН СССР, Москва

Поступило 22 XI 1982

Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 195—196 (1983 г.)

УДК 547.316+661.185.233

### О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИБУТИЛФОСФИНА С ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ

Ранее нами были описаны аддукты трибутилфосфина с алкокон- и фенилацетиленами [1].

В продолжение этих исследований установлено, что трибутилфосфин образует с изопропенилацетиленом смесь 1:1 аддуктов с алленовой и сопряженной диеновой группировками. При прибавлении к полученной смеси аддуктов бромистоводородной кислоты в ИК спектре алленовая группировка исчезает. Согласно данным ТСХ, при этом образуется смесь двух изомерных солей с сопряженной диеновой группировкой. Анало-

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 547.49.8+661.18

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И АМИНАМИ

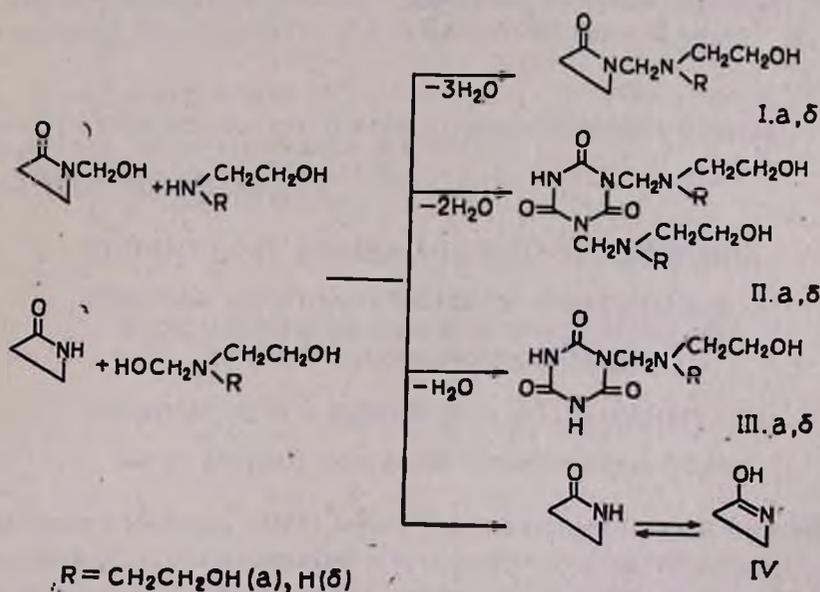
М. Л. Ерицян, С. М. Габриелян и Н. П. Ерицян

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

Поступило 7 IV 1980

Для изучения химизма реакции между циануровой кислотой, формальдегидом и аминами исследовано взаимодействие как *трис*-метилольной производной изоциануровой кислоты с моно- и диэтанолaminaми, так и метилольной производной моно- и диэтанолamina с циануровой кислотой.

В обоих случаях получена смесь I—IV.



Механизм образования циануровой кислоты можно представить схемой:

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 547.49.8+661.18

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ  
С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И АМИНАМИ

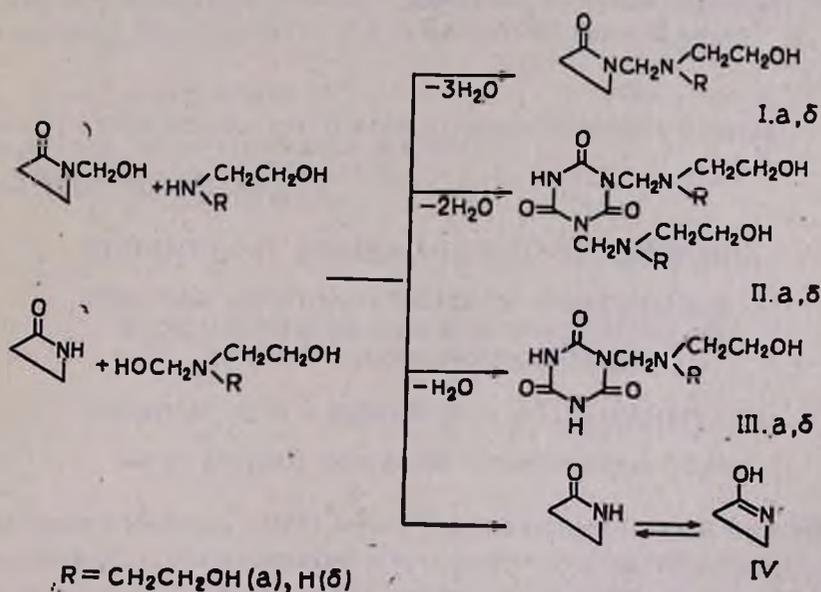
М. Л. Ерицян, С. М. Габриелян и Н. П. Ерицян

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

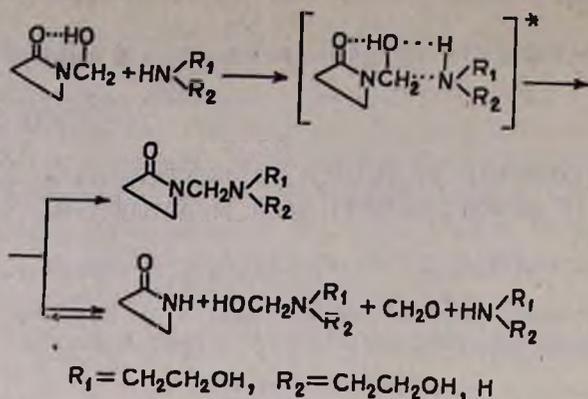
Поступило 7 IV 1980

Для изучения химизма реакции между циануровой кислотой, формальдегидом и аминами исследовано взаимодействие как *трис*-метилольной производной изоциануровой кислоты с моно- и диэтанолaminaми, так и метилольной производной моно- и диэтанолamina с циануровой кислотой.

В обоих случаях получена смесь I—IV.



Механизм образования циануровой кислоты можно представить схемой:



Полученные данные не исключают возможности протекания реакции циануровой кислоты с формальдегидом и аминами через оба метильных производных.

Библ. ссылок 4.

Поступило 7 IV 1980

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ  
 Регистрационный № 3691/82 Деп.  
 от 23 июля 1982 г.

*Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 198—199 (1983 г.)*

УДК 546.64 : 541.24 : 546.14 : 542.944

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

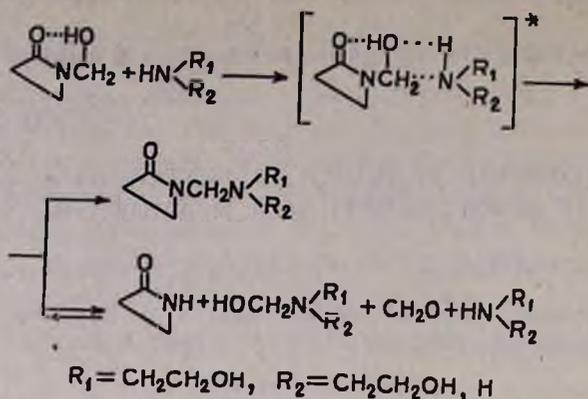
### V. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ БРОМИРОВАННОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

Э. С. ВОСКАНЯН, Н. К. МЕЛҚОНЯН и С. М. ГАСПАРЯН

Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван

Изучено влияние молекулярной массы (ММ) исходного полихлоропрена, его микроструктуры, температуры бромирования, содержания связанного брома, дневного света, наличие в системе кислорода на изменение ММ бромированного полихлоропрена (БПХП). Бромированию подвергнуты хлоропреновые каучуки—наприты меркаптанового регулирования молекулярным бромом в растворе четыреххлористого углерода.

Установлено, что даже при сравнительно неглубоких степенях бромирования (~10 масс. % брома) наблюдается деструкция полимера с понижением ММ в 2—2,5 раза. Показано, что степень деструкции полимера и его ММ в большой степени зависят от количества связанного брома и увеличение его содержания приводит к сильному уменьшению ММ БПХП. Показано, что при бромировании в инертной среде (гелий) деструкция в 2—2,5 раза менее выражена. Изучено влияние содержания



Полученные данные не исключают возможности протекания реакции циануровой кислоты с формальдегидом и аминами через оба метильных производных.

Библ. ссылок 4.

Поступило 7 IV 1980

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ  
Регистрационный № 3691/82 Деп.  
от 23 июля 1982 г.

*Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 198—199 (1983 г.)*

УДК 546.64 : 541.24 : 546.14 : 542.944

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

### V. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ БРОМИРОВАННОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

Э. С. ВОСКАНЯН, Н. К. МЕЛҚОНЯН и С. М. ГАСПАРЯН

Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван

Изучено влияние молекулярной массы (ММ) исходного полихлоропрена, его микроструктуры, температуры бромирования, содержания связанного брома, дневного света, наличие в системе кислорода на изменение ММ бромированного полихлоропрена (БПХП). Бромированию подвергнуты хлоропреновые каучуки—наприты меркаптанового регулирования молекулярным бромом в растворе четыреххлористого углерода.

Установлено, что даже при сравнительно неглубоких степенях бромирования (~10 масс. % брома) наблюдается деструкция полимера с понижением ММ в 2—2,5 раза. Показано, что степень деструкции полимера и его ММ в большой степени зависят от количества связанного брома и увеличение его содержания приводит к сильному уменьшению ММ БПХП. Показано, что при бромировании в инертной среде (гелий) деструкция в 2—2,5 раза менее выражена. Изучено влияние содержания

3,4-звеньев в полимере, наличия в системе антиоксиданта на степень деструкции, а также деструкция полимера в растворе молекулярным кислородом. Показано, что наличие антиоксиданта в системе или увеличение 3,4-звеньев в полимере более чем в 3 раза практически не приводит к изменению степени деструкции полимера. Изучено влияние света на изменение ММ бромированного полимера. Установлено, что влияние света на деструкцию не проявляется, а наоборот, полученные в темноте образцы имеют более низкие ММ. Изучена зависимость ММ от температуры реакции в интервале 30—60° при свете. Показано, что это влияние практически отсутствует, однако при осуществлении процесса в темноте влияние температурного фактора проявляется, и при повышении температуры от 25 до 50° приводит к уменьшению вязкости стандартных растворов бромированного полихлоропрена на 30—50%. Установлено, что деструкция полимера особенно сильна при осуществлении реакции в разбавленных растворах. Увеличение концентрации приводит к уменьшению степени деструкции.

Изучен характер ММР двух образцов бромированного полимера с содержанием брома 16—18 и 40—42 масс.%. Несмотря на то, что ММ полимера понижается в несколько раз и в молекулярной цепи полимера появляются неоднородность и новые звенья, содержащие атомы брома, характер ММР остается без изменения—унимодалным.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 12.

Поступило 15 VII 1961.

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 865—83 Деп.

от 17 февраля 19 3 г.