

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ  
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԻՏԵՏ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Մանուկյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ. խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պանդխյան (պատ. քարտուղար)

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Варманян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора), А. Б. Налбандян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)



Ընդհանուր բիմիա

Հարուրյունյան Վ. Հ. — Երկրորդային ամիսների հետերոդեն զեպրոպորցիոնա-  
ցումը նաեղցված ռոդիում-պլատինական կառավարողների ներկայու-  
թյամբ . . . . .

353

Օրգանական բիմիա

Վինգրադով Դ. Վ., Մառնիշյան Հ. Ա. — Գոլիգիացիտիկներ . . . . .

358

Շաննազարյան Գ. Մ., Ղուկասյան Ա. Հ. — Մոլեկուլային վերախմբավորումներ,  
XXII. Ֆենիլբրոմ- և ֆենիլդեբրոմքաթաթթուների ստացումը ֆ. ֆ-դի-  
և օ. ֆ. ֆ-արբորումատիոնների պերքացումով թթվով օքսիդացմամբ . . . . .

370

Ղուկասյան Ա. Հ., Շաննազարյան Գ. Մ. — Մոլեկուլային վերախմբավորումներ,  
XXIII. Դեբրոմբրոմ- և բրոմդեբրոմբիթիլֆենիլքաթաթթուների վերախմբա-  
րումը խառը 2, 3, 5-տրիհալոգենատիոնների ֆոսֆոր օքսիդի (V) հետ  
սեպիդային պայմաններում . . . . .

374

Աղաբաբյան Ռ. Գ., Խրիմյան Ա. Պ., Գրիգորյան Ռ. Տ., Բաղդյան Շ. Հ. — Ջնադե-  
ցած միացությունների ռեակցիաներ, XCII. 2-Մեթիլ-3-հեքսեն-3-ին-3-  
օլին դիմեթիլամինի միացման ռեզիդուկիտիվության մասին . . . . .

378

Ավետիսյան Ա. Ա., Նազարյան Ռ. Հ., Դանդաշյան Մ. Տ. — Ուսումնասիրություններ  
հազեցած լակտոնների բնագավառում, XXXII. Երկրորդային, երրորդային  
α-կետոսպիրտների և օնդակալված ցիանքաթաթթվի էթիլէթերների  
հեղեղնամամբ Դ-լակտոնների սինթեզը և նրանց մի քանի քիմիական փո-  
խարկումները . . . . .

383

Հարուրյունյան Վ. Ս., Ղուկասյան Տ. Վ., Դաբրիշյան Ա. Մ., Զալիսյան Մ. Գ. — Հե-  
տադոսություններ կետոլակտոնների և կետոթթուների բնագավառում,  
V. Գլիցերիլ էթերների և նոր 1,3-դիօքսոլանիլլակտոնների սինթեզը . . . . .

387

Ալվազյան Գ. Բ., Օրդյան Մ. Ի., Խալաուրինսկի Ն. Ա., Բեռլին Ա. Ա. — Հալոգեն-  
ներ պարունակող մեթիլալիլատային նյութերի ալոման օքսիմալափու-  
թյունները . . . . .

391

Մեսրոպյան Է. Գ., Մարտիրոսյան Է. Վ., Համբարձումյան Գ. Բ., Դաբրիշյան Է. Գ. —  
Գերազուկների նոր ածանցյալներ . . . . .

396

Դավթարյան Վ. Վ., Դյուլբադարյան Լ. Լ., Համբարձումյան Է. Ն. — N-կալիում-  
N-ցիանամիդ-սիմ-արիադենների ռեակցիան էսօքսիմիացությունների  
հետ . . . . .

399

Դավթարյան Վ. Վ., Դյուլբադարյան Լ. Լ., Համբարձումյան Է. Ն. — N-Ցիան-N-  
մեթօքսիմեթիլ(1-էթօքսի-3-քլորէթիլ, 3-քլոր-2-սեպրաիդրոֆուերիլ)ամի-  
նա-սիմ-արիադեններ . . . . .

404

Ռոստոմյան Ի. Մ., Խարանյան Ա. Գ., Սարգսյան Է. Լ., Զուխաշյան Գ. Ա. — Հալո-  
գենօրգանական միացությունների գեհիդրոհալոգենացումը միջֆազային  
կատալիզատորների ներկայությամբ, IX. Դիաքստիլենի ստացման պրե-  
պարատիվ եղանակ . . . . .

408

Կտրե հաղորդումներ

Զուխաշյան Գ. Ա., Կուկուկ Վ. Պ., Մելքոնյան Լ. Ն., Մարոսյան Վ. Ա., Բալյու-  
շինա Վ. Ա. — Ջնադեցած միացությունների ֆոտոքիմիական վերականգ-  
նումը մրջնաթթվով ջրում ռոդիումի ջրալուծ կոմպլեքսների ներկայու-  
թյամբ . . . . .

413

Կալաշյան Ա. Ն., Հակոբյան Ս. Գ., Առաքելովա Ս. Վ., Կուրդիյան Կ. Ա. —  
2,3-Դեբրոմպրոպիլիթերների ստացումը . . . . .

413

Նախնական խմբագրություններ

Արթարյան Հ. Ս., Լիխազյան Գ. Ա., Հասրաբյան Գ. Վ., Դաբրիշյան Է. Գ. — Մոլեկու-  
լային տարրի կառավարիչով վինիլբրոմիլի էթերի ռեակցիան ազոտապարունա-  
կող աղուների հետ . . . . .

413



# СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

## Общая химия

- Арутюнян В. А.* — Гетерогенное диспропорционирование вторичных аминов в присутствии нанесенных родий-платиновых катализаторов . . . . . 353

## Органическая химия

- Виноградов Г. В., Митишян А. А.* — Полидиацетилены . . . . . 356
- Шахназарян Г. М., Гукасян А. О.* — Молекулярные перегруппировки. XXII. Получение фенилбром- и фенилдибромуксусных кислот окислением  $\alpha,\beta$ -ди- и  $\alpha,\beta,\beta$ -трибромстиролов надуксусной кислотой . . . . . 370
- Гукасян А. О., Шахназарян Г. М.* — Молекулярные перегруппировки. XXIII. Перегруппировка дибромхлор- и бромдихлорметилфенилкарбинолов при реакции с оксидом фосфора (V) в смешанные  $\alpha,\beta,\beta$ -тригалонд-стиролы . . . . . 374
- Агабабян Р. Г., Хримян А. П., Григорян Р. Т., Бадамян Ш. О.* — Реакции неопределенных соединений. XCII. О региоселективности присоединения диметиламина к 2-метил-5-гексен-3-ин-2-олу . . . . . 378
- Аветисян А. А., Назарян Р. Г., Дангян М. Т.* — Исследования в области насыщенных лактонов. XXXII. Синтез  $\gamma$ -лактонов конденсацией вторичных и третичных  $\alpha$ -кетоспиртов с замещенными циануксусными эфирами . . . . . 382
- Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Габриелян С. М., Залинян М. Г.* — Исследования в области кетолактонов и кетокислот. V. Синтез глицидоловых эфиров и новых 1,3-диоксоланиллактонов . . . . . 387
- Айвазян Г. Б., Ордян М. Б., Халтуринский Н. А., Берлин А. А.* — Закономерности горения галогенсодержащих метакрилатных материалов 391
- Месропян Э. Г., Мартиросян Э. В., Амбарцумян Г. Б., Дарбинян Э. Г.* — Новые производные пиразола . . . . . 396
- Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н.* — Реакции N-калий-N-цианаминно-сим-триазинов с эпоксисоединениями . . . . . 399
- Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н.* — N-Циан-N-метоксиметил( $\alpha$ -этоксид- $\beta$ -хлорэтил,  $\beta$ -хлор- $\alpha$ -тетрагидрофурил)аминно-сим-триазины . . . . . 404
- Ростомян И. М., Израелян А. Г., Саркисян Э. Л., Чухаджян Г. А.* — Дегидрохлорирование галондорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса. IX. Препаративный метод получения диацетилена . . . . . 408

## Краткие сообщения

- Чухаджян Г. А., Куколев В. П., Мелконян Л. Н., Матосян В. А., Балюшина Н. А.* — Фотохимическое восстановление неопределенных соединений муравьиной кислотой в воде в присутствии водорастворимого комплекса родия. I. . . . . 412
- Калайджян А. Е., Акопян С. Г., Аракелова С. В., Кургиян К. А.* — Синтез 2,3-дибромпропиловых эфиров . . . . . 413

## Письма в редакцию

- Аттарян О. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г.* — Катализируемая ацетатом ртути реакция винилбутилового эфира с азотсодержащими азолами . . . . . 415

# CONTENTS

## General Chemistry

- Arutyunian V. A.* — The Heterogeneous Disproportion of Secondary Amines  
In the Presence of Rhodium-Platinum Catalysts . . . . . 353

## Organic Chemistry

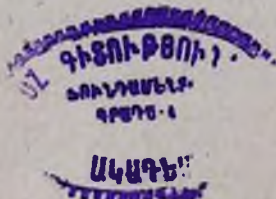
- Vinogradov G. V., Matniskhan A. A.* — Polydiacetylenes . . . . . 356
- Shakhnazarian G. M., Gukassian A. O.* — Molecular Rearrangements. XXII.  
Synthesis of Phenylbromo and Phenylidibromo Acetic Acids by the  
Oxidation of  $\beta,\beta$ -di- and  $\alpha,\beta,\beta$ -Tribromostyrenes with Peracetic Acid . . 370
- Gukassian A. O., Shakhnazarian G. M.* — Molecular Rearrangements. XXIII.  
Rearrangement of Dibromochloro- and Bromodichloromethylphenylcar-  
binols into Mixed  $\alpha,\beta,\beta$ -Trihalostyrenes under Reaction Conditions with  
Phosphorus Oxide (V) . . . . . 374
- Agababian R. G., Khramian A. P., Grigorian R. T., Badanian Sh. O.* —  
Reactions of Unsaturated Compounds. XCII. About the Regioselectivity  
of the Addition of Dimethylamino to 2-Methyl-5-hexen-3-yn-2-ol . . . 378
- Avetissian A. A., Nazarian R. G., Dangian M. T.* — Investigations in the  
Field of Saturated Lactones. XXXII. Synthesis of  $\gamma$ -Lactones by the  
Condensation of Secondary and Tertiary  $\alpha$ -keto Alcohols with Sub-  
stituted Ethyl Cyanoacetates and Certain Chemical Transformations 382
- Arutyunian V. S., Kochikyan A. V., Gabriellian S. M., Zallinian M. G.* —  
Investigations in the Field of Keto Lactones and Keto Acid. V. Syn-  
thesis of Glyceryl Esters and New 1,3-Dioxolanyl Lactones . . . . . 387
- Ayvazian G. B., Ordian M. B., Khatirinski N. A., Berlin A. A.* — Combustion  
Regularities of Halogen Containing Methacrylate Compounds . . . . 391
- Mesropian E. G., Martirosian E. V., Ambartsumian G. B., Darbinian E. G.* —  
New Derivatives of Pyrazole . . . . . 396
- Dovlatian V. V., Gyulbudagian L. L., Ambartsumian E. N.* — The Reaction  
of N-Potassium-N-cyanamino-s-triazines with Epoxycoumpounds . . . 399
- Dovlatian V. V., Gyulbudagian L. L., Ambartsumian E. N.* — N-Cyano-N-  
methoxymethyl( $\alpha$ -ethoxy- $\beta$ -chloroethyl- $\beta$ -chloro- $\alpha$ -tetrahydrofuryl)amino-  
s-triazines . . . . . 404
- Rostomian I. M., Israellian A. G., Sarkissian E. L., Chukhajian G. A.* —  
Dehydrohalogenation of Organic Halides Using Interphase Transfer  
Catalysts. IX. A Laboratory Method of Diacetylene Reparation . . . . 408

## Short Communications

- Chukhajian G. A., Kukolev V. P., Melkonian L. N., Matossian V. A., Ba-  
lyushina N. A.* — Photochemical Reduction of Unsaturated Compounds  
with formic Acid in Water and in the Presence of Water-Soluble Rho-  
dium Complexes . . . . . 412
- Kalafjian A. E., Akopian S. G., Arakelova S. V., Kurginian K. A.* — 2,3-Di-  
bromopropyl Ethers . . . . . 413

## Letters of the Editor

- Attarian O. S., Ellazian G. A., Asratian G. V., Darbinian E. G.* — Mercurium  
Acetate Catalized Reaction between Vinylbutyl Ether and nitrogen  
Containing Azoles . . . . . 415





## ОБЩАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7 : 547.415

# ГЕТЕРОГЕННОЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ РОДИЙ-ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В. А. АРУТЮНЯН

Ереванский политехнический институт, Ереван

Поступило 22 II 1982

Исследовано диспропорционирование дибутиламина в присутствии родиевых, платиновых и родий-платиновых на окиси алюминия катализаторов. Установлено, что в отдельности нанесенные на окись алюминия родиевые и платиновые катализаторы неактивны. Заранее не восстановленные катализаторы, содержащие  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  и  $H_2PtCl_6$  на окиси алюминия, также не имеют активности. При совместном же нанесении родия и платины на  $Al_2O_3$  появляется каталитическая активность.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Потенциальные возможности использования металлических катализаторов на носителях раскрыты далеко не полностью. Особо актуальными становятся поиск и расширение применения их для осуществления ряда органических реакций. В связи с этим представлялось интересным использовать катализаторы для диспропорционирования аминов  $2R_2NH \rightarrow R_3N + RNH_2$ . Данная реакция представляет также практический интерес. По существу открывается возможность нового каталитического синтеза самых разнообразных аминов, в том числе и труднодоступных. Относительно получения аминов с помощью металлических катализаторов на носителях в литературе имеются немногочисленные данные.

В ранее опубликованных работах [1—3] было установлено, что хслаты рутения и другие комплексы металлов платиновой группы в сочетании с трифенилфосфинном являются активными катализаторами гомогенного диспропорционирования вторичных аминов.

По представлению авторов [2], промежуточно образовавшийся комплекс амина с катализатором претерпевает внутримолекулярную перегруппировку, включающую стадию переноса водорода на металл с образованием гидридного комплекса. На третьей стадии происходят обменный переход водорода с алкильного фрагмента одного из аминов к другому и образование соответственно первичного и третичного аминов. Образование гидридного комплекса при взаимодействии аминов с переходными металлами описано в [4], где методом изотопного обмена показано, что  $CH_3COOH$ ,  $C_2H_5OH$  и морфолин в присутствии некоторых комплексов  $Ru''$ ,  $OS''$ ,  $Rh'$  и  $Ir'$  образуют соответствующие гидридные комплексы. Недавно [3] экспериментально было доказано образование гидридного комплекса при взаимодействии дибутиламина с  $(Ph_3P)_2Ir(Co)Cl$ .

Можно было ожидать, что металлические катализаторы на носителях, проявляющие высокую активность в процессе гидрирования бензола и других ненасыщенных соединений, могут также оказаться активными в реакции каталитического диспропорционирования различных аминов, отрывая водород от различных органических соединений и перенося на непредельные субстраты, на что в работе [3] есть указание. С другой стороны, было известно, что реакции диалкиламинов с солями переходных металлов, например,  $\text{RuOHCl}_3$ ,  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , приводит к очень быстрому восстановлению последних до соответствующих металлов [2, 3].

Учитывая вышесказанное, представляло интерес изучение реакции диспропорционирования дибутиламина в присутствии родиевых, платиновых и родий-платиновых на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, как заранее восстановленных, так и невосстановленных. Количества соединений  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в восстановленных и невосстановленных образцах одинаковы.

### Экспериментальная часть

$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Rh}-\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторы, как заранее восстановленные, так и невосстановленные, были приготовлены следующим образом. Определенная навеска носителя (0,5 г) смачивалась рассчитанным количеством соединений  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , при непрерывном смешивании выпаривалась на водяной бане, затем просушивалась при  $105^\circ$ . Некоторые катализаторы после этого были сразу испытаны, другие же сначала восстанавливались электролитическим водородом.

Диспропорционирование дибутиламина проводили следующим образом. В колбу емкостью 25—30 мл, снабженную дефлегматором и нижесходящим холодильником, в токе азота заливали 5 мл дибутиламина и 0,5 г катализатора. Реакционную смесь кипятили 4—5 ч, осторожно собирая дистиллят в интервале  $65--78^\circ$ .

Полученный дистиллят повторно перегоняли. Анализ дистиллята проводили методом ГЖХ, используя 4-октен в качестве внутреннего стандарта [2].

### Результаты и обсуждение

Были исследованы следующие катализаторы:

1.  $\text{Rh}$  (0,96%) + 0,48%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
2.  $\text{Rh}$  (0,96%) + 0,2%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
3.  $\text{Rh}$  (0,96%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
4.  $\text{Pt}$  (0,48%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
5.  $\text{Pt}$  (0,2%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
6. невосстановленный катализатор состава 1,
7. невосстановленный катализатор состава 2.

Результаты опытов показывают, что из 7 изученных образцов только первые два родий-платиновые на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторы проявляют активность аналогично палладиевому на  $\text{SiO}_2$  катализатору. На указанных катализаторах выход монобутиламина от теоретического составляет 10 и 8%. Отдельно ни  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ни  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  неактивны. Аналогичное явление было обнаружено при гидрировании бензола.

Таким образом, родий-платиновые на окиси алюминия катализаторы в отличие от родиевого и платинового, способны отрывать водород от молекулы дибутиламина и переносить их на непредельный субстрат.



Вероятно, при совместном нанесении родия и платины на носитель увеличивается их адсорбционная способность по водороду. С целью подтверждения этого предположения была исследована хемосорбция  $H_2$  при низких давлениях на указанных катализаторах (рис.).

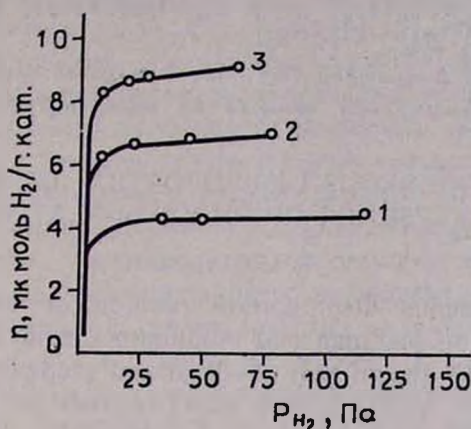


Рис. Зависимость адсорбции водорода от давления для следующих катализаторов: 1 — Pt (0,2%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 — Rh (0,96%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 — Rh (0,96%) + 0,2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Как известно, довести изотермы до области насыщения при хемосорбции водорода на нанесенных или чистых металлах практически не удастся. Изотермы имеют лишь тенденцию к насыщению. В работе [5] это явление объясняется внедрением атомов водорода в поверхностные слои решетки металла. Величины «предельных» значений сорбции водорода на катализаторах  $\infty$ , полученные из рисунка, приведены в таблице.

Таблица  
Величины «предельной» сорбции и активность катализаторов

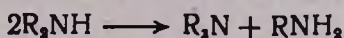
Состав катализаторов	«Предельная» сорбция водорода, $\mu\text{моль } H_2/\text{г. кат.}$	Выход монобутыл-амина, %
Pt (0,2%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,14	—
Rh (0,96%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,51	—
Rh (0,96%) + 0,2% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,6	8

Таким образом, результаты хемосорбционных измерений показали, что максимальное значение сорбции водорода наблюдается на Rh—Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе, который является каталитически активным.

ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ԴԻՍՊՐՈՊՈՐՑԻՈՆԱՑՈՒՄԸ  
ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՌԴԴՈՒՄ-ՊԼԱՏԻՆԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

#### Վ. 2. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիրուտիլամինի դիսպրոպորցիոնացման ռեակցիան նստեցված ռոդիումական, պլատինական և ռոդիում-պլատինական կատալիզատորների ներկայությամբ:





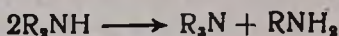
Պարզված է, որ ալյումինի օքսիդի վրա առանձին նստեցված ռոդիումական կատալիզատորներն ակտիվություն չեն ցուցաբերում դիբուտիլամինի ռիսպրոպորցիոնացման ռեակցիայի նկատմամբ: Ակտիվ չեն նաև չվերականգնված կատալիզատորները, որոնք ալյումինի օքսիդի վրա պարունակում են նստեցված  $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  և  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ :

Միայն ռոդիումի և պլատինի համատեղ նստեցման դեպքում  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ի վրա ստացված կատալիզատորներն օժտված են ակտիվությամբ:

## THE HETEROGENEOUS DISPROPORTION OF SECONDARY AMINES IN THE PRESENCE OF RHODIUM-PLATINUM CATALYSTS

V. A. ARUTYUNIAN

The heterogeneous disproportion reaction of dibutylamine in the presence of rhodium, platinum and rhodium-platinum catalysts has been studied. It has been shown that rhodium and platinum deposited separately on aluminum oxide do not exhibit activity in the disproportion reaction of dibutylamine



Catalysts previously not reduced and impregnated on aluminum oxide with  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  also do not display activity. Only those prepared by the deposition rhodium and platinum simultaneously on alumina reveal catalytic activity.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Чухаджян, Н. А. Геворкян, ЖОХ, 45, 1193 (1975).
2. Г. А. Чухаджян, В. П. Куколев, Р. А. Меликян, М. М. Чобанян, Н. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 30, 301 (1977).
3. Г. А. Чухаджян, В. М. Куколев, Н. А. Геворкян, Р. А. Меликян, Арм. хим. ж., 30, 831 (1977).
4. G. G. Eberhart, M. E. Tardos, L. Vaska, Chem. Commun, 5, 290 (1975).
5. Г. К. Боресков, А. Л. Карнаухов, ЖФХ, 26, 1814 (1962).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 356—370 (1983 г.)

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 678.744 : 678.01 : 53

## ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНЬ

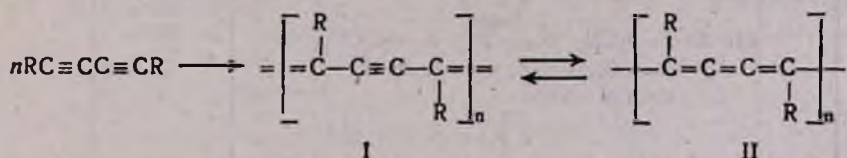
Г. В. ВИНОГРАДОВ и А. А. МАТНИШЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 8 IX 1982

Большой интерес, проявляемый в последние годы к полимерам ацетиленового ряда, в основном связан с развитием области органических полимеров—преобразователей энергии полупроводниковых, высокопроводящих, сверхпроводящих, оптических материалов и органических металлов [1—4].

Синтез стереорегулярных полимеров ацетиленового ряда позволил, получить материалы с регулируемой удельной проводимостью от  $10^{-1}$  до  $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , высокой подвижностью и другими электрофизическими свойствами. Сегодня на основе этих полимеров сконструированы солнечные элементы [5, 6], аккумуляторы [7], оптические преобразователи и другие приборы. Из обширного класса производных ацетилена мы ограничимся описанием полимеризации диацетиленовых мономеров. Из-за характерной особенности полимеров агрегироваться при кристаллизации не удастся получить совершенные кристаллы или монокристаллы даже при высокой стереорегулярности макромолекул. Кристаллические полимеры—это сильно комплексованные морфологические структуры, в которых часть цепей остается аморфной и образует субстрат, в котором находятся кристаллические области макромолекул. Исходя из этих особенностей кристаллических полимеров считалось, что получить монокристаллы полимеров невозможно. В конце 50-х годов начали появляться работы по твердофазной полимеризации и поликонденсации [8, 31, 32]. Твердофазная полимеризация диоксана,  $\beta$ -пропиолактона, дистирилпиразина достаточно исследована. Однако это направление исследований получило новое развитие после опубликования ряда работ по полимеризации некоторых производных диацетиленов в кристаллической фазе [9—12]. Было показано, что некоторые кристаллические диацетиленовые мономеры типа  $\text{RC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR}$  при облучении или нагревании способны к твердофазной полимеризации с полным сохранением кристаллической структуры мономера. Предварительные исследования предполагали образование аценовой структуры из-за раскрытия одной  $\pi$ -связи в каждой ацетиленовой группе [13, 14]. Систематические исследования по топохимической полимеризации диацетиленов проводились Вегнером [15, 19, 20, 53]. Полимеризация проводилась в кристаллической фазе с сохранением кристаллографического порядка мономерного кристалла. При этом удалось получить макроскопические, лишенные дефектов полимерные монокристаллы с системой сопряженных связей. Топохимическая полимеризация диацетиленов приводит к образованию винилацетиленовой (I) или бутатриеновой (II) структуры.

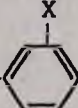
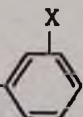




Для протекания полимеризации необходимо, во-первых, иметь такую кристаллическую структуру мономера, чтобы при полимеризации не происходило существенных изменений его молекулярной структуры; во-вторых, чтобы структура мономера жестко фиксировалась наличием заместителей, способных к образованию водородных или сильных межмолекулярных связей. Этим объясняется тот факт, что некоторые диацетилены почти не полимеризуются. Лишенная диффузии твердофазная полимеризация заключается в специфических вращениях сегмента мономера в узлах кристаллической решетки и приводит к образованию поли-

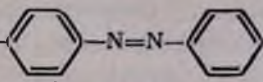
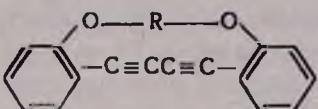
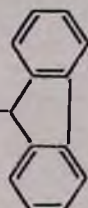
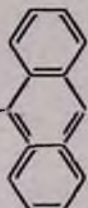
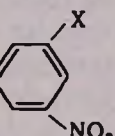
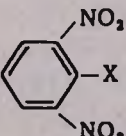


меров с протяженными кристаллическими цепями. Более подробно характер топомимической полимеризации описан в обзорах [15, 102]. В результате полимеризации бесцветного мономера появляется окраска, цвет и интенсивность которой зависят от длины цепей, их конформации, природы мономера и для некоторых полимеров обратимо меняется от температуры [39, 41, 54]. Спектры ЭПР полученных полимеров характеризуются отсутствием сверхтонкой структуры, концентрация спинов в пределах  $10^{15}$ — $10^{16}$  *сп/г* зависит от образца и его геометрии. Как правило, полимеры диацетиленов устойчивы на воздухе, термическая деструкция их начинается в основном выше  $250^{\circ}$ . Наиболее термостойким из исследованного ряда диацетиленов является полимер 1,6-бис(*N*-карбазолил)-2,4-гексадина (№ 11, табл.), устойчивый на воздухе до  $400^{\circ}$ . Для растворимых полидиацетиленов (ПДА) типа 6,7 и 9 (табл.) с концевыми карбоксильными группами методом гелпроникающей хроматографии определяли молекулярно-массовое распределение [90]. Среднечисловая ММ равна  $4,9 \cdot 10^5$  *г/моль*, что соответствует среднечисловой степени полимеризации  $\sim 10^3$ . Показатели полидисперсности  $M_w/M_n \sim 5$ . Средняя степень полимеризации для поли-TS, исследованной до конверсии 12%, когда сохраняется растворимость полимера, составляет  $\sim 20$ . В настоящее время описано более 200 диацетиленовых мономеров, способных к твердофазной полимеризации; некоторые из них приведены в таблице.

Таблица

Диацетиленовые мономеры			
№	Структура $R_1C \equiv CC \equiv CR_2$	Принятые обозначения	Литература
1	2	3	4
1	$R_1=R_2=(CH_2)_nOH$ где $n$ : $a=1$ , $b=2$	$a-HD$	33, 161
2	$R_1=R_2=-CH_2OSO_2-$  где $X$ : $a=p-CH_3$ , $b=o-CH_3$ , $v=m-OCH_3$ , $г=n-Cl$ , $д=n-F$ , $е=n-J$ , $з=H$ , $и=n-N=NPh$	$a-TS$ (TSHD) $б-MBS$ $д-PFBS$ $и-AS$	16, 19—21
3	$R_1R_2=CH_2OCONH-$  где $X$ : $a=H$ , $б=m-CH_3$ , $г=m-OCH_3$	$a-UDDU$ $б-HDTU$ $г-HDMPU$	20, 25, 39, 53, 64, 99
4	$R_1=R_2=CH_2OCONHY$ где $Y$ : $a=CH_3$ , $б=C_2H_5$ , $в=C_3H_7$ , $г=C_4H_9$ , $д=$ 	$a-EU$	26, 83
5	$R_1=R_2=(CH_2)_nOCONH-$  где $n$ : $a=3$ , $в=4$	$a-DDU$ $в-TCDU$	64, 113



1	2	3	4
6	$R_1=R_2=(CH_2)_3OCONHCH_2COOZ$ где Z: а=H, б=(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	а—ZCMU б—BCM U	30, 107
7	$R_1=R_2=(CH_2)_nOCONHCH_2COO(CH_2)_mCH_3$ где а: n=2, m=1; б: n=3, m=3; в: n=3, m=2; г: n=4, m=1	nBCM U nACMU а—ECMU г—ETCD	25, 64, 83, 99
8	$R_1=R_2=(CH_2)_nOCONH-$  где n: а=1, б=2, в=3, г=4	AU	25
9	$R_1=C_nH_{2n+1}$ $R_2=(CH_2)_mCOOH$ где n=1÷2, m=0÷9 а: n=8, m=0; б: n=12, m=8; в: n=12, m=0	AA	28, 29, 102, 103
10	 где: R=CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CO; а: n=3, б: n=5	а—BRG	22, 30, 111
11	$R_1=R_2=CH_2-$ 	DCHC	23, 72
12	$R_1=R_2=CH_2-$ 	DAU	23, 72
13	$R_1=R_2=CH_2O-$  а=CF <sub>3</sub> , б=CH <sub>3</sub> , в=H		17, 27
14	$R_1=R_2=CH_2O-$  где X: а=H, б=F; в: R <sub>3</sub> =(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CONHCH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> г: R <sub>3</sub> =CH <sub>2</sub> Cl, д: R <sub>3</sub> =CH <sub>2</sub> OH		17, 27
15	$R_1=C_{10}H_{21}$ $R_2=(CH_2)_8OH$		102

## 1. Закономерности полимеризации диацетиленов

Кинетические закономерности полимеризации различных диацетиленовых мономеров (ДА) в основном имеют общий характер. Полимеризация инициируется термически, с помощью рентгеновского или УФ облучения, при приложении давления, под действием галогенов, двуокиси азота, озона и других активных газов. Наблюдаются высокий температурный коэффициент скорости полимеризации и автокаталитический или асимптотический характер процесса. Если полимеризация идет автокаталитически, то наблюдается довольно длительный индукционный период (до 60 дней при комнатной температуре для TS), при этом конверсия достигает 10%, после чего скорость возрастает в 200—400 раз [34, 41, 75]. Реакция обычно прерывается с достижением 100% конверсии. Диапазон изменения энергий активации термической полимеризации различных ДА довольно узок и составляет 80—105 кДж/моль [46]. Например, при полимеризации TS энергия активации 94,3 кДж/моль отлично описывает кинетику полимеризации в диапазоне от 291 до 364°K, для которого скорость полимеризации отличается в 2400 раз [34]. Полимеризация, инициированная УФ или рентгеновским облучением, происходит с энергией активации  $\sim 10$  кДж/моль. Энергия активации имеет постоянное значение в широком диапазоне конверсий (до 95%), при этом реакция имеет первый порядок по мономеру [125]. Предэкспоненциальный множитель в константе скорости полимеризации относительно невелик и равен  $3 \div 5 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$  [34]. Способность кристалла мономера к полимеризации определяется его предисторией, в частности, условиями кристаллизации [53, 95] и чистотой [46]. При полимеризации некоторых ДА наблюдаются отклонения от закономерностей, перечисленных выше. Так, например, иногда реакция прекращается при конверсии 50÷70% или осуществляется без индукционного периода [67, 69, 99, 138].

Теория, объясняющая период твердофазной полимеризации ДА, была развита Богмэном [44]. Качественно предложенная им схема полимеризации выглядит следующим образом. На стадии индукционного периода полимеризации происходит образование олигомерных молекул с длиной цепи в несколько десятков мономерных единиц [38, 91, 119]. Из-за того, что при переходе от кристалла мономера к кристаллу полимера происходит уменьшение расстояния между мономерными единицами на 5÷8%, образующиеся олигомерные молекулы и мономерная матрица находятся в напряженном состоянии: связи в олигомерных молекулах растянуты относительно своего равновесного положения, а в мономерной матрице, напротив, сжаты. Устранение этих напряжений сопровождается быстрой полимеризацией. В этот момент весь кристалл довольно быстро уменьшает свой размер в направлении растущих цепей (ось «в» кристаллической решетки), и создаются благоприятные энергетические условия для дальнейшей полимеризации. Действительно, была обнаружена связь между контракцией вдоль оси «в» и конверсией [105]. С помощью дилатометрических исследований процесса термической полимеризации TS установлено [132], что наибольшее из-



ыснение линейных размеров в ходе полимеризации происходит вдоль кристаллографического направления «а». Мономерные молекулы реагируют при неизменных условиях относительно кристаллографических направлений «а» и «с». Эти результаты полностью согласуются с теорией [44]. Кинетика полимеризации детально изучена в [44, 140].

В широком диапазоне температур теплота полимеризации порядка 150 кДж/моль [34, 120]. Из соотношений Дьюара рассчитаны теплоты полимеризации: для бутатриеновой структуры (II) полимерной цепи  $\Delta H = -132$  кДж/моль и для винилацетиленовой (I) структуры  $\Delta H = -123$  кДж/моль [46]. Экзотермический тепловой эффект связывают с актом присоединения мономера к реакционноспособному концу полимерной цепи.

При термической или фотоиницированной полимеризации TS иницирующей частицей предполагается карбен. Наблюдать серию триплетных состояний бирадикального типа удалось в работе [47]. Предполагается, что электроны локализованы преимущественно на концах коротких олигомерных цепей: бикарбеновой  $RCC \equiv CCR = CRC \equiv CCR$  (III) и бирадикальной  $RC \equiv C - C \equiv C R C R = C \equiv C \equiv C R$  (IV). С энергетической точки зрения образование IV выгоднее, чем III, и ряд других экспериментальных результатов делает предпочтительным структуру IV [34, 46, 88, 129]. Энергии образования III и IV по соотношениям Дьюара дают соответственно 235 и 85 кДж/моль [46]. Однако при термической полимеризации во время автокаталитической стадии обнаружены сигналы ЭПР, приписанные структуре III [47—48, 63]. Возможно, что сначала образуется бирадикал IV, который затем изомеризуется в III [129].

За время полимеризации ДА происходят значительные изменения в спектре поглощения ЭПР. На начальной стадии полимеризации, во время индукционного периода, наблюдается до 8 линий, многие из которых обладают анизотропными свойствами при изменении взаимной ориентации внешнего магнитного поля и кристалла [47]. По мере завершения полимеризации число линий и суммарная парамагнитная восприимчивость уменьшаются, пока при 100% конверсии мономера не останется слабый одиночный сигнал, характерный для всех полимеров с системой сопряженных связей (ПСС) [63]. Подобное поведение спектра поглощения ЭПР при полимеризации объясняют тем, что на начальной стадии полимеризации основной вклад в поглощение дают активные частицы на концах растущих цепей, а по завершении полимеризации сигнал ЭПР определяется парамагнитными частицами, связанными с цепью полимера. В соответствии с таким разделением исследование параметров спектра ЭПР на начальной стадии полимеризации может дать информацию о кинетике полимеризации, строении активного центра, ведущего цепь, тогда как конформационное строение цепи полимера может быть исследовано при изучении спектра ЭПР на завершающей стадии полимеризации. Методом ЭПР была исследована полимеризация TS [36, 47, 50, 63, 86, 129], BRG [84], HD [61] и TCDU [88, 97, 131] при различных видах инициирования. При изучении термической полимеризации ДА типа 1,2 и 10 установлено, что наблю-



даемый сигнал является суперпозицией сигналов от трех мезомерных форм триплетных радикалов, возможно, с различным весом:

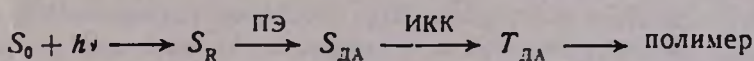
$$\sim \text{---} \underset{\text{R}}{\text{C}}\text{C}\text{C} \equiv \text{CCR}, \quad \sim \text{---} \underset{\text{R}}{\text{C}}\text{C} \equiv \text{C}\dot{\text{C}}\text{R}, \quad \sim \text{---} \underset{\text{R}}{\text{C}}\text{C} = \text{C} = \dot{\text{C}}\text{R} \quad [36, 47, 70, 84].$$

При полимеризации TS, инициированной с помощью  $\gamma$ -лучей, напротив, наблюдаются в основном сигналы с  $S = 1/2$ , которые приписаны радикальной структуре  $\sim \text{RC} = \text{C} = \text{C} = \dot{\text{C}}\text{R}$  [97]. В связи с этим была исследована с помощью ЭПР полимеризация мономера 5, полимер которого, как предполагается, имеет бутатрисеновую структуру цепи [88, 131]. При  $\gamma$ -инициированной полимеризации предполагают, что инициирующей частицей является бирадикал строения  $\text{R}\dot{\text{C}} = \dot{\text{C}} = \text{C} = \text{C}\dot{\text{R}} - \text{R}\dot{\text{C}} = \dot{\text{C}} = \text{C} = \text{C}\dot{\text{R}}$  [88]. Напротив, при УФ инициировании полимеризацию объясняют карбеновым инициированием [131]. Несмотря на различное строение цепи ПДА у поли-TS и поли-TCDU, процессы инициирования у этих двух полимеров очень схожи.

Параметры сигнала ЭПР в полностью полимеризованном образце очень похожи на известные характеристики сигнала ЭПР в ПСС [47, 50, 63, 67, 98]. Процесс инициирования и структура конечного продукта не связаны между собой и тип структуры определяется в основном энергетическими факторами, электронной структурой и энергией напряжения кристалла. Практически же только заместители определяют порядок чередования связей в полимерной цепи. Несмотря на большое количество работ есть ряд нерешенных вопросов в кинетике и механизме полимеризации. В частности, не ясен детальный механизм стадии инициирования и природа молекулярного возбуждения при термической полимеризации. Действительно, энергия активации термической полимеризации  $\Delta E_A \approx 1,0$  эВ [68], тогда как энергия низшего известного триплетного состояния ДА  $\approx 3,1$  эВ [85]. Ситуация с пониманием даже несколько усложнилась, когда было установлено, что некоторые ДА фотополимеризуются при фотосенсибилизации феназином в сокристаллизованном состоянии [103—104]. По сравнению с ДА феназин имеет более низкую энергию возбужденного состояния [104] и должен скорее ингибировать, а не инициировать фотополимеризацию. Не до конца ясно и влияние напряжения кристалла на кинетику полимеризации. Два изоморфных кристалла мономера 2 (TS и MBS), имеющие очень близкую молекулярную структуру и отличающиеся лишь на кислородный мостик, полимеризуются совершенно различным образом: 2в полимеризуется асимптотически [124, 135], а 2а—с ярко выраженной автокаталитической стадией. По многим данным, напряжение в решетке 2в больше, чем у 2а, следовательно, при полимеризации 2в автокаталитическая стадия должна была бы быть более ярко выражена. Непонятны также причины, приводящие к тому, что кинетические закономерности подчиняются первому порядку по мономеру до столь высоких конверсий [127].

УФ и радиационная полимеризация осуществляются вне зависимости от того, возбуждается ли электронное состояние ДА или электронное возбуждение первоначально локализовано на заместителе [80].

В работе [68] предложена схема расположения электронных уровней замещенного ДА. Авторы предлагают следующую схему образования активных центров:



где  $S$  и  $T$  — спиновое состояние ДА и заместителя ( $R$ ), соответственно; ПЭ — перенос энергии, ИКК — интеркомбинационная конверсия. Предполагается, что  $T_{\text{ДА}}$  лежит ниже  $T_R$ . Позднее это предположение подтвердилось [85] и было установлено, что  $T_{\text{ДА}} \approx 3,1 + 3,2$  эВ. Можно считать, что фотополимеризоваться будут те мономеры, для которых  $T_R > 3,1$  эВ, при соблюдении, конечно, топологического соответствия [85]. Кинетика УФ и радиационной полимеризации разработана в [68].

При полимеризации в условиях гидростатического давления [89, 105] так же, как и в нормальных условиях, энергия активации не меняется, реакция сохраняет первый порядок по мономеру вплоть до 90% конверсии. Однако с ростом давления уменьшается индукционный период, который исчезает при  $R \geq 3$  кбар, а константа скорости полимеризации при увеличении давления возрастает экспоненциально. Увеличение константы скорости первого порядка связывают в основном с составляющей гидростатического давления, действующей перпендикулярно направлению растущих цепей.

Из растворимых ПДА с концевыми карбоксильными группами (для  $C \geq 20$ ) можно получить тонкие пленки с различной плотностью (монослой или мультислой).

ПДА в основном описываются теоретическими методами расчета, разработанными для ПСС [150]. Расчеты сильно усложняются при учете внутри- и межмолекулярных взаимодействий как цепей, так и заместителей. Некоторые несоответствия расчетов электронной структуры ПДА с реальной возникают из-за того, что не учитываются межцепные взаимодействия. Основные вопросы, которые надо понять из расчетов: природа щели в спектре одноэлектронных возбуждений, различие в величинах щелей для ПДА с различными заместителями, природа наиболее длинноволнового и наиболее интенсивного оптического поглощения, относительная устойчивость структур I и II полимерной цепи и расчет барьера между ними. Для этого присматриваются как метод свободного электрона в потенциальном ящике так и метод неэмпирических расчетов в базисе СТО-ЗГ. В настоящее время не существует теоретических методов, позволяющих одновременно и самосогласованно рассчитывать обе составляющие энергий — электронную и молекулярную. Видимо, поэтому результаты теоретических расчетов весьма неудовлетворительны. Результаты по расчетам электронной структуры имеются в работах [40—43, 45, 65, 66, 71, 81, 82, 90, 94, 108].



## 2. Оптические свойства полидиацетиленов

Интенсивное поглощение ПДА для энергии фотонов 2 эВ определяется наличием системы сопряжения в этих полимерах, и в этом смысле ПДА очень схожи с полиенами [81]. Однако в отличие от ПСС в ПДА структура спектров четко выражена: имеется узкий интенсивный пик поглощения в области  $\approx 2$  эВ и быстрый спад поглощения в более длинноволновую область (у ПСС часто наблюдается интенсивный длинноволновой хвост поглощения). Анизотропия кристаллической структуры ПДА определяет анизотропию практически всех физических свойств, в том числе и оптических. Степень дихроизма монокристаллов ПДА велика. Для поли-TS свет, поляризованный приблизительно параллельно кристаллографическим осям, имеет коэффициенты поглощения  $9 \cdot 10^5$ ,  $2 \cdot 10^5$ ,  $5 \text{ см}^{-1}$  [139]. Для других ПДА получены аналогичные результаты [35, 41, 116].

Один из основных вопросов в исследовании оптических свойств ПДА—природа наиболее длинноволнового пика оптического поглощения. Первоначальная точка зрения состояла в том, что это—собственное межзонное поглощение, тем более, что форма линии поглощения была характерной для одномерной сингулярности Ван Хофа [50, 51, 55, 73, 77]. Однако, в первую очередь, отсутствие фотопроводимости в этой спектральной области, а также наличие боковых фононных полос, привели к выводу, что длинноволновое поглощение экситонное. Поверхностные экситонные состояния в поли-TS наблюдались экспериментально [144]. Спектроскопия модуляции электрического поля позволила определить границу поглощения с образованием экситонов 1,935 эВ [143].

Особенностью спектров поглощения полностью и частично полимеризованного TS является то, что при низких температурах число линий в спектрах поглощения и отражения [37, 49—51, 55, 114, 148], а также в пьезомодулированных спектрах поглощения [49] удваивается по отношению к числу линий при комнатной температуре. Подобное расщепление наблюдается вплоть до самых низких конверсий (1%) [52] и даже для чистого мономера [119]. Наблюдается расщепление линий на дублеты и в спектрах комбинационного рассеяния [52]. Величина расщепления монотонно возрастает с понижением температуры от нуля до  $\sim 30$  мэВ при гелиевых температурах. Расщепление отсутствует для других ПДА. По данным рентгеноструктурного анализа, при температуре 195°K происходит изменение структуры кристалла полимера, являющееся фазовым переходом 2-го рода [117, 136, 145]. При этом элементарная ячейка поли-TS удваивается вдоль кристаллографического направления «а». Однако это объяснение не согласуется с тем, что фазовый переход происходит довольно резко, в интервале нескольких градусов, а величина расщепления монотонно возрастает с понижением температуры. Возможно, что расщепление оптического поглощения связано с искажением цепей или их взаимодействием [149].

Явления термохромизма и сольватохромизма наблюдаются почти в основном для диуретановых производных ДА. Обратимо термохромны по-



лимеры группы 5 [41, 54, 115], группы 6 [39, 64 99] и другие. Например, полимер ETCD (76) ниже температуры цветового перехода имеет в отраженном свете зеленую окраску, выше температуры перехода обратимо переходит в красный цвет [64]. Изменения в спектрах отражения начинаются при 115° и прекращаются при 130°C. В дальнейшем при нагревании до 180° никаких изменений в спектрах не происходит. Сдвиг максимума в спектрах полимера 7в происходит в коротковолновую область и составляет  $\sim 2750 \text{ см}^{-1}$ . При понижении температуры обратное изменение цвета происходит при  $\sim 70^\circ$  и сильно отличается от температуры прямого перехода. Столь сильный гистерезис является свидетельством фазового перехода 1-го рода. Наблюдаемый термохромный переход многократно обратим. Если образец полимеризован частично (конверсия 5%), изменения цвета с температурой происходят плавно, например, при росте температуры от  $-180^\circ$  до температуры плавления, порядок следования цветов: темно-синий  $\rightarrow$  синий  $\rightarrow$  фиолетовый  $\rightarrow$  красный. Для образца ПДА, не содержащего мономера, также наблюдаются термохромные переходы: золотисто-зеленый  $\rightarrow$  красный  $\rightarrow$  желтый, при этом с помощью дифференциально-сканирующего калориметра обнаружено два эндотермических пика при температурах, соответствующих изменению цвета [106]. Однако в отличие от частично полимеризованного образца изменения цвета происходят резко, в интервале  $\sim 5^\circ$ . Первый эндотермичный пик связан с плавлением полимера, который остается все же ориентированным за счет водородных связей. Второй пик связан с нарушением водородных связей и полным плавлением [107]. Обычно для диуретановых замещенных ПДА сдвиг максимумов в спектрах отражения составляет  $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ , и с повышением температуры положение максимума изменяется от 15500 до 18500  $\text{см}^{-1}$  [39, 41, 87]. Иногда величина сдвига максимума составляет даже 5000  $\text{см}^{-1}$  [109]. Термохромный переход наблюдается также и для полимера DCH [137]. Однако для него сдвиг максимума происходит в длинноволновую область (от 18460 до 15100  $\text{см}^{-1}$ ).

Для растворов полимеров типа 6, 7 и 9 в зависимости от внешних условий, таких как температура, растворитель или pH среды, получены многочисленные цветовые переходы, которые названы «деревом превращений» [130]. Общее число переходов с изменением цвета около 15. В ряду растворимых ПДА наиболее хорошо изучены цветовые переходы для полимеров ZCMU. Установлено, что они хорошо растворимы в полярных растворителях [99, 100], при этом их растворимость определяется не малой молекулярной массой, достигающей  $5 \cdot 10^5$  для полимера 7, а наличием объемных гибких заместителей с полярными группами [88]. Сольватохромизм для этих полимеров изучался при изменении объемного соотношения растворитель-осадитель, например, хлороформ-гексан [83, 87, 99, 100, 109, 122]. Цвет раствора в чистом хлороформе желтый. При добавлении гексана вплоть до 75 об. % от хлороформа цвет не изменяется. При дальнейшем уменьшении относительного содержания хлороформа в области 0,75 происходит резкое изменение цвета до синего, и выпадает синий осадок (можно применять технику титрования). Максимум спектра поглощения сдвигается при этом

для полимера 7а от  $\sim 21300$  (желтый раствор) до  $\sim 15900$   $\text{см}^{-1}$  (синий раствор) [100]. Сдвиг максимума составляет  $5400$   $\text{см}^{-1}$ . Положение максимума поглощения для синего раствора ( $15900$   $\text{см}^{-1}$ ) является пределом поглощения для полиена и ПДА бесконечной длины [81]. Аналогичные изменения цвета наблюдаются для полимеров 5а и 5в при изменении соотношения растворитель—осадитель [113], а также для водорастворимых ПДА при изменении рН раствора [121]. Существующее объяснение термохромизма и сольватохромизма заключается в следующем. Электронная структура макромолекул с сопряженными связями чрезвычайно чувствительна к конформации остова и внешним напряжениям, накладываемым на остов за счет внутри- или межмолекулярных взаимодействий. Если первая причина приводит к нарушению планарности системы сопряжения, то вторая—к изменению равновесных расстояний между углеродными атомами в цепи сопряжения и углов. Обе эти причины приводят к изменениям в электронной структуре и, как следствие, к наблюдаемым изменениям цвета. Деформации остова макромолекулы и вызывают изменения цвета [133]. Поскольку изменения конформации макромолекул могут происходить резко и носить характер фазовых переходов, постольку и цветовые изменения, следующие за ними, будут иметь такой же характер. Полностью полимеризованные образцы ПДА так же, как и длинные полиены не имеют флуоресценции. Исключением являются радиационно-полимеризованный полимер [93] и ПДА с наличием дефектов [70, 73, 74]. Причины отсутствия флуоресценции на полностью полимеризованных образцах не ясны, но они могут быть следующими: 1) высокая эффективность поглощения квантов излучаемого света (реабсорбция света) ввиду того, что глубина проникновения света составляет всего  $\sim 100$  Å; 2) безизлучательные процессы при дезактивации возбуждения; 3) передача возбуждения на низколежащие энергетические состояния, с которых происходит излучение, но которые экспериментально еще не обнаружены. Частично полимеризованные образцы имеют флуоресценцию. Излучение может быть вызвано захваченными (застывшими) триплетами в основном состоянии на конце полимерной цепи.

Нелинейные оптические свойства ПДА объясняются тем, что наблюдаемое поглощение не есть чисто двухфотонный процесс, а скорее, оно двухступенчатое: поглощение первого фотона создает дефект цепи сопряжения, поглощение второго фотона связано с переходом, начальным или конечным состоянием которого является вновь образованный дефект [76]. Более подробно нелинейные оптические свойства ПДА рассмотрены в работах [56, 92, 110, 112, 118, 141].

### 3. Электрофизические свойства полидиацетиленов

По абсолютному значению электропроводности (ЭП) ПДА относятся к диэлектрикам. Величина ЭП для полимеров, полученных из различных исходных мономеров, изменяется от  $10^{-16}$  до  $10^{-10}$   $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [57—60, 72]. Энергия активации ЭП для поли-TS составляет вдоль полимерной цепи  $\Delta E = 2,14$  эВ и перпендикулярна цепи  $E = 1,96$  эВ, одна-



ко значение ЭП вдоль цепи выше,  $\sigma_{\parallel} : \sigma_{\perp} = 6 : 1$  [57]. Согласно кинетическому анализу носителей, темновая проводимость обусловлена ионизацией примесей [96]. Действительно, темновой ток определяется качеством кристалла, временем выдержки под вакуумом перед измерением и меняется от образца к образцу. Изменения в значениях ЭП могут составлять несколько порядков [111]. Позднее было установлено, что как ЭП, подчиняющаяся закону Ома, так и ЭП, ограниченная пространственным зарядом, определяются локализованными уровнями, находящимися на расстоянии  $0,80 \pm 0,02$  эВ от края зоны, с концентрацией меньше одного центра на метр длины полимера [126]. Уровень с энергией 0,80 эВ является донором для омической ЭП и служит ловушкой для инжектированных носителей. При всех режимах исследований выполняется закон  $I \sim \exp(\Delta E/KT)$ , где  $E = 0,80$  эВ. Знак носителя определить не удалось. По аналогии с известными результатами по легированию полиацетилена, образцы ПДА также подвергали обработке парами галогенов [123]. При этом ЭП увеличивалась на 6—7 порядков, и по величине возрастания ЭП эффект оказался ниже, чем для полиацетилена ( $\sigma = 10^{+2}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ), в случае ПДА образец остается все же изолятором.

Абсолютное значение фототока для ПДА сильно зависит от природы мономера и может изменяться на несколько порядков [41, 102]. Выход фотоносителей обоих знаков одинаков [51]. Для фототока наблюдается линейная зависимость от интенсивности света. Для фотопроводимости (ФП) наблюдается анизотропия: при  $\lambda = 750$  нм свет, поляризованный параллельно цепи, действует приблизительно в 10 раз эффективнее, чем свет, поляризованный перпендикулярно цепи [60]. Подвижность носителей высока для полимеров и изменяется в диапазоне  $1-5$  см $^2$ ·В $^{-1}$ ·с $^{-1}$  [61, 62, 78, 79, 101]. В более поздних работах сообщается о наблюдении необычайно высокой подвижности, составляющей величину  $10^2$  [134],  $2,8 \cdot 10^3$  [146],  $6 \cdot 10^3$  [147] и даже  $2 \cdot 10^5$  см $^2$ ·В $^{-1}$ ·с $^{-1}$ . В других работах эти данные подвергаются сомнению [142]. Для подвижности наблюдается анизотропия  $\mu_{\parallel} : \mu_{\perp} = 10^2 + 10^3$  [60—62, 126].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sasabe Hiryunl, J. Soc. Fiber, Sci. and Technol. Jap., 36, 13 (1980).
2. M. Hatzakis, J. Electrochem. Soc., 127, 102 (1980).
3. J. H. Krieger, Chem. Eng. News, 55, № 27, 14 (1977).
4. M. J. Kletter, T. Woezner, Y. W. Park, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 10, 426 (1980).
5. M. Ozaki, D. Pcebles, B. R. Weinberger, C. K. Ching, S. C. Gay, A. G. Heeger, Appl. phys. Lett., 35, 83 (1977).
6. N. S. Chen, A. J. Heeger, Z. Kiss, A. G. Macfarland, Appl. phys. Lett., 36, № 1, 96 (1981).
7. Chem. Eng. News, 59, 39 (1981).
8. Н. М. Эмануэль, В. А. Росинский, Бучаченко, Усп. хим., 51, 3, 361 (1982).
9. A. Sehortte, Seifen, 54, 544 (1952); 55, 95 (1953).
10. A. Seher, Ann., 589, 222 (1954).
11. F. Bohlmann, Angew. Chem., 69, 82 (1957).
12. F. Bohlmann, US pat. № 3083125 (1960), РЖХ 8С161N (1965).



13. H. Morawetz, Phys. and Chem. of the Organic Solid State, Interscy Publ., N. Y., vol. 11, 1965, p. 864.
14. Y. Tabata, Advance in Macromolecular Chemistry, Academic press, London—New York, 1968, vol. 1, p. 297.
15. G. Wegner, Macromol. Chem., Suppl.; 4, 155 (1981).
16. K. C. Yee, J. Org. Chem., 44, 2571 (1979).
17. P. S. Kalyanarman et al., Makromol. Chem., 180, 1393 (1979).
18. D. Bloor, F. H. Preston, D. J. Ando, Chem. Phys. Lett., 38, 33 (1976).
19. G. Wegner, Makromol. Chem., 145, 85 (1971).
20. G. Wegner, Macromol. Chem., 154, 35 (1972).
21. D. Bloor et al., J. Mater. Sci., 10, 1678 (1975).
22. R. H. Baughmann, K. C. Yee, J. Pol. Sci., Pol. Chem. Ed. 12, 2467 (1974).
23. V. Enkelmann et al., Chem. Phys. Lett., 52, 314 (1977).
24. B. Tleke et al., Angew. Chem. Int. Ed., 15, 764 (1976).
25. G. N. Patel et al., JACS, 102, 461 (1980).
26. R. H. Baughman et al., US pat., № 3.994867 (1976); US pat. № 2.816.149; 2.941.014 (1942); 3.065.283 (1962).
27. A. F. Garito, G. J. Narner, Makromol. Chem., 181, 1605 (1980).
28. B. Tleke, D. Bloor, Makromol. Chem., 180, 2275 (1979).
29. B. Tleke, G. Liesser, G. Wegner, J. Pol. Sci., 17, 1631 (1979).
30. C. N. Patel, US pat., № 3.999.946 (1976).
31. A. B. Волохина, Г. И. Кудрявцев, ДАН СССР, 127, 2121 (1959).
32. В. И. Гольдманский, Усп. хим., 44, 2121 (1975).
33. W. Reppe, Ann., 596, 51 (1955).
34. R. R. Chance et al., J. Am. Chem. Soc., 100, 1307 (1978).
35. R. J. Hood et al., Chem. Phys. Lett., 54, 295 (1978).
36. R. Huber, D. Bloor, Chem. Phys. Lett., 53, 35 (1978).
37. H. Muller, C. J. Eckhardt, J. Chem. Phys., 67, 5385 (1977).
38. R. R. Chance, J. M. Sowa, J. Am. Chem. Soc., 99, 6703 (1977).
39. R. R. Chance et al., J. Chem. Phys., 67, 3616 (1977).
40. D. S. Boudreaux, R. R. Chance, Chem. Phys. Lett., 51, 273 (1977).
41. H. Muller et al., Ibid, 50, 22 (1970).
42. M. R. Philpott, Ibid., 50, 18 (1977).
43. D. E. Parry, Ibid., 46, 605 (1977).
44. R. H. Baughman, J. Chem. Phys., 68, 3110 (1978).
45. D. R. Yarkony, Chem. Phys., 33, 171 (1978).
46. G. N. Patel et al., J. Am. Chem. Soc., 100, 6644 (1978).
47. P. Eichele, M. Schwoerer, Chem. Phys. Lett., 42, 342 (1976).
48. G. C. Stevens, D. Bloor, Ibid., 49, 37 (1976).
49. C. J. Eckhardt et al., J. Chem. Phys., 65, 4311 (1976).
50. D. Bloor et al., Chem. Phys. Lett., 24, 407 (1974).
51. B. Reimer et al., Phys. Stat. Solidi, B73, 709 (1976).
52. D. N. Batchelder, D. Bloor, Chem. Phys. Lett., 38, 37 (1976).
53. G. Wegner, Z. Naturf., B24, 824 (1969).
54. Z. Iqbal et al., J. Chem. Phys., 66, 5520 (1977).
55. D. Bloor et al., Chem. Phys. Lett., 38, 33 (1976).
56. G. Sauteret et al., Phys. Rev. Lett., 36, 956 (1976).
57. W. S. Chermann, G. Wegner, Makromol. Chem., 175, 667 (1974).
58. R. R. Chance, R. H. Baughmann, J. Chem. Phys., 64, 3889 (1976).
59. R. R. Chance et al., J. Chem. Phys., 13, 181 (1976).
60. B. Reimer, H. Bassler, Phys. Stat. Solidi, A32, 435 (1975).
61. K. Lochner et al., Chem. Phys. Lett., 41, 388 (1976).
62. B. Reimer, H. Bassler, Ibid., 43, 81 (1976).
63. G. C. Stevens, D. Bloor, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 13, 2411 (1975).
64. G. J. Estarhos et al., J. Am. Chem. Soc., 98, 481 (1976).
65. E. G. Wilson, J. Phys., Chem., 8, 727 (1975).
66. D. E. Darry, Chem. Phys. Lett., 33, 341 (1976).

67. D. Bloor, G. C. Stevens, J. Polym. Phys. Ed., 15, 703 (1977).
68. R. R. Chance, G. N. Patel, Ibid., 16, 859 (1978).
69. D. Day, J. B. Lando, Ibid., 16, 109 (1978).
70. H. Elchle, M. Schworer, Phys. Stat. Solidi, A43, 465 (1977).
71. M. Kertesz et al., Chem. Phys., 27, 273 (1978).
72. K. C. Yee, R. R. Chance, J. Pol. Sci., 16, 431 (1978).
73. D. Bloor et al., Chem. Phys. Lett., 45, 411 (1976).
74. D. Bloor et al., Phys. Stat. Solidi, A40, 279 (1977).
75. H. R. McChle et al., J. Pol. Sci., Polym. Lett. Ed., 16, 335 (1978).
76. M. Lequime, J. P. Hermann, Chem. Phys., 26, 431 (1977).
77. D. Bloor, Chem. Phys. Lett., 42, 174 (1976).
78. B. Reimer, H. Bassler, Phys. Stat. Solidi, 85B, 145 (1978).
79. D. S. Boudreaux, Chem. Phys. Lett., 38, 341 (1976).
80. K. Takeda, G. Wagner, Makromol. Chem., 160, 349 (1972).
81. R. H. Baughman, R. R. Chance, J. Pol. Sci.: Polym. Phys. Ed., 14, 2037 (1976).
82. M. H. Whangbo et al., Proc. Roy. Soc., A366, 23 (1979).
83. G. N. Patel et al., J. Pol. Sci., Polym. Lett. Ed., 16, 607 (1978).
84. C. Bubeck et al., Chem. Phys. Lett., 63, 574 (1979).
85. M. Bertault et al., Ibid., 62, 161 (1979).
86. C. Bubeck et al., Chem. Phys., 32, 231 (1978).
87. R. R. Chance et al., J. Chem. Phys., 71, 206 (1979).
88. Y. Hori, L. D. Kispert, J. Am. Chem. Soc., 101, 3173 (1979).
89. K. Lochner et al., Phys. Stat. Solidi, A50, 95 (1978).
90. G. N. Patel, E. K. Walsh, J. Pol. Sci., Polym. Lett. Ed., 17, 203 (1979).
91. G. N. Patel, J. Pol. Sci., Polym. Phys. Ed., 17, 1591 (1979).
92. G. P. Agrawal et al., Phys. Rev., B17, 776 (1978).
93. D. Bloor, Chem. Phys. Lett., 45, 411 (1977).
94. M. Kertesz, Ibid., 56, 18 (1978).
95. K. C. Yee, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 19, № 2, 165 (1978).
96. W. Spannring, H. Bassler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 433 (1979).
97. Y. Hori, L. D. Kispert, J. Chem. Phys., 69, 3826 (1978).
98. G. C. Stevens, D. Bloor, Phys. Stat. Solidi, A45, 483 (1978).
99. G. N. Patel, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 19, 154 (1978).
100. G. N. Patel et al., Ibid., 160 (1978).
101. R. H. Baughman, "Contemporary Topics in Polymer Science", Vol. 2, New York, 1977, 205.
102. G. Wagner, "Proceedings of the NATO-ARI on Molecular Metals" New York, 1979.
103. B. Tieke, G. Wagner, Makromol. Chem., 179, 2573 (1978).
104. F. Brounschweig, H. Bassler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 177 (1980).
105. K. Lochner et al., Ibid., 83, 899 (1979).
106. Y. P. Khanna, G. N. Patel, Amer. Chem. Soc., Polym. Preps., 20, 457 (1979).
107. G. N. Patel, Ibid., № 2, 452 (1979).
108. F. Jagodic et al., Mainz, v. 3, p. 1483.
109. G. N. Patel et al., J. Chem. Phys., 70, 4387 (1979).
110. M. L. Shand et al., Chem. Phys. Lett., 64, 448 (1979).
111. R. H. Baughmann, R. R. Chance, Annals of the N. Y. Acad. Sci., 313, 705 (1978).
112. M. L. Shand, R. R. Chance, J. Chem. Phys., 69, 4482 (1978).
113. R. R. Chance, Makromol., 13, 396 (1980).
114. R. R. Chance et al., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 1651 (1980).
115. H. Muller, C. J. Eckhard, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 45, 313 (1978).
116. H. Eckhardt et al., J. Chem. Phys., 70, 5498 (1979).
117. D. Bloor et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 52, 83 (1979).
118. Ж. Дюкент, Нелинейная спектроскопия, М., 1979, стр. 369.
119. V. Enkelmann et al., Makromol. Chem., 180, 1787 (1979).
120. G. N. Pabel et al., J. Pol. Sci., 18, 1383 (1980).
121. H. R. Bhattacharjee et al., J. Chem. Phys., 73, 1487 (1980).



122. G. N. Patel, Y. P. Khanna, J. Pol. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 2209 (1980).
123. D. Bloor et al., "Molecular metals", N. Y. 243 (1979).
124. D. Bloor et al., Ibid., № 4, 249 (1979).
125. A. F. Garito et al., Ibid., 4, 255 (1979).
126. A. S. Siddiqui, E. G. Wilson, J. Phys., C12, 4237 (1979).
127. D. Bloor et al., J. Pol. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 779 (1980).
128. K. Balasubramanian, D. R. Silbey, Chem. Phys. Lett., 70, 374 (1980).
129. C. Bubeck et al., Chem. Phys., 48, 269 (1980).
130. J. H. Krieger, Chem. Eng., 4, 24 (1980).
131. H. Gross et al., Chem. Phys., 45, 15 (1980).
132. K. Luchner, H. Bassler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 880 (1980).
133. D. Bloor, C. L. Hubble, Chem. Phys. Lett., 56, 89 (1978).
134. K. J. Donovan, E. G. Wilson, J. Phys., C12, 4857 (1979).
135. J. D. Ando et al., Makromol. Chem., 181, 453 (1980).
136. D. Bloor, R. J. Kennedy, Chem. Phys., 47, 1 (1980).
137. R. J. Kennedy et al., Makromol. Chem. Rapid Commun., 1, 357 (1980).
138. B. Tieke, D. Bloor, Makromol. Chem., 182, 133 (1981).
139. D. Bloor, A. C. S. Symposia, 1981, № 162, 81 (in press).
140. R. H. Baughmann, R. R. Chance, J. Chem. Phys., 73, 4113 (1980).
141. R. R. Chance et al., Phys. Rev., B22, 3540 (1978).
142. A. S. Siddiqui, J. Phys., C13, L 1079 (1980).
143. К. Хузял, Караку то Кора, 33, 349 (1980).
144. H. R. Philippot, J. D. Swalen, J. Chem. Phys., 69, 2912 (1978).
145. I. Engelu, M. Helssner, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 2227 (1980).
146. L. Sebastiao, G. Welser, Phys. Rev. Lett., 46, 1156 (1981).
147. W. Spannring, H. Bassler, Chem. Phys. Lett., 84, 54 (1981).
148. G. N. Patel et al., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 19, 511 (1981).
149. Структурные исследования макромолекул спектроскопич. методом, «Химия», М., 1980, стр. 85
150. «Химия полисопряженных систем», Изд. «Химия», М., 1972.
151. G. N. Patel, Radiat. Phys. Chem., 14, 729 (1979).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 370—373 (1983 г.)

УДК 547.586+547.223

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

### XXII. ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНИЛБРОМ- И ФЕНИЛДИБРОМУКСУСНЫХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ $\beta,\beta$ -ДИ- И $\alpha,\beta,\beta$ -ТРИБРОМСТИРОЛОВ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН и А. О. ГУКАСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 II 1981

Показано, что окисление  $\beta,\beta$ -дибром- и  $\alpha,\beta,\beta$ -трибромстиролов уксусноокислым раствором надуксусной кислоты в отличие от алифатических аналогов протекает очень медленно и приводит к образованию фенилбром- и фенилдибромуксусных кислот с выходами 75 и 58%, соответственно. При этом продуктов присоединения брома по двойной связи исходного олефина не образуется.

Библ. ссылок 16.

Окисление ди-, три- и перхлор-[1], а также смешанных бромхлор-виниловых соединений [2] надкислотами, сопровождающееся перегруппировкой с образованием  $\alpha$ -хлор-,  $\alpha,\alpha$ -дихлор- и  $\alpha$ -бромкарбоновых

кислот, достаточно хорошо изучено с химической и синтетической точки зрения. Данные об аналогичной перегруппировке бромвиниловых соединений весьма скудны.

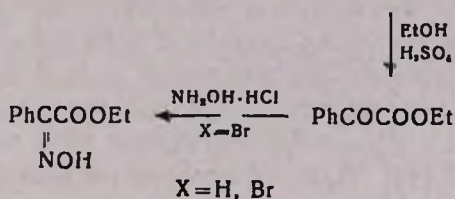
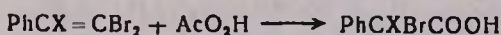
Ранее нами было показано, что окисление трибромэтилена надуксусной кислотой является сложным процессом, состоящим из ряда последовательных стадий, и что образующийся продукт перегруппировки—дибромуксусная кислота в условиях реакции подвергается изменению еще до полного окисления трибромэтилена [3].

В данной работе с целью выяснения влияния арильных заместителей изучено окисление  $\beta,\beta$ -ди- и  $\alpha,\beta,\beta$ -трибромстиролов надуксусной кислотой (НУК).  $\beta,\beta$ -Дибромстирол получен из  $\alpha$ -ацетокси- $\beta,\beta,\beta$ -трибромэтилбензола по [4], а  $\alpha,\beta,\beta$ -трибромстирол — по [5].

Окисление этих соединений проведено с большим избытком НУК различной концентрации (12—38%), в интервале 20—50°. Установлено, что в отличие от алифатических аналогов [3, 6, 7] оно протекает очень медленно. При этом из продуктов окисления выделены в основном фенилбром- и фенилдибромуксусные кислоты с выходами 75 и 58%, соответственно. Продуктов присоединения брома по двойной связи исходного олефина, являющихся основными побочными продуктами реакции в случае алифатических аналогов, не обнаружено. Не получено также продуктов реакции карбениевого происхождения.

Таким образом, введение фенильной группы при двойной связи резко понижает реакционную способность бромолефина по отношению к НУК.

Строение полученных соединений подтверждено химическими превращениями и сопоставлением физико-химических констант с литературными данными. Нагреванием фенилдибромуксусной кислоты со спиртовым раствором в присутствии серной кислоты получен этиловый эфир фенилглюксалево́й кислоты, а из него—соответствующий оксим.



### Экспериментальная часть

ГЖХ анализы проведены на приборе ЛХМ-72, детектор по теплопроводности, колонка 200×0,4 см (сталь), наполнитель целит-545, пропитанный силиконовым Е-301 5%, термостатирование 200°, скорость газа-носителя (He) 70 мл/мин.  $\alpha,\beta,\beta$ -Трибромстирол получен по [5]. Чистота по ГЖХ 98,5%.

**Надуксусная кислота.** К раствору 2,2 моля 30% пергидроля и 4,1 моля уксусной кислоты при охлаждении водой добавляют 1,87 моля конц. серной кислоты. После окончания экзотермической реакции



(1 ч) перегоняют и собирают фракцию с т. кип.  $34^{\circ}/17$  мм. Получают 320 мл 39% НУК. Концентрацию НУК определяют по [8].

***β,β-Дибромстирол.*** Получен в смеси с β-бромстиролом деацетоксибромированием цинковой пылью в спиртовой среде [4] α-ацетокси-β,β,β-трибромэтилбензола (приготовленного из трибромметилфенилкарбинола и уксусного ангидрида с выходом 97%, т. пл.  $139^{\circ}$  [9]). Выход β,β-дибромстирола 55%, т. кип.  $137^{\circ}/18$  мм,  $n_D^{20}$  1,6231,  $d_4^{20}$  1,8010 [10]. Чистота по ГЖХ 97,5%. Выход β-бромстирола 35%, т. кип.  $107^{\circ}/20$  мм,  $n_D^{20}$  1,6035,  $d_4^{20}$  1,4305 [11]. Чистота 98,5% (ГЖХ).

***Окисление β,β-дибромстирола НУК. Фенилбромуксусная кислота.*** Негомогенную смесь 17 г β,β-дибромстирола, 500 мл 18% НУК перемешивают 140 ч при  $40^{\circ}$ . Отгоняют уксусную кислоту в вакууме водоструйного насоса, остаток растворяют в воде, нерастворяющийся дибромстирол (2 г) отделяют, водный слой испаряют, остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира. Получают 10,5 г (75%) фенилбромуксусной кислоты с т. пл.  $84^{\circ}$  [12]. Этиловый эфир, т. кип.  $140-141^{\circ}/8$  мм,  $n_D^{20}$  1,5405,  $d_4^{20}$  1,4180 [13].

***Фенилдибромуксусная кислота.*** К 15 г α,β,β-трибромстирола при перемешивании прибавляют 430 мл 36% НУК и 200 мл уксусного ангидрида (для гомогенизации реакционной смеси). Температура при этом повышается до  $30^{\circ}$  и наблюдается слабое выделение брома. Перемешивают при  $40^{\circ}$ , время от времени определяя концентрацию НУК (йодометрически). Реакцию считают законченной, если концентрация НУК не меняется ( $\sim 200$  ч). Отгоняют уксусную кислоту и непрореагировавшую НУК в вакууме водоструйного насоса. Остаток растворяют в горячей воде, отделяют непрореагировавший α,β,β-трибромстирол (3 г,  $n_D^{20}$  1,6420). Последующим испарением воды и перекристаллизацией из петр. эфира получают 7,5 г (58%) фенилдибромуксусной кислоты, т. пл.  $102-103^{\circ}$  (CCl<sub>4</sub>-петр. эфир). Найдено %: С 32,84; Н 2,31; Вг 54,72. C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 32,60; Н 2,04; Вг 54,40.

***Этиловый эфир фенилглиоксалевой кислоты.*** Смесь 5 г фенилдибромуксусной кислоты, 15 мл этанола и 1 мл серной кислоты кипятят 3 ч. После нейтрализации 10% раствором соды отделяют органический слой, сушат сульфатом магния и перегоняют этиловый эфир фенилглиоксалевой кислоты. Выход 2,3 г (76%), т. кип.  $119-120^{\circ}/5$  мм,  $n_D^{20}$  1,5210,  $d_4^{20}$  1,1245 [14]. Дает отрицательную реакцию Бейлштейна на галоген.

***Оксим этилового эфира фенилглиоксалевой кислоты.*** Получен по [15] из 1 г этилового эфира фенилглиоксалевой кислоты, 1 г солянокислого гидроксиламина, 5 мл пиридина и 5 мл абс. спирта с выходом 1 г (92%), т. пл.  $113-114^{\circ}$  (вода) [16],  $119-120^{\circ}$  (спирт-вода) [15].

## ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՄԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XXII. ՖԵՆԻԼԲՐՈՄ- ԵՎ ՖԵՆԻԼԴԻԲՐՈՄՔԱՑԱԽԱՔՔՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ  
Յ.Յ- ԴԻ- ԵՎ  $\alpha,\beta,\beta$ -ՏՐԻԲՐՈՄՍՏԻՐՈԼԵՆԵՐԻ ՊԵՐՔԱՑԱԽԱՔՔՎՈՎ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՍՐ

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ Լ Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է  $\beta,\beta$ -դի- և  $\alpha,\beta,\beta$ -տրիբրոմստիրոլների օքսիդացումը պերքացախաթթվով: Ցույց է տրված, որ ալիֆատիկ անալոգների համեմատությամբ սրանց օքսիդացումն ընթանում է դժվարությամբ, բայց սելեկտիվ և կրկնակի կապին բրոմի միացման արգասիքներ չեն ստացվում: Նպատույզային ֆենիլբրոմ- և ֆենիլդիբրոմքացախաթթուները ստացվում են համապատասխանաբար 75 և 58% ելքերով:

## MOLECULAR REARRANGEMENTS

XXII. SYNTHESIS OF PHENYLBROMO AND PHENYLDIBROMO ACETIC ACID BY THE OXIDATION OF  $\beta,\beta$ -DI- AND  $\alpha,\beta,\beta$ -TRIBROMOSTYRENES WITH PERACETIC ACID

G. M. SHAKHNAZARIAN and A. O. CUKASSIAN

The oxidation reaction of  $\beta,\beta$ -dibromo and  $\alpha,\beta,\beta$ -tribromostyrenes with peracetic acid has been investigated. It has been shown that these compounds undergo oxidation with difficulty, as compared to the aliphatic analogs, but neither selective and nor bromination addition products to the double bond are produced. The desired phenylbromo and phenyldibromoacetic acids are obtained in yields of 75 and 58 per cent, respectively.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 27, 111 (1974).
2. Г. М. Шахназарян, М. В. Назарян, ЖОрХ, 14, 926 (1978).
3. Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 27, 177 (1974).
4. А. Е. Фаворский, Избр. тр. Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 202.
5. Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 27, 677 (1974).
6. Е. Н. Прилежаева, Н. А. Прилежаев, ЖОХ, 9, 1766 (1939).
7. Г. М. Шахназарян, Докт. дисс., Ереван, 1979.
8. Д. Сверн, Орг. реакции, ИЛ, М., сб. 7, 1956, стр. 488.
9. Bellst., 4, 476.
10. Словарь орг. соед., ИЛ, М., т. 1, 721 (1949).
11. Там же, т. 1, 340 (1949).
12. Bellst., 9, 452.
13. Словарь орг. соед., ИЛ, М., т. 1, 330 (1949).
14. Там же, т. 1, 231 (1949).
15. Р. Шрайнер, Р. Фьюсон, Систематический качественный анализ органических соединений, ИЛ, М., 1950.
16. Г. М. Шахназарян, А. О. Гукасян, Уч. зап., ЕГУ, 1975, 159.



## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

XXIII. ПЕРЕГРУППИРОВКА ДИБРОМХЛОР- и БРОМДИХЛОРМЕТИЛ-  
ФЕНИЛКАРБИНОЛОВ ПРИ РЕАКЦИИ С ОКСИДОМ ФОСФОРА (V)  
В СМЕШАННЫЕ  $\alpha,\beta,\beta$ -ТРИГАЛОИДСТИРОЛЫ

А. О. ГУКАСЯН и Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 II 1982

Реакция дибромхлор- и бромдихлорметилфенилкарбинолов с оксидом фосфора (V) сопровождается перегруппировкой с 1,2-миграцией брома с образованием Z- и E- $\alpha,\beta$ -дибром- $\beta$ -хлор- и  $\alpha$ -бром- $\beta,\beta$ -дихлорстиролов, соответственно.

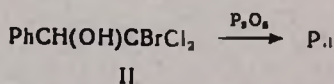
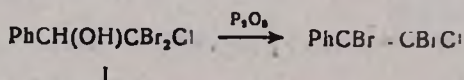
Библ. ссылок 9.

Перегруппировка с 1,2-миграцией хлора при реакции трихлорметиларилкарбинолов с дегидратирующими веществами, приводящей к  $\alpha,\beta,\beta$ -трихлорстиролам, подробно изучена в наших предыдущих работах [1—3]. Метод распространяется и на бром- [2], а не на фтораналогии [4].

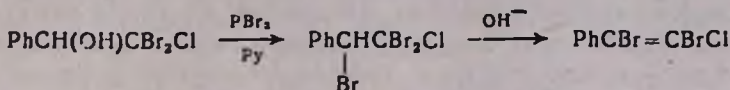
В данной работе с целью получения смешанных  $\alpha,\beta,\beta$ -тригалоидстиролов и определения миграционного соотношения брома и хлора изучена реакция дибромхлор- (I) и бромдихлорметилфенилкарбинолов (II) с оксидом фосфора (V) при температуре выше 150°. Литературные данные о миграционной конкуренции в гем-дигалоидсодержащих соединениях разных галоидов немногочисленны и зачастую противоречивы [5]. Известно, что при прочих равных условиях перегруппировка протекает тем легче, чем слабее связь C-Г [6]. Недавно один из нас показал, что относительная миграционная способность брома и хлора сильно меняется в зависимости от условий и механизма перегруппировки [7, 8].

В настоящей работе представляется новая возможность проверки относительной миграционной способности хлора и брома, т. к. в реакции дегидратационной перегруппировки атомы хлора и брома находятся в структурно одинаковых условиях, и состав изомерных бромхлорстиролов будет зависеть только от их относительной способности к 1,2-миграции.

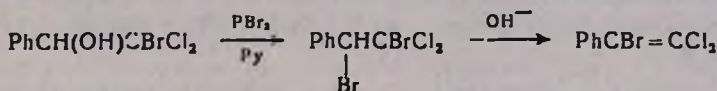
Характер образующихся продуктов термической реакции I и II с оксидом фосфора (V) позволяет утверждать, что в обоих случаях единственной мигрирующей группой является бром, при этом из I образуется Z- и E-  $\alpha,\beta$ -дибром- $\beta$ -хлорстиролы в соотношениях 1 : 9, а из II— $\alpha$ -бром- $\beta,\beta$ -дихлорстирол.



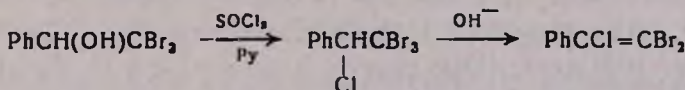
Продукты перегруппировки были идентифицированы путем сравнения их ИК, ПМР спектров и ГЖ хроматограмм со спектрами и хроматограммами образцов, полученных встречным синтезом. Для этого из I и II предварительно приготовлены всевозможные изомеры тригалоидстиролов. Так, продукт миграции брома получен из I реакцией с бромидом фосфора (III) в присутствии пиридина с последующим дегидробромированием полученного  $\alpha,\beta,\beta$ -трибром- $\beta$ -хлорэтилбензола спиртовой щелочью.



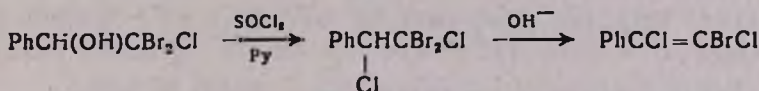
$\alpha$ -Бром- $\beta,\beta$ -дихлорстирол получен по схеме



$\alpha$ -хлор- $\beta,\beta$ -дибромстирол — по схеме



и, наконец,  $\alpha,\beta$ -дихлор- $\beta$ -бромстирол — по схеме



Методом добавок этих образцов, ГЖХ анализом были идентифицированы омешанные тригалоидстиролы, полученные реакцией дегидратационной перегруппировки.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в виде жидкой пленки, спектры ПМР — на «Hitachi Perkin-Elmer R-20B» с рабочей частотой 60 МГц. Хим. сдвиги измерены относительно ГМДС. ГЖ хроматограммы сняты на приборе ЛХМ-72, детектор по теплопроводности, колонки 2000×4 мм (сталь), наполнитель целит-545, пропитанный силиконовым эластомером Е-301 5%, термостатированные при 190°, скорость газа-носителя (He) 75 мл/мин. Исходные дихлорбром- и дибромхлорметилфенилкарбинолы синтезированы по [9].

**$\alpha$ -Бром- $\beta,\beta$ -дихлорстирол.** Смесь 10 г дихлорбромметилфенилкарбинола и 7,5 г оксида фосфора (V) (1:1,5) при медленном нагревании перегоняют под вакуумом водоструйного насоса. Вторичной перегонкой выделяют 5,48 г (59%)  $\alpha$ -бром- $\beta,\beta$ -дихлорстирол с т. кип. 105°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,599,  $d_4^{20}$  1,610. Найдено %: С 26,0; Н 5,1.  $\text{C}_8\text{H}_5\text{BrCl}_2$ . Вычислено %: С 26,25; Н 5,04. В ИК спектрах имеется полоса поглощения при 1640  $\text{см}^{-1}$ , отсутствует при 3465  $\text{см}^{-1}$ . В ПМР спектре,  $\delta$ , м. д.: 7,3 м ( $5\text{C}_6\text{H}_5$ ), отсутствуют 4,95 с (1CH) и 6,80 с (1OH).



**$\alpha,\beta$ -Дибром- $\beta,\beta$ -дихлорэтилбензол.** К раствору 10 г (0,035 моля) дихлорбромметилфенилкарбинола и 0,12 г пиридина в 100 мл абс. эфира при интенсивном перемешивании добавляют 3,25 г (0,012 моля)  $\text{PBr}_3$  и нагревают 2 ч на водяной бане (30—40°). Перегонкой выделяют 3,5 г (29%)  $\alpha,\beta$ -дибром- $\beta,\beta$ -дихлорэтилбензола с т. кип. 96°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5872,  $d_4^{20}$  1,990. Найдено %: С 34,4; Н 5,45.  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{Cl}_2$ . Вычислено %: С 34,68; Н 5,55.

**$\alpha$ -Бром- $\beta,\beta$ -дихлорстирол.** К спиртовому раствору 4 г (0,012 моля)  $\alpha,\beta$ -дибром- $\beta,\beta$ -дихлорэтилбензола добавляют 1 г (0,016 моля) порошкообразного КОН. После 6-часового перемешивания промывают водой и сушат над сульфатом магния. Отгоняют спирт и перегоняют 3,2 г (84%)  $\alpha$ -бром- $\beta,\beta$ -дихлорстирола с т. кип. 105—107°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5930.  $\alpha$ -Бром- $\beta,\beta$ -дихлорстирол, полученный этим путем и реакцией дегидратационной перегруппировки, имеет одинаковые времена удерживания в ГЖХ.

**$\alpha,\beta$ -Дибром- $\beta$ -хлорстирол.** Из 12 г дибромхлорметилфенилкарбинола и 9,8 г оксида фосфора (V) (1 : 1,5) получают 8 г (75%)  $\alpha,\beta$ -дибром- $\beta$ -хлорстирола с т. кип. 131°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,6080,  $d_4^{20}$  1,840. Найдено %: С 30,5; Н 5,55.  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{Cl}$ . Вычислено %: С 30,88; Н 5,93. ИК спектр: 1640  $\text{см}^{-1}$ ; ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 7,3 м (5,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**$\alpha,\beta,\beta$ -Трибром- $\beta$ -хлорэтилбензол.** Из смеси 10 г (0,031 моля) дибромхлорметилфенилкарбинола и 2,71 г (0,01 моля)  $\text{PBr}_3$  в присутствии 0,12 г пиридина получают 3,7 г (21,3%)  $\alpha,\beta,\beta$ -трибром- $\beta$ -хлорэтилбензола с т. кип. 142°/6 мм,  $n_D^{20}$  1,6040,  $d_4^{20}$  2,05. Найдено %: С 38,3; Н 6,1,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{Br}_3\text{Cl}$ . Вычислено %: С 38,52; Н 6,29.

**$\alpha,\beta$ -Дибром- $\beta$ -хлорстирол.** Из спиртового раствора 3,7 г  $\alpha,\beta,\beta$ -трибром- $\beta$ -хлорэтилбензола и 0,8 г КОН (1 : 1,5) получают 2,3 г (24,7%)  $\alpha,\beta$ -дибром- $\beta$ -хлорстирола с т. кип. 132°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,6010. По времени удерживания в ГЖХ идентичен со стирилом, полученным дегидратационной перегруппировкой.

**$\alpha$ -Хлор- $\beta,\beta,\beta$ -трибромэтилбензол.** Смесь 18 г (0,05 моля) трибромметилфенилкарбинола, 23,8 (0,02 моля) хлористого тионила и 0,4 г пиридина нагревают 35—40 ч на водяной бане. После отгонки низкокипящих фракций перегоняют 6 г (30%)  $\alpha$ -хлор- $\beta,\beta,\beta$ -трибромэтилбензола, с т. кип. 135°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,6228,  $d_4^{20}$  2,081. Найдено %: С 25,1; Н 1,5.  $\text{C}_8\text{H}_5\text{Br}_3\text{Cl}$ . Вычислено %: С 25,43; Н 1,59.

**$\alpha$ -Хлор- $\beta,\beta$ -дибромстирол.** Из спиртового раствора 2,4 г  $\alpha$ -хлор- $\beta,\beta,\beta$ -трибромэтилбензола и 0,5 г КОН (1 : 1,5) получают 1,5 г (75%)  $\alpha$ -хлор- $\beta,\beta$ -дибромстирола с т. кип. 112°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,6180,  $d_4^{20}$  1,60. Найдено %: С 32,1; Н 1,55.  $\text{C}_8\text{H}_5\text{Br}_2\text{Cl}$ . Вычислено %: С 32,38; Н 1,69.

**$\alpha,\beta$ -Дихлор- $\beta,\beta$ -дибромэтилбензол.** Из 8,5 г (0,027 моля) дибромхлорметилфенилкарбинола, 18,2 г (0,103 моля) хлористого тионила в присутствии 0,4 г пиридина получают 2,2 г (24%)  $\alpha,\beta$ -дихлор- $\beta,\beta$ -дибромэтилбензола с т. кип. 135°/6 мм,  $n_D^{20}$  1,6070,  $d_4^{20}$  1,88. Найдено %: С 28,5; Н 1,6.  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{Cl}_2$ . Вычислено %: С 28,83; Н 1,80.

*$\alpha,\beta$ -Дихлор- $\beta$ -бромстирол.* Из 3,7 г  $\alpha,\beta$ -дихлор- $\beta$ -дибромэтил-бензола и 0,76 г KOH (1 : 1,5) в спиртовой среде получают 1,2 г (43%)  $\alpha,\beta$ -дихлор- $\beta$ -бромстирола с т. кип.  $124^{\circ}/6$  мм,  $n_D^{20}$  1,5945,  $d_4^{20}$  1,62. Найдено %: C 37,9; H 1,9.  $C_8H_5BrCl_2$ . Вычислено %: C 38,10; H 1,98.

## ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՄԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XXIII. ԴԻՐՐՈՄՔԼՈՐ- ԵՎ ԲՐՈՄԴԻԽԼՈՐՄԵԹԻԼՖԵՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄԱՎՈՐՈՒՄԸ ԽԱՌԸ  $\alpha,\beta,\beta$ -ՏՐԻՀԱԼՈՓԵՆՍՏԻՐՈԼՆԵՐԻ ՖՈՍՖՈՐԻ ՕՔՍԻԴԻ (V) ՀԵՑ ՈՅԱԿՑԻԱՑԻ ՊԱՑՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ Ե Վ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիբրոմքլոր- և բրոմդիքլորմեթիլֆենիլկարբինոլների ածակցիան ֆոսֆորի օքսիդի (V) հետ ուղեկցվում է բրոմի 1,2-տեղաշարժով, որի արդյունքում ստացվում են Z- և E- $\alpha,\beta$ -դիբրոմ  $\beta$  քլոր- և  $\alpha$ -բրոմ- $\beta,\beta$ -դիքլորստիրոլներ:

## MOLECULAR REARRANGEMENTS

XXIII. REARRANGEMENT OF DIBROMOCHLORO- AND BROMODICHLORO-METHYLPHENYL CARBINOLS INTO MIXED  $\alpha,\beta,\beta$ -TRIHALOSTYRENES UNDER REACTION CONDITIONS WITH PHOSPHORUS OXIDE (V)

A. O. CUKASSIAN and G. M. SHAKNAZARIAN

The reaction of dibromochloro and bromodichloromethylphenylcarbinols with phosphorus oxide (V) is accompanied by a 1,2-shift of bromine resulting in the formation of Z- and E- $\alpha,\beta$ -dibromo- $\beta$ -chloro and  $\alpha$ -bromo- $\beta,\beta$ -dichlorostyrenes, respectively.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. О. Гукасян, Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 20, 26 (1976).
2. Г. М. Шахназарян, там же, 27, 677 (1974).
3. Г. М. Шахназарян, А. О. Гукасян, ЖПХ, 49, 1398 (1976).
4. А. О. Гукасян, Г. М. Шахназарян, Тезисы III Всес. конф. по химии фторорганических соединений, Одесса, 1978, стр. 134.
5. D. Chow, M. H. Jones, M. P. Thorne, E. C. Wong, Canad. J. Chem., 47, 2491 (1969); E. T. McBee, O. R. Plerc, D. L. Christinan, 77, 1583 (1955); D. Seyferth, W. Tronich, J. Organometal. Chem., 18, 8 (1969).
6. М. Дьюар, Теория молекулярных орбиталей в органической химии, Изд. «Мир», М., 1972, стр. 439.
7. Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 27, 621 (1974); Г. М. Шахназарян, М. В. Назарян, ЖОрХ, 14, 926 (1978).
8. Г. М. Шахназарян, Б. Э. Баятян, Арм. хим. ж., 32, 149 (1979).
9. А. О. Гукасян, Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 33, 238 (1980).



# РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## ХСII. О РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИМЕТИЛАМИНА К 2-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-3-ИН-2-ОЛУ

Р. Г. АГАБАБЯН, А. П. ХРИМЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 I 1982

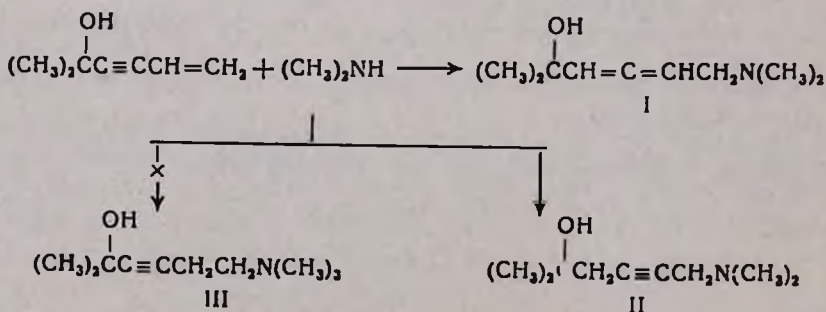
Показано, что присоединение диметиламина к 2-метил-5-гексен-3-ин-2-олу протекает только в протонных растворителях и приводит к смеси 6-диметиламино-2-метил-3,4-гексадиен-2-ола и 6-диметиламино-2-метил-4-гексин-2-ола в соотношении 3:1.

Изучена зависимость соотношения полученных аминов от температуры и продолжительности реакции. Обсуждаются ПМР и масс-спектры полученных соединений.

Табл. 1, библи. ссылок 6.

Реакция ениновых систем с аминами изучалась как потенциальный способ получения алленовых аминов [1—5]. Имеющиеся в литературе сведения позволяют заключить, что присоединение аминов к енинам в основном протекает региоселективно как 1,4-присоединение, путем связывания атома азота с конечным углеродным атомом терминальной винильной группы [1, 2]. Наряду с алленовыми аминами выделялись продукты, свидетельствующие о возможности протекания вторичных реакций, в частности, прототропных превращений [1, 5]. Однако характер этих побочных процессов, степень их протекания в зависимости от внешних и внутренних факторов досконально не выявлены.

Целью настоящей работы является изучение процесса присоединения аминов к енинам, выявление возможной связи общего выхода продуктов реакции и региоселективности от температуры, растворителя и соотношения реагентов на примере взаимодействия 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола и диметиламина. Показано, что эта реакция приводит к смеси 6-диметиламино-2-метил-3,4-гексадиен-2-ола (I) и 6-диметиламино-2-метил-4-гексин-2-ола (II) в соотношении 3:1, причем с наибольшим общим выходом, равным 62,5%, она протекает в запаянной ампуле, в водной среде при 100° в течение 20 ч и молярном соотношении реагентов 1:3. Наряду с I и II в результате реакции образуются в незначительной степени низкокипящие продукты, которые ввиду их малого количества не исследовались. Следует отметить, что продукт 1,2-присоединения III—ацетиленовый аминоспирт нами не был обнаружен.



Индивидуальные продукты I и II разделены методом колоночной хроматографии на силикагеле. Строение их доказано при помощи ИК, ПМР и масс-спектров.

В спектре ПМР алленового изомера I имеются два синглета от метильных групп фрагментов  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  при 1,21 и 2,19 м. д., соответственно. Протон гидроксильной группы появляется в более слабом поле (3,78 м. д.) по сравнению с ацетиленовым изомером. Метиленовая группа образует при 2,88 м. д. дублет дублетов с  $J_1=5$  и  $J_2=3$  Гц, а алленовые протоны—мультиплет в области 5,10—5,40 м. д. В спектре ПМР ацетиленового изомера II наблюдаются два шестипротонных синглета от четырех метильных групп при 1,20 и 2,20 м. д. Гидроксильная группа обнаруживается в виде уширенного синглета при 3,56 м. д. Две метиленовые группы резонируют при 2,27 и 3,13 м. д. с образованием двух триплетов с дальней константой спин-спинового взаимодействия, равной 2,5 Гц.

В масс-спектрах этих соединений максимальным по массовому числу является пик иона с  $m/e$  155 (15% для I и 90% для II), соответствующий молекулярной массе I и II. В масс-спектре II максимальное значение

пика иона с  $m/e$  59, имеющего строение  $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{OH}^+ \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$  (такой состав

доказан данными масс-спектра дейтерированного при кислороде аналога этого соединения), обусловлено  $\alpha$ -разрывом относительно как гетероатома кислорода, так и ацетиленового углерода. Наличие этого иона в II может служить прямым доказательством верности приписываемой структуре. Что касается конкурентного  $\alpha$ -разрыва, инициируемого локализацией заряда на атоме азота и приводящего к образованию фрагмента

$\text{CH}_2=\text{N}^+\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$  с  $m/e$  58, то он в данном случае несколько подавлен

и соответствующий пик в масс-спектре имеет интенсивность, равную 9,2%. В масс-спектре I доминирующим является процесс образования аммониевого иона с  $m/e$  58 (100%), в то время как конкурентный  $\alpha$ -разрыв почти не наблюдается. Это подтверждает, что кратная связь (по данным ИК и ПМР спектроскопии, алленовая группировка) находится непосредственно рядом с группой  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})$ .

Исследование влияния растворителя на ход реакции показало, что взаимодействие протекает только в протонных растворителях, причем суммарный выход продуктов присоединения падает по мере уменьшения способности растворителя образовывать водородные связи: вода > гликоль > спирт. Интересно, что в апротонных неполярных (бензол, гексан) и полярных (диметилформамид, диметилсульфоксид) растворителях присоединение не имеет места. Указанные факты позволяют рассматривать присоединение диметиламина к 2-метил-5-гексен-3-ину как нуклеофильный процесс, протекающий при обязательном электрофильном воздействии. В данном случае протонный растворитель, возможно, вследствие образования  $\pi$ -комплекса с двойной связью исходного спирта, облегчает присоединение амина. Вполне вероятно также, что он участвует в реакции, являясь донором протона.



Проведенные исследования показали, что увеличение температуры реакции и его продолжительности приводит к увеличению доли алленового изомера I в смеси (табл.). Проведение реакции при 160° в течение 5 ч позволяет выделять II в качестве единственного продукта присоединения. При этом, однако, существенно понижается его выход.

Таблица

Зависимость соотношения I:II от продолжительности реакции, растворителя и температуры

Растворитель температура, °C	В р е м я , ч					
	1	2,5	5	10	15	20
вода/100	2,2:1	2,22:1	2,26:1	2,33:1	2,96:1	2,96:1
вода/130	1,8:1	2,6:1	3,1:1	3,1:1	3,4:1	4,3:1
гликоль/100	1:1	1,12:1	1,18:1	1,23:1	1,44:1	1,59:1
гликоль/130	1,27:1	1,39:1	1,94:1	3,0:1	5,4:1	9,65:1

Изменение соотношения I:II в ходе реакции можно было объяснить прототропной изомеризацией ацетиленового II изомера в алленовый I, хотя имеющиеся литературные данные говорят о том, что более вероятным является обратный процесс [1, 5, 6]. Для проверки возможного взаимопревращения I и II нами с помощью ГЖХ изучались индивидуальные образцы в условиях реакции. Оказалось, что ни при 100, ни при 130°, ни в одном из вышеуказанных растворителей не происходит превращения I в II и наоборот. Вместе с тем было замечено, что ацетиленовый изомер II гораздо быстрее алленового I подвергается осмолению, что объясняет изменения соотношения I и II в ходе реакции, которое особенно заметно при высоких температурах (табл.). Тот факт, что прототропная изомеризация II в I, но не наоборот, принципиально возможна [1], подтвержден использованием сильного основания—трет-бутилата калия в диметилсульфоксиде.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что при взаимодействии 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола с диметиламином происходит 1,4-присоединение по ениновой системе, приводящее к алленовому аминспирту I. Характер параллельного процесса, приводящего к ацетиленовому изомеру, не выяснен.

### Экспериментальная часть

Анализ с помощью ГЖХ проводился на приборе ЛХМ-8МД 5 модели, колонка стальная 1 м×3 мм с насадкой 15% реоплекса 400 на хроматоне N-AW-DMCS (0,125—0,160 мм), газ-носитель—гелий (60 мл/мин). ИК спектры сняты в тонком слое на спектрометре UR-10, спектры ПМР—на приборе «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ГМДС). Масс-спектры записаны на приборе DS-50 с прямым вводом образца в область ионизации, температура напуска 20°, ионизирующее напряжение 70 эВ.

Присоединение диметиламина к 2-метил-5-гексен-3-ин-2-олу в водном растворе. а) Смесь 11 г (0,1 моля) 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола и

39 г (0,3 моля диметиламина) 35% водного раствора диметиламина нагревают в закрытой ампуле 20 ч при 100°. Реакционную смесь обрабатывают соляной кислотой до кислой реакции, экстрагируют эфиром. Получают 1,3 г смеси исходного спирта с низкокипящим соединением. Нейтрализацией потаном солянокислого раствора с последующим экстрагированием эфиром выделившихся аминов получено 9,7 г (62,5%) смеси 6-диметиламино-2-метил-3,4-гексадиен-2-ола (I) и 6-диметиламино-2-метил-4-гексен-2-ола (II) в соотношении 3 : 1 (по ГЖХ), т. кип. смеси 63—65°/2 мм рт.ст. 1,4805.

б) При проведении процесса аналогично предыдущему, с той разницей, что реакцию проводят в гликоле, получают: 8 г (51,6%) смеси I и II в соотношении 1,59 : 1, а в спирте—1 г (6,5%) смеси I и II в соотношении 1,4 : 1.

г) Смесь 5,5 г (0,05 моля) 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола и 22,5 г 30% гликолевого раствора диметиламина (0,15 моля диметиламина) нагревают при 160° 5 ч. К смеси добавляют 25 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирный слой высушивают над  $MgSO_4$  и перегоняют. Выделяют: I фр. 3 г смеси, т. кип. 87—97°/15 мм, II фр. 4,5 г смеси гликоля и I, т. кип. 98—100°/15 мм (I, 50%).

Разделение смеси 6-диметиламино-2-метил-3,4-гексадиен-2-ола (I) и 6-диметиламино-2-метил-4-гексин-2-ола (II). 500 мг смеси аминов I и II в соотношении 42,8 : 57,2 (по ГЖХ) подвергалось разделению на колонке размером 7×550 мм, заполненной 50 г силикагеля "Woelm A" (40/100 мкм), элюент — метанол. Выделено: I фр. 155 мг ацетиленового изомера (II),  $R_f$  0,40 (метанол),  $t_{удерж}$  10,1 мин (гексан), температура колонки 136°. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 2210, 2240, 2260 ( $C\equiv C$ ), 3320—3360 (ОН). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,2 с  $[(CH_3)_2C]$ , 2,2 с  $[C(CH_3)_2N]$ , 2,27 т  $(CH_2CONH, J=2,5 Гц)$ , 3,13 т  $(CH_2N, J=2,5 Гц)$ , 3,5 с (ОН), II фр. 52 мг смеси изомеров I и II; III фр. 95 мг алленового изомера (I),  $R_f$  0,26 (метанол),  $t_{удерж}$  8,8 мин (гексан), температура колонки 136°. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1950 ( $C=C=C$ ) 3300—3360 (ОН). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,21 с  $[(CH_3)_2C]$ , 2,19 с  $[(CH_3)_2N]$ , 2,88 д. д  $(CH_2N, J_1=5 Гц, J_2=3 Гц)$ , 3,78 с (ОН); 5,1—5,4 м ( $HC=C=CH$ ).

Изомеризация I в II. 5 г (0,03 моля) смеси I и II в соотношении 3 : 1 добавляют к 30 мл 11,3% раствора трет-бутилата калия в диметилсульфоксиде. Полученную смесь нагревают при 50—60° 1,5 ч, охлаждают и выливают в 50 мл ледяной воды. Смесь экстрагируют эфиром, высушивают над  $MgSO_4$  и перегоняют. Выделяется 1,4 г (28%) ацетиленового амина II, т. кип. 106—108°/17 мм,  $n_D^{20}$  1,4720. Чистота 98% (по ГЖХ).

## ՀՀԱՌԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

ХСН. 2-ՄԵԹԻԼ-5-ՀԵԲՍԵՆ-3-ԻՆ-2-ՕԼԻՆ ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԻ ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԴՈՍՍԵԼԵԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ռ. Գ. ԱՂԱՐԱՐՅԱՆ, Ա. Պ. ԿՐԻՄՅԱՆ, Ռ. Տ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիմեթիլամինի միացումը 2-մեթիլ-5-հեքսեն-3-ին-2-օլին ընթանում է միայն պրոտոնային լուծիչներում և բերում է 6-դիմեթիլ-



ամինո-2-մեթիլ-3,4-հեքսադիեն-2-ոլի և 6-դիմեթիլամինո-2-մեթիլ-4-հեքսին-2-ոլի խառնուրդի՝

Получены аминированные с соответствующими вторичными и третичными α-кетоспиртами с замещенными циануксусными эфирами

## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

### XCII. ABOUT THE REGIOSELECTIVITY OF THE ADDITION OF DIMETHYLAMINO TO 2-METHYL-5-HEXEN-3-YN-2-OL

R. G. AGABABIAN, A. P. KHRIMIAN, R. T. GRIGORIAN and Sh. O. BADANIAN

It has been shown that the addition of dimethylamino to 2-methyl-5-hexen-3-yn-2-ol takes place in protonic solvents only yielding a mixture of 6-dimethylamino-2-methyl-3,4-hexadiene-2-ol and 6-dimethylamino-2-methyl-4-hexyn-2-ol in the ratio of 3:1. The dependence of the proportion of the obtained amines on the reaction temperature and duration has been studied. The PMR and mass spectra have been discussed.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1956).
2. Ш. О. Баданян, С. К. Вартапетян, в кн. «Химия непредельных соединений», Изд. АН Арм. ССР, 1979, стр. 7.
3. С. А. Вартапетян, Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян. Изв. АН Арм. ССР, 17, 407 (1964).
4. Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян, Г. В. Асратян, М. Г. Восканян, С. А. Вартапетян, Арм. хим. ж., 27, 401 (1974).
5. С. А. Вартапетян, С. А. Мелконян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 3, 671 (1967).
6. Ш. О. Баданян, Г. Р. Мхитарян, Ф. С. Киоян, С. К. Вартапетян, Арм. хим. ж., 33, 899 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 382—386 (1983 г.)

УДК 547.473.2

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

### XXXII. СИНТЕЗ γ-ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ ВТОРИЧНЫХ И ТРЕТИЧНЫХ α-КЕТОСПИРТОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИАНОКСУСНЫМИ ЭФИРАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, Р. Г. НАЗАРЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

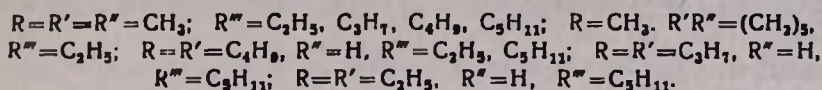
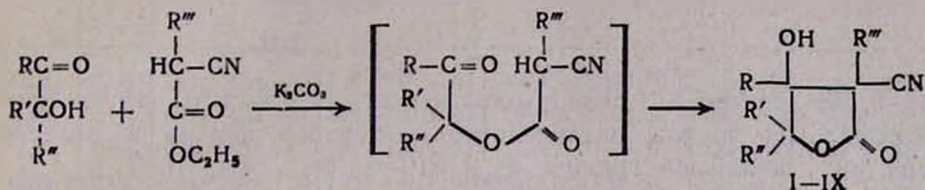
Поступило 8 I 1982

Показано, что замещенные циануксусные эфиры в присутствии поташа легко вступают в конденсацию со вторичными и третичными α-кетоспиртами с образованием соответствующих α-циано-β-окси-α,β,γ-триалкил- и α-циано-β-окси-α,β,γ,γ-тетраалкил-γ-бутиролактонов с выходами 50–64%. Изучались кислотный гидролиз и взаимодействие α-циано-β-окси-α-алкил-β,γ,γ-триметил-γ-бутиролактонов с бензоил-, ацетил- и п-бутоксibenzoилхлоридами.

Табл. 2, библиограф. ссылки 7.

В продолжение исследований в области конденсации  $\alpha$ -кетоспиртов с псевдокислотами [1—5] нами разработан удобный способ получения функционально замещенных  $\gamma$ -бутиролактонов.

Установлено, что алкилзамещенные циануксусные эфиры легче алкилзамещенных ацетоуксусных и малоновых эфиров [6—7], вступают в реакцию со вторичными и третичными  $\alpha$ -кетоспиртами в присутствии поташа, образуя  $\alpha$ -циано- $\beta$ -окси- $\alpha,\beta,\gamma$ -триалкил- и  $\alpha$ -циано- $\beta$ -окси- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -тетраалкил- $\gamma$ -бутиролактоны (I—IX).



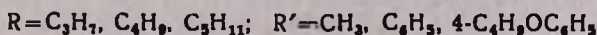
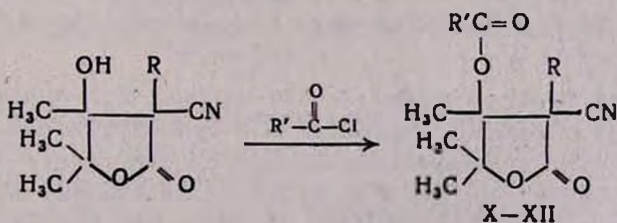
Установлено, что оптимальными условиями реакции являются эквимолярные количества реагентов и катализатора,  $T = 80-90^\circ$ , время 10—15 ч, при этом соответствующие  $\alpha$ -циано- $\beta$ -окси- $\alpha,\beta,\gamma$ -триалкил- и  $\alpha$ -циано- $\beta$ -окси- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -тетраалкил- $\gamma$ -бутиролактоны получаются с выходами до 65% (табл. 1).

Строение полученных цианлактонов подтверждено элементарным анализом, данными ИК спектроскопии, а также химическими превращениями.

В ИК спектрах имеются характерные частоты поглощения  $\text{C}=\text{O}$  группы  $\gamma$ -лактонного кольца ( $1750 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{C}\equiv\text{N}$  группы ( $2245 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{OH}$  группы ( $3150-3300 \text{ см}^{-1}$ ).

Чистота полученных соединений контролировалась методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии.

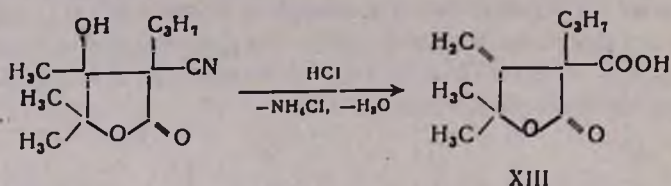
Взаимодействием  $\alpha$ -циано- $\alpha$ -алкил- $\beta$ -окси- $\beta,\gamma,\gamma$ -триметил- $\gamma$ -бутиролактонов с ацетил-, бензоил- и *n*-бутоксibenзоилхлоридами синтезированы соответствующие сложные эфиры (табл. 2).



В ИК спектрах X—XII обнаружены характерные частоты поглощения карбонильной группы пятичленного лактонного кольца ( $1760 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{C}=\text{O}$  сложноэфирной группы ( $1730 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $2245 \text{ см}^{-1}$ ) и ( $730, 1500, 1600 \text{ см}^{-1}$ ) фенильной группы.



Проведен гидролиз  $\alpha$ -циано- $\alpha$ -пропил- $\beta$ -окси- $\beta$ , $\gamma$ , $\gamma$ -триметил- $\gamma$ -бутиролактона в среде конц. соляной кислоты при нагревании в течение 4—5 ч. В результате выделен  $\alpha$ -карбокси- $\alpha$ -пропил- $\beta$ -метил- $\gamma$ , $\gamma$ -диметил- $\gamma$ -бутиролактон с выходом 65,4%.



В ИК спектре XIII обнаружены характерные частоты поглощения карбонильной группы пятичленного лактонного кольца в области  $1755\text{ см}^{-1}$ , винильной группы  $\delta_{\text{CH}}$ , 910 и 990,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1650 и  $\nu_{\text{CH}}$ , 3050  $\text{см}^{-1}$  и для карбоксильной группы 2450—3200  $\text{см}^{-1}$ , соответственно.

Биологические испытания показали, что полученные  $\alpha$ -циано- $\alpha$ -амил- $\beta$ -окси- $\beta$ , $\gamma$ , $\gamma$ -триметил- и  $\alpha$ -циано- $\alpha$ -амил- $\beta$ -окси- $\beta$ , $\gamma$ -дипропил- $\gamma$ -бутиролактоны обладают умеренной активностью в отношении вирусов гриппа, ВЭЛ, Герпеса, а  $\alpha$ -циано- $\alpha$ -амил- $\beta$ -*n*-бутоксibenзоил- $\beta$ , $\gamma$ , $\gamma$ -триметил- $\gamma$ -бутиролактон — слабым противогрибковым эффектом.

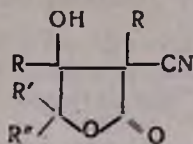
### Экспериментальная часть

Чистота полученных продуктов контролировалась методом ТСХ на окиси алюминия, растворитель—эфир: гексан, 2 : 1. ГЖХ анализ проводился на приборе ЛХМ-8МД. 3% Silicone XE-60 на хромосорбе W (0,125—0,16 мм). Т. кол. = 170°, т. исп. 225°, 1 кол. 1 м, расход He 30 мл/мин.

Смесь 0,1 моля этилового эфира алкилзамещенного циануксусного эфира, 0,1 моля вторичного или третичного  $\alpha$ -кетоспирта и 0,1 моля безводного поташа при перемешивании нагревают при 80—90° 15—20 ч. Затем реакцию смесь подкисляют разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы  $\alpha$ -циано- $\beta$ -окси- $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\gamma$ -тетраалкил- и  $\alpha$ -циано- $\beta$ -окси- $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -триалкил- $\gamma$ -бутиролактонов, полученных по этому методу, приведены в табл. 1.

**Взаимодействие  $\alpha$ -циано- $\beta$ -окси- $\alpha$ -алкил- $\beta$ , $\gamma$ , $\gamma$ -триметил- $\gamma$ -бутиролактонов с ацетил-, бензоил- и *n*-бутоксibenзоилхлоридами.** К смеси 0,1 моля  $\alpha$ -циано- $\beta$ -окси- $\alpha$ -алкил- $\beta$ , $\gamma$ , $\gamma$ -триметил- $\gamma$ -бутиролактона в 20 мл сухого пиридина и 20 мл сухого хлороформа по каплям добавляют 0,1 моля соответствующего хлорангидрида. Реакционную смесь нагревают 2 ч при 60—65°, затем отфильтровывают, удаляют растворители, перекристаллизовывают из смеси петролейный эфир-спирт и отделяют соответствующие ацетаты и бензоаты. Выходы, данные анализов и физико-химические константы полученных ацетатов и бензоатов приведены в табл. 2.

Таблица 1

 $\alpha$ -Циано- $\beta$ -окси- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -тетраалкил- и  $\alpha$ -циано- $\beta$ -окси- $\alpha,\beta,\gamma$ -триалкил- $\gamma$ -бутиролактоны

R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	R <sub>f</sub>	Найдено, %			Вычислено, %		
								C	H	N	C	H	N
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	52	126—129/1,5	1,4440	0,69	60,59	7,45	6,95	60,91	7,61	7,10
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	57	132—133/1,5	1,4520	0,69	62,35	8,00	6,35	62,55	8,05	6,63
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	57	136—138/1,5	1,4525	0,71	63,85	8,56	6,20	64,00	8,44	6,22
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	50	140—141/1,5	1,4430	0,71	65,25	8,65	6,0	65,27	8,78	5,85
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>		54	160—165/1,5	—	0,72	66,75	8,30	5,45	66,93	8,36	5,57
					т. пл. 112—113								
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	63	109—110/1	1,4450	0,75	67,30	9,20	5,05	67,41	9,36	5,24
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	58	155—157/1,5	1,4500	0,76	69,20	9,85	4,52	69,32	10,03	4,53
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	55	148—150/1,5	1,4450	0,76	68,25	9,40	4,75	68,32	9,60	4,98
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	56	140—142/2	1,4520	0,75	66,30	9,00	5,32	66,40	9,09	5,53

Таблица 2

Замещенные  $\beta$ -ацетил-,  $\beta$ -бензонл- и  $\beta$ -п-бутоксibenзонл- $\gamma$ -бутиролактоны

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	47	81—82 (из гексана)	63,90	8,05	4,85	64,05	8,18	4,98
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	64	59—60 (из гексана)	69,10	6,75	4,20	69,30	6,99	4,25
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	62	55—56 (из спирта)	61,45	7,30	5,60	61,66	7,50	5,53
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70	144—145 (из спирта)	69,00	7,90	3,25	69,23	8,17	3,36

**Кислотный гидролиз  $\alpha$ -циано- $\alpha$ -пропил- $\beta$ -окси- $\beta,\gamma,\gamma$ -триметил- $\gamma$ -бутиролактона.** Смесь 6 г лактона и 37 мл конц. соляной кислоты нагревают на кипящей водяной бане при перемешивании 4—5 ч. После удаления растворителя остаток перекристаллизовывают и получают  $\alpha$ -карбокси- $\alpha$ -пропил- $\beta$ -метил- $\gamma,\gamma$ -диметил- $\gamma$ -бутиролактон с выходом 65,4%. Т. пл. 104—105° (петрол. эфир—бензол, 2:1). Найдено %: С 62,15; Н 7,50. С<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: С 62,26; Н 7,55.



# ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՀԱԳԵՑԱՄ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXXII. ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ, ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ և ԿԵՏՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՆՎ ՏՆՂԱԿԱՎԱՅ  
ՑԻԱՆՔԱՑԱԽԱԹՔՎԻ ԷԹԻԼԵՍԹԵՐՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՄԱՐ Դ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ  
ՆՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ռ. Հ. ՆԱԶԱՐԻԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ տեղակալված ցիանդացախաթթվի էթիլէսթերները պո-  
տաշի ներկայությամբ հեշտությամբ կոնդենսվում են երկրորդային և երրորդա-  
յին  $\alpha$ -կետոսպիրտների հետ՝ առաջացնելով համապատասխան  $\alpha$ -ցիանո- $\beta$ -օք-  
սի- $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -տետրաակիլ- և  $\alpha$ -ցիանո- $\beta$ -օքսի- $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -տրիակիլ- $\gamma$ -բուտիրոլակ-  
տոններ 50—64% ելքով,  $\alpha$ -ցիանո- $\beta$ -օքսի- $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -տետրաակիլ- $\gamma$ -բուտիրոլակ-  
տոնների փոխադրեցությամբ ացետիլ-, բենզոիլ- և  $\beta$ - $\kappa$ -բուտօքսիբենզոիլ քլո-  
րիդների հետ ստացվում են համապատասխան ացետատները և բենզոատները  
մինչև 70 % ելքով:

$\alpha$ -ցիանո- $\beta$ -օքսի- $\alpha$ -պրոպիլ- $\beta$ , $\gamma$ -տրիմեթիլ- $\gamma$ -բուտիրոլակտոնը ենթարկ-  
վում է թթվային հիդրոլիզի՝ առաջացնելով  $\alpha$ -կարբօքսի- $\alpha$ -պրոպիլ- $\beta$ -մեթիլին-  
 $\gamma$ , $\gamma$ -դիմեթիլ- $\gamma$ -բուտիրոլակտոն 65,4 % ելքով:

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF SATURATED LACTONES

### LXXXII. SYNTHESIS OF $\gamma$ -LACTONES BY THE CONDENSATION OF SECONDARY AND TERTIARY $\alpha$ -KETO ALCOHOLS WITH SUBSTITUTED ETHYL CYANOACETATES AND CERTAIN CHEMICAL TRANSFORMATIONS

A. A. AVETISSIAN, R. O. NAZARIAN and M. T. DANGIAN

It has been shown that substituted ethyl cyanoacetates condense readily with secondary and tertiary  $\alpha$ -keto alcohols in the presence of potassium carbonate yielding  $\alpha$ -cyano- $\beta$ -hydroxy- $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\gamma$ -tetraalkyl and  $\alpha$ -cyano- $\beta$ -hydroxy- $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -trialkyl- $\gamma$ -butyrolactones, respectively, in yields of 50—64%.

The corresponding acetates and benzoates have been obtained in a yield of 70% by the interaction of  $\alpha$ -cyano- $\beta$ -hydroxy- $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\gamma$ -tetraalkyl- $\gamma$ -butyrolactones with acetyl benzoyl and  $p$ -butoxybenzoyl chlorides.

$\alpha$ -Cyano- $\beta$ -hydroxy- $\alpha$ -propyl- $\beta$ , $\gamma$ , $\gamma$ -trimethyl- $\gamma$ -butyrolactone under-  
goes acid hydrolysis forming  $\alpha$ -carboxy- $\alpha$ -propyl- $\beta$ -methylene- $\gamma$ , $\gamma$ -di-  
methyl- $\gamma$ -butyrolactone in a yield of 65,4%.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 6, 962 (1970).
2. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 7, 962 (1971).
3. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 7, 964 (1971).
4. А. А. Аветисян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 8, 274 (1972).
5. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацюян, М. Т. Дангян, Г. Е. Татевосян, ЖОрХ, 8, 376 (1972).
6. А. А. Аветисян, Р. Г. Назарян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 31, 506 (1978).
7. А. А. Аветисян, Р. Г. Назарян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 31, 665 (1978).

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КЕТОЛАКТОНОВ И КЕТОКИСЛОТ

### V. СИНТЕЗ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ И НОВЫХ 1,3-ДИОКСОЛАНИЛЛАКТОНОВ

В. С. АРУТЮНЯН, Т. В. КОЧИКЯН, С. М. ГАБРИЕЛЯН  
и М. Г. ЗАЛИНЯН

Ереванский государственный университет  
Ереванский завод химических реактивов

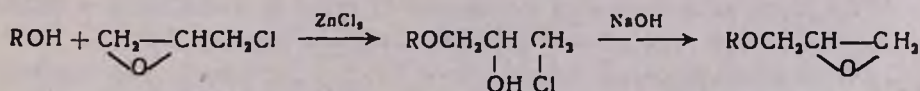
Поступило 18 I 1982

Разработан удобный способ получения алкилглицидиловых эфиров и 2-(2'-метил-4'-замещенных-1,3-диоксоланил)-5-алкокси-4-пентанолидов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 14.

Известно, что алкилглицидиловые эфиры широко применяются для изготовления высококачественных полимерных материалов [1, 2], термочувствительных клеев [3], светочувствительных пленок [4] и т. д. [5]. В известных способах [6—10] алкилглицидиловые эфиры получают конденсацией соответствующих спиртов с эпихлоргидрином в присутствии четыреххлористого олова или эфирата трехфтористого бора и последующим дегидрохлорированием сухим едким кали в абс. эфире [6] или водным раствором щелочей [7—10]. Несмотря на хорошие выходы, описанные способы неудобны из-за необходимости применения безводных реагентов. Во избежание этого некоторыми авторами [11] в качестве катализатора было применено сухое едкое кали при большом избытке соответствующих спиртов. Однако выход при этом не превышал 19—20%.

Исходя из сказанного нами разработан более удобный и общий способ получения алкилглицидиловых эфиров конденсацией соответствующих спиртов с эпихлоргидрином в соотношении 3:1 в присутствии б/в хлористого цинка с последующим дегидрохлорированием сухим едким натром.



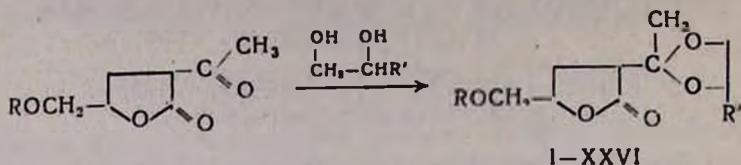
Этот способ позволяет получить также хлоргидрины алкиловых эфиров глицерина с высокими выходами (85—90%).

Полученные глицидиловые эфиры охарактеризованы сравнением констант с известными образцами, а чистота проверена методом ГЖХ.

Как известно [12], диоксоланильные производные 4-ацетилбутанолидов и -пентанолидов обладают определенной биологической активностью. Было интересно выяснить, как изменятся биологические свойства при перемещении диоксоланового цикла с четвертого во второе положение лактонного кольца. С этой целью из 2-ацетил-5-алкокси-4-пента-

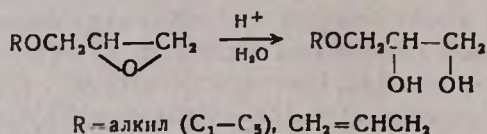


нолидов и  $\alpha$ -гликолей или различных  $\alpha$ -моноалкиловых эфиров глицерина в присутствии *n*-толуолсульфокислоты были получены 2-(2'-метил-4'-замещенные-1,3-диоксоланил)-5-алкокси-4-пентанолиды.



В ИК спектры I—XXVI имеются характерные полосы поглощения,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1760 (C=O лактон), 1040, 1050, 1190, 1245 (COC), а для I, III, X, XIX, XXVI 900 (C—Cl). Строение полученных диоксоланиллактонов доказано также кислотным гидролизом, приводящим к исходному лактону. Индивидуальность 1,3-диоксоланиллактонов проверена методом ТСХ.

Исходные  $\alpha$ -моноалкиловые эфиры глицерина были получены модификацией известного способа [13] по схеме:



Биологическое исследование I—XXVI проведено на противовоспалительную, анальгетическую, противошоковую и снотворную активности. Установлено, что они проявляют слабую противовоспалительную активность и умеренное снотворное действие в отличие от ранее синтезированных диоксоланиллактонов, которые обнаруживают анальгетическую, гипотермическую и противошоковую активность, а также являются ингибиторами транспорта электронов в митохондриях печени.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в виде жидкой пленки. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-72. Размеры колонок  $4 \times 2000$  мм, твердая фаза хроматон NA-W 5% SE-301. Температура колонки 70—100°, газ-носитель—гелий, скорость 50 мл/45 с.

ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности в системе спирт : бензол : гексан—2 : 6 : 21, проявление парами йода.

***n*-Бутилглицидиловый эфир.** Смесь 222 г (3 моля) *n*-бутилового спирта, 6 г б/в хлористого цинка и 92,5 г (1 моля) эпихлоргидрина при перемешивании нагревают на кипящей водяной бане 10—12 ч. Под низким давлением отгоняют избыток спирта и к охлажденному остатку порциями добавляют 52 г (1,3 моля) измельченного (лучше чешуйчатого) сухого едкого натра так, чтобы температура не превышала 35—40°. Перемешивание продолжают до самопроизвольного понижения температуры (1 ч), разбавляют эфиром (днзопропиловым эфиром, бензолом) и фильтруют. Фильтрат промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме при 66—67°/13 мм. Выход 104 г (80%),  $n_D^{20}$  1,4190.

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub>
							C	H	Cl	C	H	Cl	
I	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	76	154—155/1	1,4755	1,1948	53,60	7,30	12,30	53,33	7,18	12,14	0,53
II	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	81	151/1	1,4580	1,0773	61,45	8,55	—	61,76	8,82	—	0,61
III	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	75	166—167/1	1,4730	1,1740	54,70	7,15	11,75	54,81	7,50	11,58	0,54
IV	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <i>изо</i>	81	163—164/2	1,4573	1,0654	62,00	9,35	—	61,82	9,09	—	0,64
V	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <i>изо</i>	73	165—166/1	1,4578	1,0522	62,45	9,55	—	62,79	9,30	—	0,54
VI	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	85	186/2	1,4545	1,0430	63,45	9,70	—	63,69	9,50	—	0,53
VII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>11</sub> - <i>изо</i>	77	183/2	1,4593	1,0425	63,30	9,50	—	63,69	9,50	—	0,57
VIII	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	70	154—155/2	1,4585	1,0918	60,06	8,90	—	60,47	8,52	—	0,64
IX	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	80	153—154/2	1,4573	1,0796	61,60	8,80	—	61,76	8,82	—	0,62
X	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	75	162—163/2	1,4723	1,1732	54,75	7,80	11,70	54,81	7,50	11,58	0,54
XI	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74	176—177/3	1,4585	1,0846	60,70	8,80	—	60,76	8,86	—	0,64
XII	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	78	162—163/2	1,4562	1,0639	61,40	9,30	—	61,82	9,09	—	0,64
XIII	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	71	173—174/1	1,4573	1,0545	62,20	9,80	—	62,79	9,30	—	0,58
XIV	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <i>изо</i>	77	169—170/2	1,4564	1,0522	62,50	9,40	—	62,79	9,30	—	0,55
XV	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	85	174—176/2	1,4573	1,0434	63,60	9,50	—	63,69	9,50	—	0,54
XVI	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> - <i>изо</i>	75	172—173/2	1,4583	1,0419	63,40	9,70	—	63,69	9,50	—	0,62
XVII	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	75	152—153/2	1,4627	1,0911	61,50	8,90	—	61,76	8,82	—	0,64
XVIII	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	75	147—148/1	1,4583	1,0638	62,40	9,10	—	62,93	9,09	—	0,54
XIX	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	71	165—166/2	1,4733	1,1473	56,30	7,70	11,35	56,16	7,80	11,05	0,62
XX	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74	168—169/2	1,4593	1,0745	61,50	9,50	—	61,82	9,09	—	0,57
XXI	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	77	166—167/2	1,4593	1,0735	62,40	9,10	—	62,79	9,30	—	0,57
XXII	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	73	171—172/1	1,4595	1,0445	63,30	9,50	—	63,69	9,50	—	0,65
XXIII	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <i>изо</i>	77	178—179/2	1,4585	1,0416	63,80	9,50	—	63,69	9,50	—	0,62
XXIV	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	84	174—175/2	1,4608	1,0342	64,40	9,80	—	64,51	9,68	—	0,57
XXV	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> - <i>изо</i>	75	186—187/3	1,4603	1,0350	64,30	9,80	—	64,51	9,68	—	0,62
XXVI	<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	70	172/3	1,4725	1,1476	56,40	7,55	11,30	56,16	7,80	11,08	0,59



Аналогично получены остальные глицидиловые эфиры, приведенные в [6—10]. По данным ГЖХ, они индивидуальны.

*$\alpha$ -Монобутиловый эфир глицерина.* К 65 г (0,5 моля) *n*-бутилглицидилового эфира прикалывают 125 мл 1% раствора серной кислоты. Смесь перемешивают до гомогенизации (1—2 ч), нейтрализуют содой и под низким давлением удаляют воду. Остаток разбавляют хлороформом и фильтруют. Из фильтрата удаляют хлороформ, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 55,5 г (75%), т. кип. 78—79°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4430. Аналогично получены и остальные моноэфиры глицерина с выходом 75—80% [13].

*2-(2'-Метил-4'-замещенные-1,3-диоксоланил)-5-алкокси-4-пентанолиды (I—XXVI).* В сухую круглодонную колбу с ловушкой Дина-Старка помещают 0,025 моля соответствующего 2-ацетилпентанолида, 0,05 моля гликоля или моноалкилового эфира глицерина, 0,2 г *n*-толуолсульфокислоты и 70 мл бензола. Смесь кипятят до прекращения выделения воды (2—3 ч). Охлаждают, разбавляют эфиром, промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл.).

*Гидролиз 2-(2',4'-диметил-1,3-диоксоланил)-5-изобутоксид-4-пентанолида.* Смесь 8,2 г (0,03 моля) 2-(2',4'-диметил-1,3-диоксоланил)-5-изобутоксид-4-пентанолида, 10 мл разбавленной соляной кислоты (1:1) и 25 мл диоксана кипятят около 1 ч, охлаждают, разбавляют водой, экстрагируют эфиром и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,9 г (60%) 2-ацетил-5-изобутоксид-4-пентанолида, т. кип. 114—115°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4560 [14].

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԿԵՏՈԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏՈԹՔՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

V. ԳԼԻՑԵՐԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ԵՎ ՆՈՐ 1,3-ԴԻՕՔՍՈԼԱՆԻԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Տ. Վ. ՂՈՇԻԿՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱԲՐԵԼՅԱՆ Լ Մ. Գ. ՋԱԼԻՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2-ացետիլ-5-ալկոքսի-4-պենտանոլիդների և  $\alpha$ -գլիկոլների կամ գլիցերինի մոնաալկիլեթերների փոխազդեցությամբ ստացված են նոր 2-(2'-մեթիլ-4'-տեղակալված-1,3-դիօքսոլանիլ)-5-ալկոքսի-4-պենտանոլիդներ բարձր ելքերով:

Մշակված է ալկիլգլիցիդիլեթերների ստացման հարմար եղանակ:

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF KETO LACTONES AND KETO ACID

V. SYNTHESIS OF GLYCERYL ESTERS AND NEW 1,3-DIOXOLANYL LACTONES

V. S. ARUTYUNIAN, T. V. KOCHIKIAN, S. M. GABRIELIAN  
and M. G. ZALINIAN

New 2-(2'-methyl-4'-substituted-1,3-dioxanyl)-5-alkoxy-4-pentanolides have been obtained in high yields by the interaction of 2-acetyl-5-alkoxy-4-pentanolides with  $\alpha$ -glycols or monoalkyl ethers of glycerol. A convenient method for the synthesis of alkylglycedyl esters has been elaborated.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. ПНР № 68789 (1975), РЖХ, 5С477П (1975).
2. Пат. Японии № 48—17699 (1974), РЖХ, 8С303П (1974).
3. Пат. Японии № 48—26938 (1974), РЖХ, 16С701П (1974).
4. Пат. Японии № 48—16999 (1974), РЖХ, 8С301П (1974).
5. В. С. Арутюнян, Т. В. Кочикян, М. Г. Залинян, Арм. хим. ж., 35, 668 (1982).
6. Ф. Г. Пономарев, ЖОХ, 22, 929 (1952).
7. V. Ulbricht, O. Dufka, Chem. Prumyst. (Czech.), 10, 549 (1969); [С. А., 55, 23475 (1961)].
8. J. Novak, Coll. Czech. Commun., 32, 3794 (1964). [С. А., 67, 99918у (1967)].
9. Пат. США № 3790569 (1974), РЖХ, 24Н402П (1974).
10. М. А. Агакешиева, Ф. Т. Кулиева, Уч. зап. Азерб. ин-та нефти и химии, 9, 87 (1974), РЖХ, 23Н113 (1974).
11. Т. И. Юрженко, Г. И. Елагин, Авт. свид. СССР № 372218 (1973), Бюлл. изобр. № 13 (1973).
12. В. С. Арутюнян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 33, 422, 682 (1980).
13. V. Ulbricht, J. Makes, M. Jurecek, Coll. Czech. Chem. Commun., 29, 1466 (1964); [С. А., 61, 3049 (1964)].
14. Ф. Г. Пономарев, Н. И. Коптева, Г. И. Щетинина, ЖОХ, 34, 1502 (1964).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 391—396 (1983 г.)*

УДК 541.(64+126)

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г. Б. АЙВАЗЯН, М. Б. ОРДЯН, Н. А. ХАЛТУРИНСКИЙ  
и А. А. БЕРЛИН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 22 I 1982

Считается, что механизм антипирлирующего действия галогенсодержащих добавок в полимеры заключается в ингибировании газофазных реакций окисления. В работе анализируется ряд экспериментальных данных, известных в литературе. Изучены закономерности горения метакрилатных материалов, содержащих галогены.

Показано, что снижение горючести полимера определяется не ингибированием реакций в пламени, а изменением теплопередачи на границе пламя—полимер за счет интенсификации коксообразования горящего материала.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Известно, что для повышения пожаробезопасности полимеров широко применяются галогенсодержащие соединения [1]. Согласно гипотезе Россера, механизм ингибирования процесса горения галогенсодержащими соединениями заключается во взаимодействии галогеноводородов с радикалами в пламени с образованием неактивных продуктов [2].



Образование в предпламенной зоне (зоне пиролиза) газовой фазы горящего полимера экрана из Вг и НВг, значительно ослабляющего поток атомов Н из высокотемпературной зоны, способствует торможению



зарождения цепи в низкотемпературной части пламени. Это приводит к удалению фронта пламени от поверхности материала. Тем самым уменьшается тепловой поток на полимер, горение ингибируется.

По мнению Россера, непрерывная регенерация галоидоводорода по реакции:  $\text{Hal} + \text{RH} \rightarrow \text{HHal} + \text{R}$  ( $\text{RH}$ —молекула любого углеводорода в пламени) способствует тому, что даже низкая концентрация галоидсодержащих соединений заметно снижает горючесть полимерного материала.

В этой связи интересно проанализировать ряд известных в литературе экспериментальных данных.

Гибовым с сотр. [3] получены полимерные материалы на основе полиэтилена, полистирола и полиизопрена, наполненные цеолитами, насыщенными галоидоводородами.

Таблица 1

Горючесть полимеров, наполненных насыщенными цеолитами

Полимер	Ингибитор	Содержание ингибиторов в полимере, вес. %	Содержание цеолита 13X в образце, вес. %	Кислородный индекс
Полиэтилен	—	—	—	0,17
	—	—	45,0	0,21
	HCl	4,8	42,2	0,21
	HBr	10,0	40,0	0,25
	IJ	15,2	37,8	0,24
Полистирол	—	—	—	0,19
	—	—	45,0	0,23
	HCl	4,8	42,2	0,23
	HBr	10,0	40,0	0,26
	IJ	15,2	37,8	0,24
Полиизопрен	—	—	—	0,18
	—	—	46,0	0,20
	HCl	4,8	42,0	0,21
	HBr	10,0	40,0	0,22
	IJ	15,2	37,8	0,25

Введение ненасыщенных цеолитов повышает кислородный индекс (КИ) материалов на 2—5 ед. Насыщение цеолитов галоидоводородами не дает ожидаемых существенных результатов (табл. 1), хотя содержание их в полимере довольно высокое (5—15 вес. %). Следует отметить, что авторами [3] убедительно доказано, что галоидоводороды поступают в газовую фазу, не оказывая влияния на скорость и механизм разложения полимеров.

В работе [4] исследовались сополимеры винилбромида с метилметакрилатом, акрилонитрилом и стиролом. При введении в полимерную цепь 27,3 мол. % винилбромида и 72,7 мол. % метилметакрилата кислородный индекс материала с 17,3 (чистый ПММА) поднимается до 24,5 (табл. 2), причем, как показано авторами, практически весь бром поступает в газовую фазу. Изменение максимальной температуры пламени от 1150 до 850° свидетельствует о значительном ингибировании цепных реакций окисления при горении полимера. Однако горючесть полимера все-таки упала незначительно.

Кислородный индекс для сополимеров акрилонитрила и стирола с винилбромидом выше 40 (табл. 2).

Таблица 2

Горючесть сополимеров винилбромидов

Состав сополи- мера, мол. %		КИ, % O <sub>2</sub>	V <sub>лин</sub> , см/мин	T <sub>мкс</sub> , °C
Метилметакрилат		O <sub>2</sub> = 26		
—	100	17,5	0,51	1150
7,9	92,1	18,2	0,46	1000
8,2	91,8	18,5	0,40	950
27,3	72,7	24,5	0,60	850
Акрилонитрил		O <sub>2</sub> = 49		
—	100	19,5	1,30	1300
21,7	78,3	41,0	0,85	1180
35,0	65,0	44,0	0,50	1100
Стирол		O <sub>2</sub> = 49		
—	100	18,5	2,50	1300
6,65	93,35	41,0	1,30	900
23,0	77,0	49,0	1,10	840

Авторами [4] показано, что при разложении этих сополимеров в газовую фазу выделяется галоидоводород, а при разложении сополимера метилметакрилата с винилбромидом—галоидуглеводороды.

Казалось бы, меньшая горючесть сополимеров акрилонитрила и стирола успешно объясняется гипотезой Россера [2] о механизме действия галоидсодержащих ингибиторов. Однако в противоречии с этим находятся результаты работы [3]. Введение в газовую фазу горящих полимеров галоидоводородов здесь не привело к существенному изменению горючести материалов.

С другой стороны, выделение бромистого водорода при разложении сополимеров винилбромидов с акрилонитрилом и стиролом свидетельствует об образовании в конденсированной фазе сшитых полимеров и при более глубоком разложении—кокса. Коксовая шапка существенно снижает тепловой поток от пламени на разлагающийся полимер.

Для выяснения поведения полимерного материала, содержащего галогены, при горении было исследовано влияние четыреххлористого углерода (CCl<sub>4</sub>) на пламя паров метилметакрилата (ММА). Об ингибировании судили по изменению скорости распространения пламени. Она определялась стандартным методом [5]. Четыреххлористый углерод обладает высокой ингибирующей активностью. В наших экспериментах скорость распространения пламени при введении малых добавок ингибитора (5 мол. % от ММА) падала.

Известно, что при разложении полиметилметакрилата в газовую фазу поступает в основном метилметакрилат. Были получены образцы ПММА, содержащие CCl<sub>4</sub>, исследованные на горючесть (КИ).



Изменение кислородного индекса оказалось весьма несущественным даже при высоком содержании галогена в образце (25 вес.% Cl). В процессе горения этих материалов образования кокса не наблюдалось.

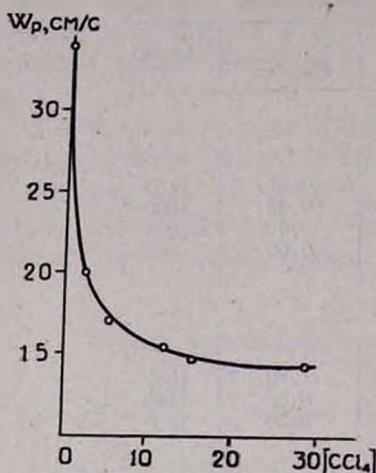


Рис. 1. Зависимость скорости распространения пламени от концентрации ингибитора (в об. % относительно MMA).

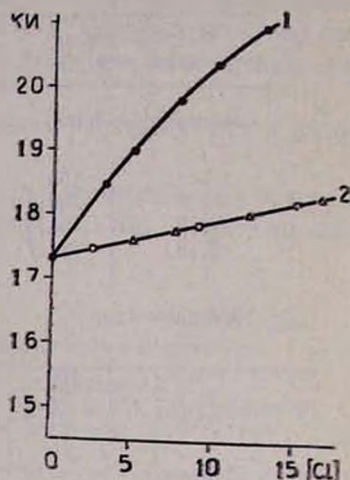


Рис. 2. Зависимость КИ ПММА от содержания хлора в нем: 1 — ПММА + ПВХ, 2 — ПММА, содержащий ДХЭ и CCl<sub>4</sub>.

Образованием некоторого количества кокса при горении отличается полимер-полимерная композиция ПММА—ПВХ (поливинилхлорид). На рис. 2 (кр. 1) видно, что изменение КИ этого материала от содержания хлора сильнее, чем предыдущих.

Нами исследовалось поведение этого материала в условиях развитого пожара по методике, подробно описанной в работе [6].

Исследование скорости убыли массы материалов при горении показало, что ингибированные материалы гаснут несколько медленнее, чем чистый ПММА (рис. 3). Причиной этого является коксообразование, характерное для исследуемой композиции. Подобная картина нами уже наблюдалась при изучении эпоксидных материалов [7]. В условиях свечного горения (они моделируются методикой «кислородного индекса») образование коксовой шалки приводит к самозатуханию материала.

При горении в реальных условиях полимерный материал проходит через несколько последовательных стадий. На первой стадии тепловая энергия от внешнего источника передается полимеру, что приводит к его деструкции с образованием летучих продуктов. Дальнейший ввод тепла способствует достижению критической точки возгорания. С разованием пламени процесс горения становится установившимся, если происходит постоянное поступление горючих веществ в зону реакции. При этом наблюдается выделение значительного количества тепла. Выделяющаяся тепловая энергия достигает конденсированной фазы, способствуя дальнейшему прохождению процесса. Таким образом, задача заключается в уменьшении теплового потока от фронта пламени к поверхности разлагающегося полимера. В условиях ламинарного диффузионного пламени

полимера лимитирующей стадией является диффузия горючего от полимера к фронту пламени. Газовая фаза безинерционна по отношению к конденсированной. Поэтому ингибирование реакций в газовой фазе не оказывает существенного влияния на состояние равновесия: поток горючего  $\rightleftharpoons$  обратный тепловой поток, в нарушении которого заключается задача ингибирования горения полимера. Более эффективно уменьшение теплового потока на полимер его теплоизоляцией посредством образующейся шапки кокса.

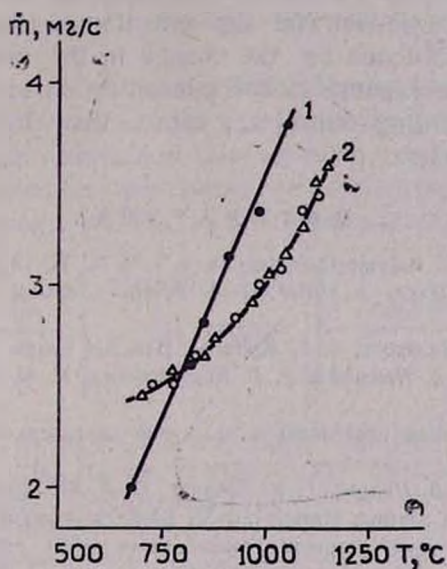


Рис. 3. Зависимость скорости газификации при горении от температуры среды:  
1 — ПММА, 2 — ПММА + ПВХ,  $\Delta$  — 20 вес. % ПВХ,  $\circ$  — 50 вес. % ПВХ.

Многие галогенсодержащие соединения, ингибируя газофазные реакции, уменьшают тепловыделение в пламени, но не оказывают влияния на характер разложения конденсированной фазы. Такие соединения в качестве антипиренов неэффективны именно из-за того, что уменьшение теплового потока на полимер при уменьшении тепловыделения в пламени из-за реакций ингибирования невелико.

### ՀԱՆՈՒՅՆՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԵԹԱԿՐԻԼԱՏԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԱՅՐՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄԱՓՈԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Բ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Ն. Ա. ԽԱՆՈՒՐԻՆՍԿԻ Լ. Ա. Ա. ԲԵՈՒՆ

Համարվում է, որ պոլիմերներին ավելացվող հալոգեններ պարունակող նյութերի հակաայրիչ ազդեցությունը կայանում է գազաֆազային օքսիդացման ռեակցիաների դանդաղեցման մեջ: Հալոգեններ պարունակող մեթակրիլատային նյութերի այրման օրինաչափությունների ուսումնասիրմամբ ցույց է տրված, որ պոլիմերի այրվողականության նվազեցումը պայմանավորված է ոչ թե բոցում ռեակցիաների դանդաղեցմամբ, այլ բոց-պոլիմեր սահմանագծում ջերմափոխանակման փոփոխությամբ՝ ի հաշիվ այրվող նյութում կոքս առաջանալու պրոցեսի ինտենսիվացման:



# COMBUSTION REGULARITIES OF HALOGEN CONTAINING METHACRYLATE COMPOUNDS

G. B. AYVAZIAN, M. B. ORDIAN, N. A. KHALTURINSKI and A. A. BERLIN

Apparently the mechanism of the anti-combustion effect of polymers to which halogen-containing compounds have been added lies in the retardation of the gasphase oxidation reactions. Regularities in the combustion of methacrylate compounds containing halogens have been studied. It has been shown that the reduction in the combustibility of the polymer is conditioned by the change in the heattransfer flame-polymer region at the expense of the intensification of the coke formation process in the burning substance, rather than by the weakening of reactions in the flame.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Flame Retardancy of Polymeric Materials, v. 1, 2, N. Y., 1973.
2. W. A. Rosser, H. Wise, J. Miller, 7-th Symp. Combust. Butterworths, London, 1959, p. 175.
3. К. М. Гибов, С. А. Назарова, Б. А. Жубанов, Изв. АН Казах. ССР, сер. хим., 1978, 60.
4. Б. А. Жубанов, С. А. Назарова, Р. Г. Каржаубаева, К. М. Гибов, ВМС, 18Б, 150 (1976).
5. В. Т. Монахов, Методы исследования пожарной опасности веществ, Изд. «Химия», М., 1972.
6. А. Г. Гальченко, Т. В. Попова, Г. Б. Айвазян, Н. А. Халтуринский, А. А. Берлин, в кн. «Горение и взрыв», Материалы VI Всес. симп. по горению и взрыву. Горение конденсированных веществ, Черноголовка, 1980, стр. 156.
7. Г. Б. Айвазян, Н. А. Халтуринский, А. Г. Гальченко, А. А. Акопян, Л. Г. Рашидян, Т. В. Попова, М. Б. Ордян, А. А. Берлин, I Всес. конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве, Тезисы докладов, ч. II, Ташкент, 1980, стр. 45.

*Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 396—399 (1983 г.)*

УДК 547.722

## НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛА

Э. Г. МЕСРОПЯН, Э. В. МАРТИРОСЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН  
и Э. Г. ДАРБИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 02 1982

Алкилглицидилмалоновые и -ацетоуксусные эфиры, взаимодействуя пиразолом, 3-метил- и 3,5-диметилпиразолами, образуют соответственно 2-алкил-2-токсикарбонил-4-пиразоло(3'-метилпиразоло, 3',5'-диметилпиразоло)метил- и 2-алкил-2-ацетил-4-пиразоло(3-метилпиразоло, 3',5'-диметилпиразоло)метил-4-бутанолиды.

Табл. 3, библи. ссылок 4.

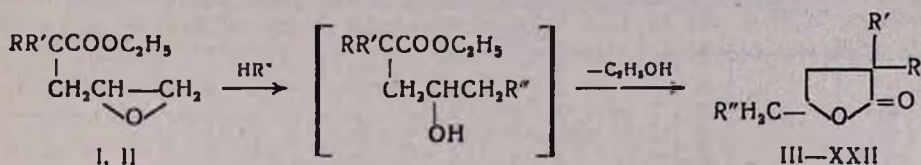
Ранее нами было показано, что при раскрытии  $\alpha$ -окисного кольца алкилглицидилмалоновых (Ia-в) и -ацетоуксусных (IIa-в) эфиров соединениями с подвижным атомом водорода происходит внутримолеку-

лярная перэтерификация с образованием замещенных 4-бутанолидов [1].

В настоящей работе нами изучено взаимодействие окисей Ia-в и IIa-в с пиразолом, 3-метил- и 3,5-диметилпиразолами при 90—125° в эквимольных соотношениях. Можно было предположить, что и под действием указанных нуклеофилов раскрытие окисных колец произойдет по правилу Красуского с образованием 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-пиразоло(3'-метилпиразоло, 3',5'-диметилпиразоло)метил-4-бутанолидов (III—V, IX—XI, XV—XVII) и 2-алкил-2-ацетил-4-пиразоло(3'-метилпиразоло, 3',5'-диметилпиразоло)метил-4-бутанолидов (VI—VIII, XII—XIV, XVIII—XXII).

В результате реакции были получены бутанолиды, представляющие собой светло-желтую очень вязкую массу, хорошо растворимую в эфире, ацетоне, хлороформе, спирте и не растворимую в воде.

Структура бутанолидов подтверждена физико-химическими константами, данными элементного, ИК и ПМР спектральных анализов.



R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (Ia, IIa, III, VI, IX, XII, XV, XVIII); C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (Ib, IIb, IV, VII, X, XIII, XVI, XIX); C<sub>8</sub>H<sub>13</sub> (Ia, IIa, V, VIII, XI, XIV, XVII, XX); C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (XXI); C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (XXII). R' = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (I, III—V, IX—XI, XV—XVII); COCH<sub>3</sub> (II, VI—VIII, XII—XIV, XVIII—XX). R'' = пиразоил (III—VIII); 3-метилпиразоил (IX—XIV); 3,5-диметилпиразоил (XV—XXII).

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе ИКС-22. ИК спектры,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1770 (C=O лакт.), 1730 (C=O сложн. эфир), 1570 (пиразол. кольца).

Спектры ПМР сняты на приборе "Hitachi-Perkin-Elmer R-20B" (60 МГц) в CCl<sub>4</sub> (внутренний стандарт ГМДС). ПМР спектры соединений III—XXII,  $\delta$ , м. д.: 1,2 т (CH<sub>3</sub>), 4,1 к (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,1 м (CH<sub>2</sub> в лак. цикле), 4,5 сл. м (CH в лак. цикле), 2,8 к (CH<sub>2</sub>), 6,5 т (C=CHC—), 7,7 раз. д (NCH).

ГЖХ проведена на хроматографе ЛХМ-8МД на колонке (2×4 мм), наполнитель 5% SE-30 Chromaton W-AW, термостатирование при 250°, газ-носитель—гелий (70 мл/мин).

Синтез алкилглицидилмалоновых Ia-в и -ацетоуксусных IIa-в эфиров описан ранее [2—3].

2-Алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-пиразоло(3-метилпиразоло, 3,5-диметилпиразоло)метил-4-бутанолиды (III—XXII). Эквимольную смесь пиразола, 3-метил- или 3,5-диметилпиразолов и алкилглицидилмалонового или алкилглицидилацетоуксусного эфира нагревают на масляной бане 10 ч при 90—125°, затем перегоняют в вакууме.

Физико-химические константы и данные анализов соединений III—XXII приведены в табл. 1—3.



Таблица 1

2-Алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-пиразолометил-4-бутанолиды (III—VIII)

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
III	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	60	175—180/0,5	1,4822	61,49	7,82	9,40	61,23	7,48	9,53
IV	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	77	185—193/1	1,4810	62,45	7,67	9,28	62,33	7,79	9,08
V	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	50	169—173/0,5	1,4798	62,13	8,21	8,78	63,35	8,07	8,69
VI	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	50	142—145/0,5	1,4889	63,92	8,04	11,08	63,53	7,57	10,60
VII	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	50	150—156/3	1,4856	64,52	7,98	10,67	64,74	7,91	10,07
VIII	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	65	166—172/1,5	1,4840	65,31	8,53	9,87	65,75	8,22	9,58

Таблица 2

2-Алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-(3-метилпиразоло)метил-4-бутанолиды (IX—XIV)

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. кип., °C/0,5 мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
IX	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	55	165	1,4887	62,20	8,30	8,25	62,33	7,81	9,09
X	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	56	175—178	1,4856	62,70	8,30	9,14	63,35	8,07	8,60
XI	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	57	188—193	1,4853	61,80	8,90	8,44	61,01	8,30	8,30
XII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	53	150—152	1,4890	64,80	8,10	10,30	64,70	7,91	10,07
XIII	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	60	159—162	1,4827	64,97	8,20	10,04	65,70	8,22	9,60
XIV	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	55	170—173	1,4818	66,10	9,00	9,05	66,60	8,50	9,15

Таблица 3

2-Алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-(3,5-диметилпиразоло)метил-4-бутанолиды (XV—XXII)

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
XV	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80	180—187	1,4842	63,36	7,63	8,63	63,55	7,80	8,72
XVI	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	85	189—198	1,4840	64,07	7,90	8,28	64,28	8,33	8,33
XVII	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	83	194—203	1,4831	64,97	8,41	8,43	65,14	8,57	8,04
XVIII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	83	162	1,4901	65,50	7,98	9,80	65,75	8,25	9,60
XIX	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	77	168	1,4853	66,29	8,36	9,30	66,67	8,50	9,15
XX	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	65	173	1,4845	67,66	9,25	8,43	67,50	8,75	8,75
XXI	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	85	192	1,4842	68,65	9,38	8,29	69,00	9,20	8,05
XXII	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	62	200	1,4776	70,37	9,71	7,33	70,21	9,57	7,41

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Է. Վ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐՑՈՒՄՅԱՆ և Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ

Նկարագրված է ալկիլզիցիդիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերների, ալկիլզիցիդիլացետոքացախաթթվի էթիլէսթերների և պիրազոլի, 3-մեթիլպիրազոլի, 3,5-դիմեթիլպիրազոլի փոխազդամբ համապատասխանաբար 2-ալկիլ-2-էթօքսի-կարբոնիլ-4-պիրազոլ(3-մեթիլպիրազոլ, 3,5-դիմեթիլպիրազոլ)մեթիլ- և 2-ալկիլ-2-ացետիլ-4-պիրազոլ(3-մեթիլպիրազոլ, 3,5-դիմեթիլպիրազոլ)մեթիլ-4-բուտանոլիդների ստացումը:

## NEW DERIVATIVES OF PYRAZOLE

E. G. MESROPIAN, E. V. MARTIROSSIAN, G. B. AMBARTSUMIAN  
and E. G. DARBINIAN

2-Alkyl-2-ethoxycarbonyl-4-pyrazolo (3-methylpyrazolo, 3,5-dimethylpyrazolo)methyl and 2-alkyl-2-acetyl-4-pyrazolo (3-methylpyrazolo, 3,5-dimethylpyrazolo) methyl-4-butanolides have been synthesised by the interaction of diethyl alkylglycidylmalonates, diethyl alkylglycidylacetates with pyrazole, 3-methylpyrazole and 3,5-dimethylpyrazole, respectively.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, Г. А. Амбарцумян, Ю. А. Бунятян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 27, 950 (1974).
2. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 904 (1969).
3. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, Ю. А. Бунятян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 713 (1970).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 399—403 (1983 г.)

УДК 547.491.8.07(088.8)

## РЕАКЦИИ N-КАЛИЙ-N-ЦИАНАМИНО-симм-ТРИАЗИНОВ С ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЯМИ

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступил 14 IV 1982

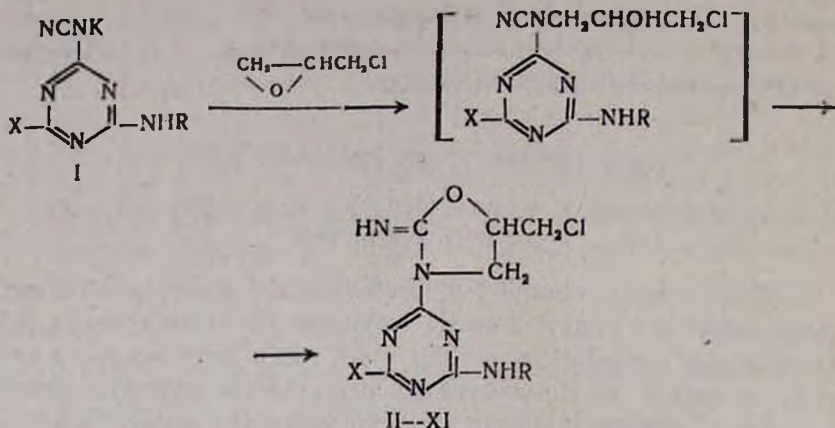
Показано, что N-калий-N-цианамино-симм-триазины с эпокисоединениями образуют иминооксазолидинил-симм-триазины, переходящие под действием кислот в соответствующие оксоединения.

Табл. 2, библи. ссылок 4.

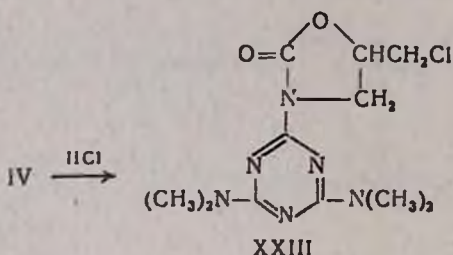
Эпоксипропиламино-симм-триазины в качестве гербицидов могли представлять определенный интерес, если учесть их очевидную структурную близость с препаратом «метопротрин»—2-метилмеркапто-4-изопропиламино-6(3-метоксипропил)амино-симм-триазином, проявляющим выраженную селективность по отношению к зерновым культурам [1]. Ввиду труднодоступности необходимого для синтеза эпигидринового



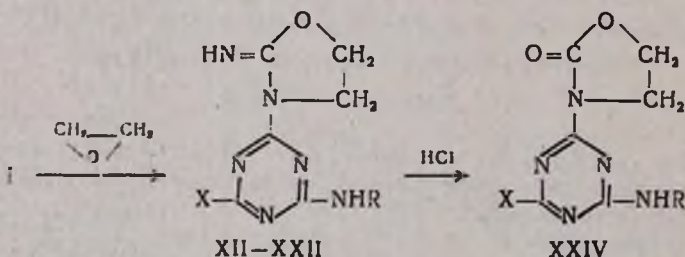
аминна нам представлялось целесообразным осуществить их синтез конденсацией цианамино-симм-триазинов [2] с эпихлоргидрином. Так, оказалось, что при взаимодействии солей цианамино-симм-триазинов с эпихлоргидрином вместо 2,3-эпоксипропиламинопроизводных образуются 2-(2'-имино-5'-хлорметил-1',3'-оксазолидинил-3')-симм-триазины.



Наличие иминогруппы в соединениях II—XI подтверждено характерной реакцией гетерилиминов, т. е. получением соответствующих оксосоединений (XXIII) под действием разбавленных кислот.



Калиевые соли цианамино-симм-триазинов аналогичным образом реагируют и с оксидом этилена.



Факт раскрытия эпоксидного цикла солями цианамино-симм-триазинов с последующей гетероциклизацией промежуточных N-β-оксиалкил-N-цианаминопроизводных полностью согласуется с данными литературы об аналогичных превращениях эпихлоргидрина, протекающих под действием солей цианамида, алкилцианамида, циановой кислоты и других нуклеофильных реагентов [3, 4].





Таблица 1

## Иминооксазолидинилтриазины II—XI

Соедине- ние	R	X	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %		Вычислено, %	
						N	Cl	N	Cl
II	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67	82—83	0,31	33,01	12,10	32,72	11,85
III	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <i>изо</i>	87	88—90	0,30	29,6	10,7	29,92	10,87
IV	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	70	188—189	0,52	32,5	12,2	32,82	11,81
V	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SCH <sub>3</sub>	56	149—150	0,42	28,01	11,5	27,7	11,7
VI	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	SCH <sub>3</sub>	82	154—155	0,36	26,4	11,3	26,5	11,21
VII	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	79	144—146	0,50	25,8	11,1	25,4	10,74
VIII	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	60	154—156	0,45	28,2	12,3	27,95	11,8
IX	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	69	152—154	0,41	29,1	24,7	28,86	24,4
X	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	69	144—146	0,55	26,7	21,9	26,3	22,25
XI	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl	66	127—130	0,47	29,1	23,90	28,85	24,39

2-(2'-Оксо-5'-хлорметил-1',3'-оксазолидинил-3')-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (XXIII). Смесь 1,5 г (0,055 моля) IV и 15 мл 10% соляной кислоты оставляют на ночь и нейтрализуют углекислым натрием. Оставляя стоять на 1—2 ч, отфильтровывают, промывают водой. Выход 1,4 г (93, 3%), т. пл. 176—177°. Найдено %: N 27,5; Cl 12,3. C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl. Вычислено %: N 27,95; Cl 11,81. ИК спектр,  $\gamma$ , см<sup>-1</sup>: 1670 (C=O), 3030, 3300 (NH).

Таблица 2

## Иминооксазолидинилтриазины XII—XXII

Соедине- ние	X	R	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	N, %	
						найде- но	вычис- лено
XII	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65	—	0,34	38,8	39,0
XIII	NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <i>изо</i>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	63	—	0,44	34,9	35,1
XIV	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	66	—	0,46	34,8	35,1
XV	NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <i>изо</i>	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	60	—	0,42	33,2	33,4
XVI	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	68	178—179	0,42	39,3	39,0
XVII	SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	69	155—156	0,50	36,98	36,84
XVIII	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	70	131—133	0,32	34,9	34,70
XIX	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	68	185—187	0,33	32,9	32,8
XX	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	72	98—100	0,12	35,33	35,29
XXI	OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70	171—173	0,52	35,09	35,29
XXII	Cl	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	67	135—137	0,40	31,2	31,05

2-(2'-Имино-1',3'-оксазолидинил-3')-4,6-замещенные-симм-триазины (XII—XXII). Через раствор калиевой соли цианамино-симм-триазина, полученных из 0,01 моля 2-цианамино-4,6-замещенных-симм-триа-

зинов и 0,01 моля едкого кали в 5 мл воды, при охлаждении льдом пропускают ток окиси этилена до привеса 1—1,5 г. Оставляют на ночь при комнатной температуре и выпавшие кристаллы отфильтровывают (табл. 2). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1665 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 3300 ( $\text{NH}$ ).

2-(2'-Оксо-1',3'-оксазолидинил-3')-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (XXIV). Смесь 1,25 г (0,005 моля) XVI и 10 мл 10% соляной кислоты оставляют на ночь, нейтрализуют содой, отфильтровывают, промывают водой. Выход 1,1 г (88%). т. пл. 154—155°. Найдено %: N 32,72.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ . Вычислено %: N 33,33.  $R_f$  0,57 (ацетон : гексан :  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 1 : 1 : 0,1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1670 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 3300 ( $\text{NH}$ ).

### N-ԿԱԼԻՈՒՄ-N-ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԷՊՕՔՍԻՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Լ. Լ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԴԻԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՇՈՒՄԻԱՆ

Ցույց է տրվել, որ N-կալիում-N-ցիանամինա-սիմ-տրիազինները էպօքսիդիացությունների հետ առաջացնում են իմինաօքսազոլիդինիլ-սիմ-տրիազիններ, որոնք թթուների ազդեցությամբ վերածվում են համապատասխան օքսոմիացությունների: N-ցիան-N-ալիլամինա-սիմ-տրիազինները օքսիդացնելիս չեն էպօքսիդանում, այլ առաջացնում են միզանյութերի ածանցյալներ:

### THE REACTION OF N-POTASSIUM-N-CYANAMINO-s-TRIAZINES WITH EPOXYCOMPOUNDS

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

It has been shown that iminooxazolidinyl-s-triazines are formed by the interaction of N-potassium-N-cyanamino-s-triazines with epoxycompounds. The former are transformed into the the corresponding oxocompounds under the action of acids. On oxidation of N-cyano-N-allylamino-s-triazines urea derivatives are formed instead of epoxycompounds.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Knusli, H. Gysin, Пат. США, 3347657 (1967), С. А., 68, 105253 (1968).
2. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 32, 569 (1979).
3. И. С. Матвеев, Изв. вузов, 15, 231 (1972).
4. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, Л., 1962, стр. 262.



# N-ЦИАН-N-МЕТОКСИМЕТИЛ ( $\alpha$ -ЭТОКСИ- $\beta$ -ХЛОРЕТИЛ, $\beta$ -ХЛОР- $\alpha$ -ТЕТРАГИДРОФУРИЛ)АМИНО-*смм*-ТРИАЗИНЫ

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

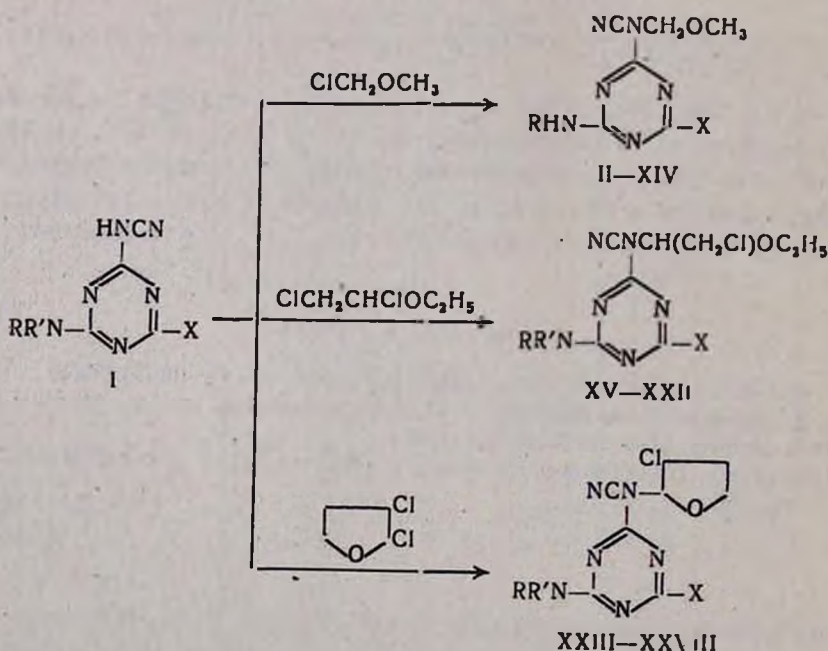
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 14 IV 1982

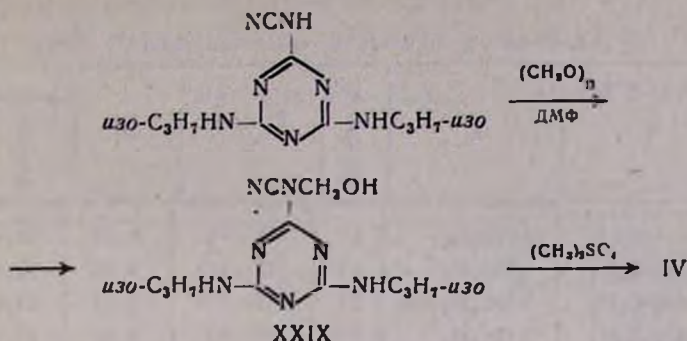
Взаимодействием N-калий-N-цианаминно-*смм*-триазинов с  $\alpha$ -хлорэфирами синтезированы N-циан-N-метоксиметил ( $\alpha$ -этоксиг- $\beta$ -хлорэтил-,  $\beta$ -хлор- $\alpha$ -тетрагидрофурил)амино-*смм*-триазины. Некоторые из них получены также встречным синтезом—оксиметилированием цианаминно-*смм*-триазинов с последующим метилированием полученных N-оксиметилпроизводных. Показано, что при кислотном гидролизе N-метоксиметил-N-цианаминно-*смм*-триазинов образуются N-оксиметил-N-*смм*-триазирилмочевины.

Табл. 3, библи. ссылок 2.

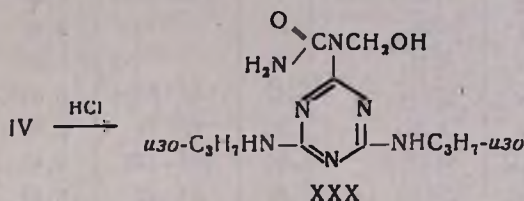
В продолжение исследований по изучению N-циан-N-карбоксиметил-амино-*смм*-триазинов [1] представлялся интересным синтез аналогичных соединений, содержащих в углеводородном радикале азота вне цикла эфирную функцию и атом хлора. Наличие таких липофильных групп может положительно влиять на эффективность и селективность препаратов [2]. Было установлено, что  $\alpha$ -хлорэфиры легко реагируют со свежеполученными N-калий-N-цианаминно-*смм*-триазинами с образованием целевых продуктов.



Строение полученных соединений II—XIV было подтверждено встречным синтезом на примере IV по схеме:



На примере IV показано, что гидролиз приводит к N-оксиметил-N-симм-триазирилмочевине.



### Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца при энергии ионизирующих электронов 50 эВ. Индивидуальность веществ контролировалась ТСХ на «Silufol UV-25», элюент—ацетон-гексан (3:10), проявление 2%  $\text{AgNO}_3$  + 0,4% бромфенолового синего + 4% лимонной кислоты.

**2-N-Циан-N-метоксиметил(α-этоксид-β-хлорэтил)амино-симм-триазины (II—XIV, XV—XXII).** К 0,01 моля порошкообразного едкого кали в 20 мл ацетона прибавляют 0,01 моля 2-цианамино-4,6-бис-замещенного симм-триазина (I). Перемешивают 1—2 ч. К полученной соли при охлаждении льдом по каплям прибавляют 1 г (0,01 моля) монохлордиметилового эфира или 1,43 г (0,01 моля) α,β-дихлордиэтилового эфира. Смесь перемешивают 2—3 ч, оставляют на ночь. Отфильтровывают, удаляют ацетон, остаток протирают водой, фильтруют и очищают эфиром (табл. 1, 2). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1580, 1600 ( $\text{C}=\text{N}_{\text{сопряж.}}$ ), 2240 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

**2-N-Циан-N-β-хлортетрагидрофуриламино-симм-триазины (XXIII—XXVIII).** К 0,005 моля калиевой соли 2-цианамино-4,6-бис-замещенного симм-триазина в 10 мл диметилформамида прибавляют 0,8 г (0,0055 моля) α,β-дихлортетрагидрофурана. Перемешивают 1—1,5 ч, отфильтровывают, осаждают водой (табл. 3).

**2-N-Циан-N-оксиметиламино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазин (XXIX).** Смесь 2,4 г (0,01 моля) 2-цианамино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина, 0,4 г параформальдегида в 10 мл диметилформамида нагревают при 125—130° 10 ч. Охлаждают, осаждают водой и очищают горячей водой. Выход 7 г (77%), т. разл. 180—182°. Найдено %: N 37,15.  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}$ . Вычислено %: N 36,98. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2240 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 3150—3300 (ОН).  $\text{M}^+$  (масс-спектр.) 265.



Таблица 1

## N-Циан-N-метоксиметиламино-симм-триазины (II—XIV)

Соединение	R	X	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	N, %	
						найдено	вычислено
II	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81	73—74	0,58	38,7	39,0
III	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85	112—113	0,50	36,5	36,9
IV	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <i>изо</i>	82	117—118	0,64	34,8	35,1
V	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83	78—80	0,52	35,4	35,1
VI	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <i>изо</i>	75	—	0,36	33,1	35,1
VII	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	76	—	0,61	35,2	33,4
VIII	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <i>изо</i>	79	134—135	0,64	33,0	35,1
IX	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SCH <sub>3</sub>	75	—	0,49	33,3	33,0
X	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	SCH <sub>3</sub>	88	—	0,56	31,0	31,34
XI	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	82	64—66	0,60	29,8	29,8
XII	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	86	76—78	0,65	31,8	31,6
XIII	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	76	100—102	0,40	38,84	39,04
XIV	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	52	90—92	0,40	30,80	31,1

Таблица 2

## N-Циан-N-α-этокси-β-хлорэтиламино-симм-триазины (XV—XVII)

Соединение	R	R'	X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
						N	Cl	N	Cl
XV	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <i>изо</i>	61	76—78	28,29	10,80	28,69	10,39
XVI	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	63	80—82	30,89	11,85	31,25	11,32
XVII	H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	59	60—62	31,40	12,78	31,05	13,03
XVIII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	69	95—97	28,0	23,50	27,5	23,21
XIX	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	63	59—60	29,92	11,97	29,52	12,40
XX	H	<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	69	44—46	25,47	21,75	25,20	21,32
XXI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	60	76—78	26,90	10,85	26,54	11,27
XXII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	67	72—73	31,27	12,05	31,32	11,80

2-N-Циан-N-метоксиметиламино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазин (IV). Смесь 1,3 г (0,005 моля) XXIX, 0,005 моля едкого кали и 0,6 г (0,005 моля) диметилсульфата в 10 мл ацетона нагревают при 50—60° в течение 3—4, удаляют ацетон, протирают водой и очищают из смеси ацетон-вода. Выход 1 г (80%), т. пл. 114—116°. Депрессию т. пл. с IV не дает. M<sup>+</sup> (масс-спектр.) 279.

2-N-Оксиметил-N-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазирил-2-мочевина (XXX). Смесь 2,7 г (0,01 моля) IV и 8 мл (36%) соляной кислоты оставляют на ночь, добавляют 6 мл воды и нейтрализуют содой. Отфиль-

травывают, промывают водой. Выход 2 г (70, 7%), т. разл. 214—216°.  
Найдено %: N 35,0. C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>7</sub>. Вычислено %: N 34,5. ИК спектр, ν,  
см<sup>-1</sup>: 1670 ( $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ ), 1600, 1580 (C=N<sub>соепрж.</sub>) 3150, 3300 (OH).

Таблица 3

N-Циан-N-β-хлортетрагидрофуран-симл-триазины (XXIII—XXVIII)

Соединение	R	R'	X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
						N	Cl	N	Cl
XXIII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	52	155—156	31,00	12,01	31,46	11,39
XXIV	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	60	117—119	27,53	23,63	27,72	23,42
XXV	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	82	жидкость	26,9	10,0	26,60	9,65
XXVI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	79	153—154	27,10	10,89	27,70	11,28
XXVII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	64	174—176	27,71	12,20	28,10	11,89
XXVIII	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -изо	76	78—79	28,35	11,11	28,86	10,45

N-ՑԻԱՆ-Ն-ՄԵԹՕՔՍԻՄԵԹԻԼ(α-ԷԹՕՔՍԻ-β-ՔԼՈՐԷԹԻԼ-, β-ՔԼՈՐ-α-ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՖՈՐԻԼ) ԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Լ. Լ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԳՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԱՐԱԶՈՒՄՅԱՆ

N-Կալիում-N-ցիանամինա-սիմ-տրիազինների և մոնոքլորդի մեթիլային, α, β--դիքլորդի էթիլային հթերների, α, β-դիքլորտետրահիդրոֆուրանի փոխազդմամբ սինթեզվել են N-ցիան-N-մեթօքսիմեթիլ(α-էթօքսի-β-քլորէթիլ-, β-քլոր-α-տետրահիդրոֆուրիլ, ամինա-սիմ-տրիազինների Ցույց է տրվել, որ N-մեթօքսիմեթիլ-N-ցիանամինա-սիմ-տրիազինների թթվային հիդրոլիզից ստացվում են N-օքսիմեթիլ-N-սիմ-տրիազինիլմիզանյութեր:

N-CYANO-N-METHOXYMETHYL(α-ETHOXY-β-CHLOROETHYL-β-CHLORO-α-TETRAHYDROFURYL)AMINO-s-TRIAZINES

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

The title compounds have been obtained by the interaction of N-potassium-N-cyanamino-s-triazines with corresponding α-chloroethers.

It has been shown that acidic hydrolysis of N-cyano-N-methoxymethyl-s-triazines leads to the formation of N-oxymethyl-N-s-triazinyl ureas.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, А. Г. Авакян, Э. Н. Амбарцумян, А. Г. Оганесян, Л. Л. Гюльбудагян, Авт. свид. СССР № 743996. Бюлл. изобр. № 24 (1980).
2. E. Knusll, H. Oystn, Пат, США 3347657 (1967), С. А., 68, 105253 (1968).



## ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

### IX. ПРЕПАРАТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ДИАЦЕТИЛЕНА

И. М. РОСТОМЯН, А. Г. ИСРАЕЛЯН, Э. Л. САРКИСЯН  
и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 24 II 1982

Предложен препаративный метод получения диацетиленов дегидрохлорированием 1,4-дихлор-2-бутина водными растворами гидроокиси натрия с применением катализаторов межфазного переноса.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Общепринятым препаративным методом получения диацетиленов является дегидрохлорирование 1,4-дихлор-2-бутина щелочью.

В известном методе Гербертса дегидрохлорирование проводится спиртово-водными растворами гидроокиси натрия [1]. Выходы диацетиленов не очень высокие. Этот метод впоследствии был усовершенствован Шостаковским [2], который в процессе дегидрохлорирования применил каталитические количества пиридина. При этом диацетилен получается с более высокими выходами [2].

Как метод Гербертса, так и модификация Шостаковского, кроме применения спирта и пиридина, имеют и другой недостаток: получить с высоким выходом диацетилен невозможно, поскольку как образовавшийся диацетилен, так и 1,4-дихлор-2-бутин в присутствии щелочи в реакционной среде быстро взаимодействуют со спиртом, образуя 1-этокси-1-бутен-3-ин и другие побочные продукты [3].

Известен способ получения диацетиленов дегидрогалогенированием 1,4-дихлор-2-бутина 40% водным раствором едкого натра в присутствии диметилизоамиламина и йодистого калия. Выход 79,2% [4]. Недостатком этого метода является применение труднодоступного амина в больших количествах. Молярное соотношение дихлорбутинов: амин составляет 2,5:1.

В настоящем сообщении описывается простой препаративный метод получения диацетиленов дегидрохлорированием 1,4-дихлор-2-бутина водным раствором гидроокиси натрия в условиях межфазного катализа.

Ранее [5] было показано, что дегидрохлорирование галоидвиниловых соединений в присутствии каталитических количеств катамина АВ водными растворами гидроокисей натрия и калия является простым и эффективным методом получения ацетиленовых соединений. Этот метод распространен и на 1,4-дихлор-2-бутины.

Результаты дегидрохлорирования 1,4-дихлор-2-бутина водным раствором гидроокиси натрия с применением различных катализаторов меж-

фазного переноса сведены в табл. 1, из которой видно, что наилучшие выходы продуктов дегидрохлорирования получаются при использовании диметилалкилбензиламмонийхлорида—катамина АБ. Этот способ получения диацетиленя весьма прост: на перемешиваемую водную щелочь постепенно прикапывается 1,4-дихлор-2-бутин и образовавшийся диацетилен собирается в ловушке.

Изучено влияние концентрации гидроокиси натрия на процесс дегидрохлорирования в присутствии катамина АБ. Показано, что наилучшие результаты получаются при использовании 10% водного раствора гидроокиси натрия (табл. 2).

Нами проводились также опыты по дегидрохлорированию 1,4-дихлор-2-бутина водно-спиртовой щелочью по Гербертсу с применением катализаторов межфазного переноса. Выходы диацетиленя низкие, не превышают 60%, поскольку происходит присоединение спирта к образовавшемуся диацетилену.

Таблица 1

Дегидрохлорирование 1,4-дихлор-2-бутина 10% водным раствором NaOH в присутствии различных четвертичных аммониевых солей. Условия: соотношение NaOH : 1,4-дихлор-2-бутина = 2,5 : 1, количество катализатора 2—3 вес. %, температура 70—75°, время реакции 2 ч

К а т а л и з а т о р	Выход диацетиленя, %
$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}(\text{R})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ катамин АБ Cl	95
$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\overset{+}{\text{N}}(\text{R})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ катинал LB-80 Cl	82
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ катализатор Макоша Cl	80
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{OH}$	78
$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — цетилпиридинийхлорид	80
без катализатора	20
по Шостаковскому*	65—70*

\* Попытки воспроизвести методику Шостаковского [2] не привели к указанному результату, во всех случаях выход диацетиленя не превышал 70% из-за протекания вышеупомянутых побочных реакций, описанных Шостаковским и Хоменко [3].

### Экспериментальная часть

Все опыты проводились при интенсивном перемешивании в токе азота.

1. В колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой, трубкой для ввода азота и обратным шариковым холодильником, соединенным через хлоркальциевую трубку с ловушкой-приемником, помещенным в сосуд Дьюара (45—50°), помещали 20 г (0,5 моля) гидро-



окиси натрия, 180 мл воды, 1 г катамина АБ или другого катализатора и перемешивали при 70—75° 25—30 мин. Прикапывали 24,6 г (0,2 моля) 1,4-дихлор-2-бутина. В течение 1,5 ч получено 9,88 г (95%) диацетилена.

Таблица 2

Зависимость выхода диацетилена от температуры и концентрации NaOH. Условия: молярное соотношение NaOH: дихлор-бутин=2,5:1, катализатор—катамин АБ 2—3 вес. %

Температура, °C	Концентрация водного р-ра NaOH, %	Выход диацетилена, %
70—75	10	95
80—90	10	78
90—100	10	77
75—80	50	67
75—80	40	85
75—80	30	90
75—80	20	95
75—80	5	95
75—80	2	70

2. Аналогично смесь 24,6 г (0,2 моля) 1,4-дихлор-2-бутина, 60 мл спирта, 1 г катамина АБ перемешивали при 70—75° 25—30 мин, прикапывали 80 мл 40% водного раствора гидроокиси натрия. В течение 1,5 ч получено 6,65 г (64%) диацетилена.

## ՀԱՆՈՒՅՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵՀԻԴՐՈՀԱԼՈՒՅՆԱՑՈՒՄԸ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

X ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՊՐԵՊԱՐԱՏԻՎ ԵՂԱՆԱԿ

Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄԻԱՆ, Ա. Գ. ԻՍՐԱԵԼԻԱՆ, Է. Լ. ՍԱՐԿՍԻԱՆ Ե Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶԻԱՆ

Իրականացված է 1,4-դիքլոր-2-բուտինի դեհիդրոքլորացումը նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթում միջֆազային կատալիզատորների ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ այդ եղանակը հարմար է լաբորատոր պայմաններում դիքլորբուտինից դիացետիլեն ստանալու համար:

## DEHYDROHALOGENATION OF ORGANIC HALIDES USING INTERPHASE TRANSFER CATALYSTS

### X. A LABORATORY METHOD OF DIACETYLENE PREPARATION

I. M. ROSTOMIAN, A. G. ISRAELIAN, E. L. SARKISSIAN  
and G. A. CHUKHAJIAN

Dehydrohalogenation of dichlorobutyne has been carried out in aqueous solutions of sodium hydroxide in the presence of interphase transfer catalysts leading to the formation of diacetylene.

1. Th. Herbertz, Chem. Ber., 85, 475 (1952).
2. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Химия диацетиленов, М., 1971, стр. 21.
3. М. Ф. Шостаковский, А. Х. Хоменко, Изв. АН СССР, 1960 1098.
4. Г. М. Мкрян, И. А. Паппзян, Э. С. Восканян, Н. С. Арутюнян, Арм. хим. ж., 18, 481 (1965).
5. А. Е. Калайджян, К. А. Кургиян, И. М. Гостомян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 845 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 412—413 (1983 г.)

# КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.941.942.543.272.72 : 661.7321.661.8.

## ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМОГО КОМПЛЕКСА РОДИЯ. I

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

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 24 II 1982

В ранее опубликованных работах нами впервые было показано, что сульфированные фосфиновые комплексы переходных металлов катализируют восстановление непредельных соединений в воде под действием муравьиной кислоты или ее соли как органических доноров водорода [1, 2]. В ряде случаев имеет место почти полное восстановление непредельных субстратов, однако процесс осуществляется в довольно жестких условиях (80—100°).

Известно, что облучение УФ светом облегчает ряд органических реакций и, в частности, окислительно-восстановительного характера. В продолжение ранее начатых работ представлялось интересным исследовать возможность каталитического восстановления непредельных соединений муравьиной кислотой в воде в более мягких условиях под действием УФ облучения.

В качестве водорастворимого катализатора использован комплекс  $(dpin)_3RhCl \cdot 4H_2O$  [3]. Результаты проведенных экспериментов приведены в таблице. Там же представлены данные по восстановлению этих соединений без облучения.

Полученные данные подтвердили возможность восстановления различных соединений в водной среде в присутствии металлоорганического комплекса в мягких условиях под действием УФ облучения. Следует отметить, что реакция имеет селективный характер. В процессе восстановления затрагивается только ненасыщенная  $C=C$  связь, в то время как карбонильная группа восстановлению не подвергается. Реакция при



комнатной температуре в ряде случаев приводит к более полному восстановлению субстрата, чем в опытах без облучения при 80°.

Таблица

Восстановление непредельных соединений, инициируемое УФ облучением

Восстанавливаемый субстрат	Условия реакции	Время, ч	Т-ра, °С	Продукт восстановления	Выход продукта восстановления в различных средах, %		
					HCOOH	HCOOH + HCOONa	HCOONa
1-Гептен	без обл. с обл.	1,5	80	гептан	10	31	20
		12	25	гептан	10	67	50
		20	25	гептан	15	87	60
1-Гексен	без обл. с обл.	1,5	80	гексан	10	—	—
		20	25	гексан	40	—	—
Кротоновый альдегид	без обл. с обл.	1,5	80	маслян. альдегид	30	—	—
		20	25	маслян. альдегид	50	—	—

Контрольными опытами показано, что облучение реакционной смеси в отсутствие катализатора не приводит к восстановлению непредельного соединения. В отсутствие муравьиной кислоты УФ облучение также не инициирует восстановление ненасыщенного субстрата, и, таким образом, вода не является донором водорода в условиях реакции.

Нами установлено, что при использовании в воде таких органических доноров водорода, как этанол и изопропиловый спирт под действием УФ облучения, непредельные органические соединения не восстанавливаются как в приведенных условиях, так и при нагревании каталитической системы.

### Экспериментальная часть

а) В кварцевую пробирку помещали 0,05 г катализатора, муравьиную кислоту (формиат натрия) и непредельный субстрат в молярном соотношении 1 : 100 : 20 и 5 мл дистиллированной воды.

б) В кварцевую пробирку загружали 0,05 г катализатора, муравьиную кислоту, формиат натрия и непредельный субстрат в молярном соотношении 1 : 50 : 50 : 20 и 5 мл дистиллированной воды. Процесс осуществлялся при 25—30°. Облучение проводилось нефилтрованным светом лампы ПРК-4. По окончании реакции смесь анализировали методом газожидкостной хроматографии с использованием внутреннего стандарта.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Чухаджян, Н. А. Балюшина, В. П. Куколев, Арм. хим. ж., 35, 445 (1982).
2. В. П. Куколев, Н. А. Балюшина, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 35, 688 (1982).
3. A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, Nouveau J. Chemie, 2 (№ 2), 13: (1578).

## СИНТЕЗ 2,3-ДИБРОМПРОПИЛОВЫХ ЭФИРОВ

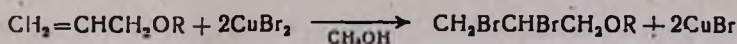
А. Е. КАЛАЙДЖЯН, С. Г. АКОПЯН, С. В. АРАКЕЛОВА и К. А. КУРГИНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 28 I 1982

2,3-Дибромпропиловые эфиры применяются для получения бромаллиловых [1] и пропаргиловых [2] эфиров. Известны способы получения указанных эфиров действием брома на эфиры глицерина в присутствии красного фосфора [3] или бромированием аллиловых эфиров в среде диэтилового эфира [4, 5].

Нами разработан удобный способ получения 2,3-дибромпропиловых эфиров бромированием аллиловых эфиров бромной медью в среде метанола:



Эфиры получают с 80—90% выходом с высокой чистотой. Выделившаяся в процессе бромистая медь после регенерации может быть снова использована.

Попытки получить этим путем дихлорпропиловые эфиры не увенчались успехом.

## Экспериментальная часть

*Общая методика получения 2,3-дибромпропиловых эфиров.* К смеси 60 г (0,27 моля) бромной меди, 50 мл метанола при 65° добавляют 0,1 моля аллилового эфира и перемешивают 2 ч. После охлаждения к реакционной смеси добавляют 200 мл эфира, фильтруют, фильтрат промывают 10% водным раствором хлористого аммония и сушат над  $\text{CaCl}_2$ . Перегонкой получают 2,3-дибромпропиловые эфиры (табл.).

Таблица  
Физические константы и выходы 2,3-дибромпропиловых эфиров

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Лит-ра
$\text{CH}_3$	90	72—76/10	1,5040	1,7999	3
$\text{C}_2\text{H}_5$	89	77—79/10	1,4900	1,6890	4
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	83	76—78/5	1,4870	1,6100	4
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$	82	72—76/5	1,4861	1,6091	4
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	85	82—84/5	1,4860	1,5238	4
$\text{C}_6\text{H}_{11}$	85	125—127/5	1,5175	1,5100	
$\text{C}_8\text{H}_9$	88	141—144/3	1,5760	1,8240	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	82	142—145/2	1,5572	1,5722	3
$\text{BrCH}_2\text{CHBrCH}_2$	84	157—162/1	1,5630	2,1396	3



1. К. А. Кургиян, А. Е. Калайджян, Н. М. Ростомян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 34, 422 (1981).
2. J. Marszak, M. Diament, J. P. Guermont, Mem. services chem. étai, 35, 67 (1950).
3. В. М. Введенский, Укр. хим. ж., 25, 203 (1959).
4. В. М. Федосеев, Е. Ф. Симонов, А. Б. Силаев, ЖОХ, 32, 3083 (1962).
5. В. М. Федосеев, А. В. Силима, А. Б. Силаев, ЖОХ, 32, 3432 (1962).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 415 (1983 г.)

# ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.772+547.78+547.79

## КАТАЛИЗИРУЕМАЯ АЦЕТАТОМ РТУТИ РЕАКЦИЯ ВИНИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ АЗОЛАМИ

Ацетат ртути в присутствии сильных кислот катализирует реакцию винилового обмена между сложным виниловым эфиром (винилацетат), а трифторацетат ртути—между простым виниловым эфиром (винилбутиловый эфир) и N-H гетероциклическими соединениями [1—4].

Нами найдено, что ацетат ртути является хорошим катализатором реакции винилбутилового эфира (ВБЭ) с некоторыми азотсодержащими азолами, причем возможность протекания и направление реакции сильно зависят от основности азолов.

Так, при взаимодействии ВБЭ с 3(5)-метилпиразолом (рКа 3,55) и 3,5-диметилпиразолом (рКа 4,38) реакция направляется в сторону образования соответствующих виниловых производных (винилового обмена), в то время как с менее основными—пиразолом (рКа 2,53) и 1,2,4-триазолом (рКа 2,30)—реакция практически не протекает.

Увеличение кислых свойств азолов, как в случае тетразола, приводит к образованию продукта присоединения.

Попытка осуществления реакции ВБЭ с имидазолом (рКа 6,95) была безуспешной, вероятно, из-за связывания последним катализатора и выпадения комплексной соли в осадок.

**1-Винил-3(5)-метилпиразол.** Смесь 8,2 г (0,1 моля) 3(5)-метилпиразола, 50 г (0,5 моля) ВБЭ, 3,18 г (0,01 моля) ацетата ртути и 0,01 г гидрохинона перемешивают при 50° 24 ч. Прибавляют 7 г ацетата натрия и перемешивание продолжают еще 1 ч при 20°. Выпавший осадок отфильтровывают и после удаления избытка ВБЭ остаток перегоняют в вакууме. Получено 8,1 г (75%) смеси изомерных 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метилпиразолов (соотношение 76:24 по ГЖХ) с т. кип. 52—55°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5150,  $d_4^{20}$  0,9835 [5].

Аналогично получены 1-винил-3,5-диметилпиразол, выход 95%, т. кип. 73—74°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5170 [6], и смесь изомерных 1-( $\alpha$ -бутоксип-этил)- и 2-( $\alpha$ -бутоксип-этил)тетразолов (соотношение 30:70), выход 70%, т. кип. 63—66°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4433 [7].

1. К. А. Кургиян, А. Е. Калайджян, Н. М. Ростомян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 34, 422 (1981).
2. J. Marszak, M. Diament, J. P. Guermont, Mem. services chem. étai, 35, 67 (1950).
3. В. М. Введенский, Укр. хим. ж., 25, 203 (1959).
4. В. М. Федосеев, Е. Ф. Симонов, А. Б. Силаев, ЖОХ, 32, 3083 (1962).
5. В. М. Федосеев, А. В. Силима, А. Б. Силаев, ЖОХ, 32, 3432 (1962).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 415 (1983 г.)

# ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.772+547.78+547.79

## КАТАЛИЗИРУЕМАЯ АЦЕТАТОМ РТУТИ РЕАКЦИЯ ВИНИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ АЗОЛАМИ

Ацетат ртути в присутствии сильных кислот катализирует реакцию винилового обмена между сложным виниловым эфиром (винилацетат), а трифторацетат ртути—между простым виниловым эфиром (винилбутиловый эфир) и N-H гетероциклическими соединениями [1—4].

Нами найдено, что ацетат ртути является хорошим катализатором реакции винилбутилового эфира (ВБЭ) с некоторыми азотсодержащими азолами, причем возможность протекания и направление реакции сильно зависят от основности азолов.

Так, при взаимодействии ВБЭ с 3(5)-метилпиразолом (рКа 3,55) и 3,5-диметилпиразолом (рКа 4,38) реакция направляется в сторону образования соответствующих виниловых производных (винилового обмена), в то время как с менее основными—пиразолом (рКа 2,53) и 1,2,4-триазолом (рКа 2,30)—реакция практически не протекает.

Увеличение кислых свойств азолов, как в случае тетразола, приводит к образованию продукта присоединения.

Попытка осуществления реакции ВБЭ с имидазолом (рКа 6,95) была безуспешной, вероятно, из-за связывания последним катализатора и выпадения комплексной соли в осадок.

**1-Винил-3(5)-метилпиразол.** Смесь 8,2 г (0,1 моля) 3(5)-метилпиразола, 50 г (0,5 моля) ВБЭ, 3,18 г (0,01 моля) ацетата ртути и 0,01 г гидрохинона перемешивают при 50° 24 ч. Прибавляют 7 г ацетата натрия и перемешивание продолжают еще 1 ч при 20°. Выпавший осадок отфильтровывают и после удаления избытка ВБЭ остаток перегоняют в вакууме. Получено 8,1 г (75%) смеси изомерных 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метилпиразолов (соотношение 76:24 по ГЖХ) с т. кип. 52—55°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5150,  $d_4^{20}$  0,9835 [5].

Аналогично получены 1-винил-3,5-диметилпиразол, выход 95%, т. кип. 73—74°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5170 [6], и смесь изомерных 1-( $\alpha$ -бутоксип-этил)- и 2-( $\alpha$ -бутоксип-этил)тетразолов (соотношение 30:70), выход 70%, т. кип. 63—66°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4433 [7].



## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. И. Грандберг, Г. И. Шарова, ХГС, 1968, 1097.
2. Н. Норфф, М. Липпау, Масгот. Шет., 66, 157 (1963).
3. С. Р. Бузилова, В. М. Шульгина, Г. В. Саковня, Л. И. Верещагин, ХГС, 1981 1279.
4. Б. Д. Филимонов, Е. Е. Сироткина, Ц. А. Цехановская, ЖОрХ, 15, 174 (1979).
5. Э. Г. Дарбинян, Г. А. Элиазян, Т. Г. Абрамян, Р. Я. Муший, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 27, 790 (1974).
6. Англ. пат. № 887365 (1962); РЖХ, 4Т 231 (1963).
7. М. М. Белоусов, Г. А. Гареев, Л. И. Кириллова, Л. И. Верещагин, ЖОрХ, 16, 2622 (1980).

О. С. АТТАРЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН,  
Г. В. АСРАТЯН, Э. Г. ДАРБИНЯН

Институт органической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 II 1982