

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. ԻճԵԻԿՅԱՆ (ԳԻԻ. ԽՃԲ-ՂԲԻ տեղակալ), Լ. Ա. Հա-  
կոբյան, Հ. Ա. Մաանիշյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,  
Ս. Գ. Մաքոյան (ԳԻԻ. ԽՃԲ-ՂԲԻ տեղակալ), Ա. Բ. Նալբանդյան (ԳԻԻ-  
ԽՃԲ-ՂԲԻ), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,  
Ս. Ա. ՏԵՐ-ԴԱՆԵԼՅԱՆ (ՂԿՄ. ԲԱՐՄՈՆԳԱՐ)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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



Многоуважаемый НИКОЛАЙ СЕРГЕЕВИЧ!

Президиум и Отделение химических наук АН Армянской ССР, редакция «Армянского химического журнала» и вся химическая общественность республики поздравляет Вас с 60-летием со дня рождения.

Огромный вклад внесен Вами в развитие как химической кинетики, так и химии и технологии высокомолекулярных соединений. Ваши фундаментальные исследования в полимерной химии привели к обнаружению нового типа передачи цепи, признанному в качестве открытия. С Вашим именем связано развитие высокопрочных и высокомолекулярных композитов, высоконаполненных композиционных материалов—норпластов в нашей стране. Созданные Вами принципы новой технологии измельчения полимерных материалов сулят огромную пользу народному хозяйству.

Вы удивительно умело сочетаете научную и организационную деятельность с благородным трудом воспитания многочисленных научных кадров, в том числе для Армении. Исследования созданной Вами школы химиков и Ваши лично получили мировое признание, свидетельством чего является избрание Вас почетным членом Нью-Йоркской Академии.

От всей души желаем Вам, крупному ученому, лауреату Ленинской премии, доброго здоровья и новых творческих свершений.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7 : 518.5

К МЕХАНИЗМУ РАЗВЕТВЛЕНИЯ ЦЕПЕЙ В ЦЕПНЫХ  
РАЗВЕТВЛЕННЫХ РЕАКЦИЯХ

А. А. ГРИГОРЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 VI 1983

Методом математического моделирования с помощью ЭВМ проанализирована кинетическая модель цепной разветвленной реакции, включающая два различных разветвления. Исследовалось влияние параметров модели на поведение кинетических кривых выгорания. Результаты анализа показывают, что модель с «двойным разветвлением» может объяснить экспериментально наблюдаемые в цепных разветвленных процессах аномально высокие (более 50%) выгорания реагентов при достижении максимальной скорости, а также переход реакции от режима медленного протекания к режиму с резким нарастанием скорости.

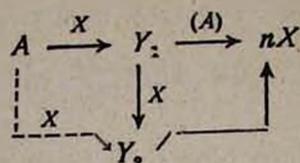
Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 16.

Обычно вырожденное разветвление в цепных разветвленных процессах [1] связывают с одним конкретным промежуточным продуктом. Однако часто окисление сопровождается образованием большого многообразия промежуточных продуктов, и тем большим, чем сложнее исходный углеводород [2].

В настоящей работе проведен кинетический анализ схемы цепной разветвленной реакции, в которой разветвляющийся промежуточный продукт взаимодействует с радикалами, приводя к образованию другого активного молекулярного продукта или свободного радикала, способного начать новое разветвление. Такое разветвление, назовем его условно «двойным разветвлением», очевидно, должно приводить к усилению эффекта размножения активных центров, а следовательно, и к более резкому возрастанию скорости на определенных стадиях процесса. Следует отметить, что возможен и другой вариант «двойного разветвления», когда исходные реагенты с самого начала приводят к параллельному образованию двух промежуточных продуктов. Поскольку образование и расходование участвующих в актах разветвления частиц связано с общим ходом цепного процесса, то следует ожидать взаимовлияния стадий разветвления.

Поставленная задача решалась методом математического моделирования на ЭВМ «БЭСМ-6». Использовались с некоторыми изменениями, касающимися ввода и обработки данных, программа [3], предназначенная для решения задач химической кинетики, основанная на методе, предложенном Павловым и Повзнером [4] для интегрирования «жестких» систем дифференциальных уравнений.

Ниже в упрощенном виде приводится модель, включающая «двойное разветвление»:



где  $A$  — исходные реагенты,  $Y_1$  и  $Y_2$  — первый и второй разветвляющиеся продукты,  $X$  — радикалы,  $n \geq 2$ .

В зависимости от типа реакции продолжения цепи  $Y_1$  — альдегид либо перекись,  $Y_2$  — надкислота либо радикал.

Гипотетическая схема реакции, отражающая данную модель (на примере окисления углеводородов), приведена в табл. 1. С целью упрощения анализа в схему включены реакции, обеспечивающие основные каналы развития цепного процесса. Развитие и обрыв цепей представлены линейными реакциями свободных радикалов.

Таблица 1

№	Реакции	$A$	$E$
1	$RH + O_2 \longrightarrow \dot{R} + HO_2$	$6 \cdot 10^{12}$	210*
2	$R + O_2 \xrightleftharpoons[6]{a} RO_2$	$6 \cdot 10^{10}$	0
3	$RO_2 \longrightarrow R'CHO + \dot{O}H$	$10^{13}$	151
4	$\dot{O}H + RH \longrightarrow \dot{R} + H_2O$	$10^{12}$	21
5	$R'CHO + O_2 \longrightarrow R'CO + HO_2$	$6 \cdot 10^{12}$	163*
6	$R'CO + O_2 \xrightleftharpoons[6]{a} R'CO_2$	$6 \cdot 10^{10}$	0
7	$R'CO_2 + RH \longrightarrow R'CO_2H + \dot{R}$	$10^{11}$	33,5
8	$R'CO_2H \longrightarrow R'CO_2 + \dot{O}H$	$10^{13}$	151*
9	$R'CO_2 + RH \longrightarrow R'CO_2H + \dot{R}$	$6 \cdot 10^{12}$	42
10	$HO_2 + RH \longrightarrow \dot{R} + H_2O_2$	$10^{11}$	71
11	$R'CO_2 + R'CHO \longrightarrow R'CO_2H + R'CO$	$10^{11}$	33,5
12	$R'CO_2 + R'CHO \longrightarrow R'CO + R'CO_2H$	$6 \cdot 10^{12}$	42
13	$\dot{O}H + R'CHO \longrightarrow R'CO + H_2O$	$6 \cdot 10^{12}$	23
14	$HO_2 \longrightarrow$ обрыв	$K_{14} = 4,3 \cdot 10^{-2}$	
15	$R'CO_2 \longrightarrow$ обрыв	$K_{15} = 6,4 \cdot 10^{-2^*}$	
16	$\dot{O}H \longrightarrow$ обрыв	$K_{16} = 1,8 \cdot 10^{-1}$	
17	$RO_2 \longrightarrow$ обрыв	$K_{17} = 1,8 \cdot 10^{-2^*}$	
18	$R'CHO \longrightarrow$ нецепной расход	$K_{18} = 4,6 \cdot 10^{-3^*}$	
19	$R'CO_2H \longrightarrow$ нецепной расход	$K_{19} = 5,3 \cdot 10^{-2^*}$	

$A$  — предэкспонент константы скорости,  $c^{-1}$  для моно- и  $cm^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot c^{-1}$  для бимолекулярных реакций.  $E$  — энергия активации,  $кДж/моль$ .

Константы скорости, отмеченные знаком (\*), варьировались.

Согласно приведенной в табл. 1 схеме, участвующий в реакции (5) первого разветвления альдегид  $R'\dot{C}HO$  образуется в линейной реакции (3) продолжения цепи, хотя цепь может развиваться и по другому химическому механизму, включая другие линейные или квадратичные реакции, рассматриваемые в литературе. Реакции (11), (12), (13) цепного расхождения первого разветвляющего продукта являются основным источником образования радикалов  $R'\dot{C}O$ , приводящих к образованию продукта  $R'CO_2H$ , который обеспечит второе разветвление по реакции (8).

Цель работы ограничивается установлением роли двух разветвлений, их взаимовлияния и вклада каждого в отдельности. Поэтому для реакций продолжения цепей выбрано минимальное число стадий. Естественно, не рассмотрены все возможные реакции продолжения цепи одного и того же радикала или всех радикалов. Тем более, не ставилась задача полного количественного описания экспериментально наблюдаемых закономерностей. Поэтому, в частности, не рассматриваются другие реакции перекисного радикала  $RO_2$  с углеводородом и альдегидом. Рассмотрены соответствующие реакции более активных перекисных радикалов  $R'CO_2$ , способных легче отрывать атом  $H$  [5]. Реакции продолжения цепи с участием малоактивных при данных условиях радикалов  $HO_2$  не играют решающей роли.

Анализ проведен следующим образом. На основе литературных данных взят исходный набор констант скоростей отдельных элементарных стадий (табл. 1). Изучалась кинетика выгорания углеводорода при различных соотношениях скоростей реакций разветвления, что достигалось путем изменения констант скорости соответствующих элементарных стадий. Получены также решения при различных значениях константы скорости гибели I-го и II-го разветвляющих продуктов  $K_{18}$  и  $K_{19}$ , а также  $K_1$ ,  $K_{15}$ ,  $K_{17}$  и др.

Для реакции (1) использовалась константа скорости, соответствующая как помогенному зарождению с нормальным предэкспонентом и энергией активации, равной эндотермике реакции (приблизительно  $210 \text{ кДж/моль}$ ) [6], так и гетерогенному зарождению, идущему со значительно большими скоростями и меньшей энергией активации, примерно  $155 \div 168 \text{ кДж/моль}$  [7]. Константы скорости обратных реакций (26) и (66) рассчитаны по значениям констант равновесия и прямой реакции согласно [8].  $K_3$  взята по [9, 10],  $K_{10}$ ,  $K_4$  и  $K_{13}$  соответствуют справочным данным [11]. Для реакции разветвления (5) по тем же соображениям, что и для реакции (1), рассматривались значения как констант скорости помогенного зарождения с энергией активации  $E_5 = 172 \text{ кДж/моль}$  [6], так и гетерогенного [12]. Значение константы скорости реакции разветвления (8) также варьировалось (в пересчете на энергию активации  $E_8 = 151 \div 184 \text{ кДж/моль}$  [13, 14]), охватывая значение, равное энергии диссоциации  $O-O$  связи в перекисных соединениях [15].  $K_7$ ,  $K_9$ ,  $K_{11}$ ,  $K_{12}$  оценены на основе термодинамических данных [6, 15] по уравнению Семёнова—Поляни [1]. Значения констант скорости реакций обрыва цепи со-

ответствуют оценкам [1] для кинетической области.  $K_{13}$  и  $K_{19}$ , приведенные в табл. 1, эффективные и также варьировались.

Рассматривалась изотермическая реакция при начальных условиях:  $T=600$  К,  $[RH]_0=[O_2]_0=3,9 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>.

### Результаты анализа

Для выяснения влияния второго разветвления на кинетику процесса варьировалась константа скорости реакции (8) при постоянной константе скорости реакции (5) первого разветвления. На рис. 1 приводятся кинетические кривые расхода углеводорода при  $K_5=80,6$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>,  $K_{18}=4,6 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup> и различных значениях  $K_8$ . В условиях, когда второе разветвление не работает ( $K_8=0$ ), процесс протекает автокаталитически с достижением максимальной скорости  $W_{max}$  при 28% выгорания углеводорода (кр. 1). Реакция второго разветвления (8) приводит к возрастанию максимальной скорости, увеличению выгорания и сокращению времени достижения максимальной скорости. Если в отсутствие второго разветвления (кр. 1) и при относительно слабом его вкладе (кр. 2) кинетические кривые достаточно плавные, то с усилением его вклада наблюдается нарушение плавного хода процесса (кр. 3 и 4). Остановка процесса в этих условиях связана с тем, что к моменту достижения  $W_{max}$  наблюдается практически полное выгорание исходного реагента (в данном случае  $O_2$ ). Влияние второго разветвления иллюстрирует также рис. 2, на котором приводятся проценты выгорания  $\eta_m$  на максимальной скорости (кр. 2) в случае двух разветвлений ( $K_5=80,6$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>). Полученные результаты показывают также, что от режима протекания реакции с достижением максимальной скорости при малых  $\eta_m$  реакция может переходить в режим, когда  $W_{max}$  наступает при  $\eta_m > 50\%$ .

В условиях, когда второе разветвление не работает ( $K_8=0$ ), увеличение  $K_5$ , естественно, тоже может привести к сокращению времени  $\tau_m$  достижения  $W_{max}$  и к увеличению выгорания. Однако, в согласии с [16], в данном случае  $\eta_m$  не превышает 50% (кр. 1).

Взаимное влияние двух разветвлений наглядно иллюстрируется данными, представленными на рис. 3, где приводится кинетика скоростей реакций разветвления (5) и (8) для двух случаев, когда: работает только первое разветвление (кр. 1) и работают оба разветвления (кр. 2 и 3). Данные рис. 3 соответствуют кинетическим кривым выгорания 1 и 2 на рис. 1.

Как видно из рис. 3 (кр. 1), в отсутствие второго разветвления скорость реакции (5), нарастая, плавно переходит через максимум и далее медленно падает. В случае двух разветвлений достигаются большие значения скорости первого разветвления (кр. 2), т. е. второе разветвление в конечном счете способствует более эффективному протеканию первого разветвления. Это в свою очередь приводит к усилению второго разветвления (кр. 3).

Таким образом, когда одно первое разветвление не приводит к достаточно эффективному развитию процесса, участие второго разветвле-

ния усиливает первое, и процесс переходит в более быстрый режим протекания.

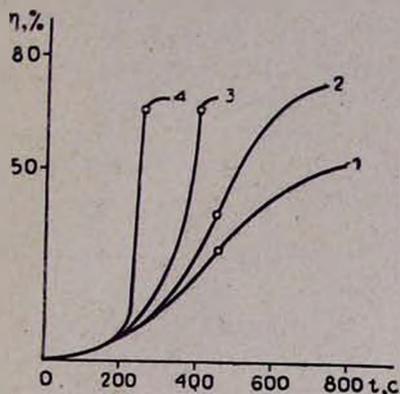


Рис. 1. Кинетические кривые расхода углеводорода при значении константы скорости первого разветвления  $K_3 = 80,6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и различных значениях константы скорости второго разветвления: 1 —  $K_8 = 0$ , 2 —  $K_8 = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ , 3 —  $K_8 = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ , 4 —  $K_8 = 0,9 \text{ с}^{-1}$ . Знаком  $\circ$  обозначен момент достижения максимальной скорости.

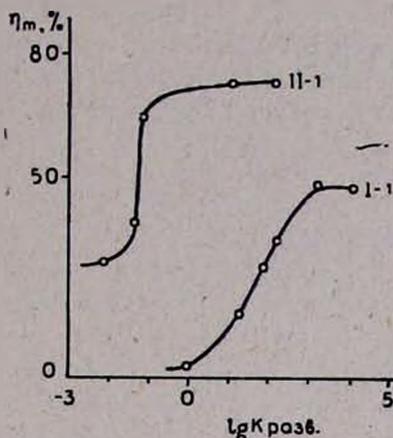


Рис. 2. Зависимость выгорания углеводорода при максимуме скорости: от константы скорости второго разветвления (II — 1) при  $K_3 = 80,6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , от константы скорости первого разветвления (I — 1) при  $K_8 = 0$ .

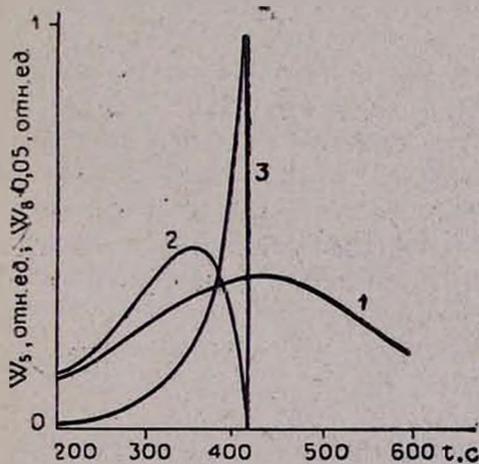


Рис. 3. Зависимость скоростей реакций разветвлений от времени: 1 — скорость реакции первого разветвления при отсутствии второго ( $K_8 = 0$ ), 2 — скорость реакции первого разветвления при совместном действии первого и второго разветвлений, 3 — скорость реакции второго разветвления для того же случая. Данные приведены для значений констант скоростей:  $K_3 = 80,6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $K_8 = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

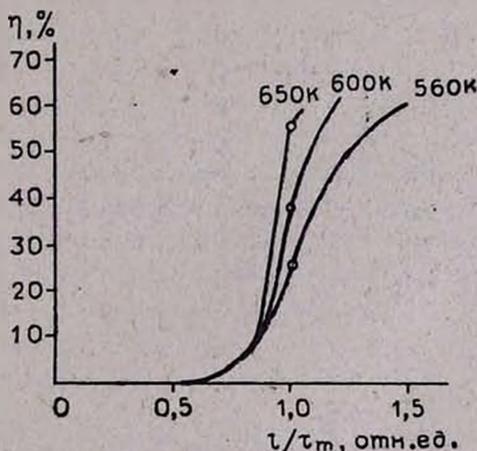


Рис. 4. Кинетические кривые выгорания углеводорода при различных температурах. Значения констант скоростей соответствуют приведенным в табл. 3 и 1.

Интересную особенность модели с «двойным разветвлением» иллюстрирует табл. 2: если при определенных условиях ни одна из реакций разветвления (5) или (8) в отдельности не может обеспечить сколь угодно значительных выгораний, то их взаимовлияние приводит к существенным выгораниям (более 60%). Меньшие значения  $\tau_m$  и большие значения  $W_{max}$  получаются при больших значениях  $K_1$ ,  $K_5$ ,  $K_8$  (рис. 1).

Таблица 2

$K_5, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$K_8, \text{с}^{-1}$	$W_{max}, \text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$	$\tau_m, \text{с}$	$\eta, \%$
$5,43 \cdot 10^{-1}$	0	$6 \cdot 10^{-10}$	$10^4$	30,4
0	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$10^6$	2
$5,43 \cdot 10^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$10^4$	61

Данные получены при:  $K_{15} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $K_{17} = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $K_{18} = 0$ .

Влияние начальных условий иллюстрируют табл. 3 и рис. 4, на котором приводятся кинетические кривые выгорания углеводорода при различных температурах. Как и при вариации константами скорости реакций разветвления (ср. с рис. 1), наблюдается изменение характера кинетических кривых, причем с увеличением температуры сокращается  $\tau_m$ , увеличивается выгорание и изменяются соотношения концентраций разветвляющих продуктов и ведущих активных центров.

Таблица 3

$T, \text{K}$	$\tau_m, \text{с}$	$W_{max}, \text{част/см}^3 \cdot \text{с}$	$[R'CHO], \text{част/см}^3$	$[R'CO_2H], \text{част/см}^3$	$[RO_2], \text{част/см}^3$	$[R'CO_2], \text{част/см}^3$
560	$2,65 \cdot 10^5$	$1,22 \cdot 10^{13}$	$4,02 \cdot 10^{17}$	$2,43 \cdot 10^{13}$	$1,14 \cdot 10^{14}$	$2,63 \cdot 10^{10}$
600	$1,03 \cdot 10^4$	$4,34 \cdot 10^{14}$	$4,31 \cdot 10^{17}$	$5,79 \cdot 10^{17}$	$4,8 \cdot 10^{14}$	$7,96 \cdot 10^{11}$
650	$6,55 \cdot 10^2$	$2,07 \cdot 10^{16}$	$4,53 \cdot 10^{17}$	$2,01 \cdot 10^{15}$	$2,27 \cdot 10^{15}$	$4,22 \cdot 10^{13}$

Данные получены при:  $E_5 = 151,2 \text{ кДж/моль}$ ,  $E_8 = 184,8 \text{ кДж/моль}$ ,  $K_{15} = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $K_{18} = 0$ ,  $K_{19} = 5,3 \text{ с}^{-1}$ .

Совокупность полученных данных показывает, что модель с «двойным разветвлением» может объяснить наблюдаемые в цепных разветвленных процессах и, в частности, при окислении углеводородов, случаи достижения максимальной скорости как при выгораниях, не превышающих 50%, так и более 50%, а также переход реакции от плавного протекания к резкому.

Выражаем благодарность Б. В. Павлову и А. В. Крестинину за предоставление программы и помощь при ее освоении, а также В. И. Веденеву, С. С. Поляк и А. А. Левицкому за обсуждение результатов.

ՀԴՔԱՅԱԿԱՆ ՃՅՈՒՂԱՎՈՐՎԱԾ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ՀԴՔԱՆԵՐԻ  
ՃՅՈՒՂԱՎՈՐՄԱՆ ՄԵԿԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Մաթեմատիկական մոդելավորման մեթոդով, օգտագործելով էշՄ, անալիզի է ենթարկվել ճյուղավորված շղթայական ռեակցիաների կինետիկական մոդելը, որում ճյուղավորող միջանկյալ նյութը ռադիկալի հետ միաժամանակ կարող է ծախսվել շղթայական ճանապարհով՝ առաջ բերելով մեկ այլ ակտիվ մոլեկուլյար նյութ կամ աղատ ռադիկալ, որոնք ի վիճակի են սկսելու նոր ճյուղավորում՝ առաջինի հետ միաժամանակ: Ուսումնասիրվել է մոդելի պարամետրերի ազդեցությունը ծախսի կինետիկական կորերի վարքի վրա: Ցույց է տրվել, որ «կրկնակի» ճյուղավորման նման մոդելը կարող է բացատրել շղթայական ռեակցիաներում, մասնավորապես ածխաջրածինների օքսիդացման պրոցեսում, փորձնականորեն դիտվող ռեագենտների ինչպես փոքր (մինչև 50%), այնպես էլ մեծ (50%-ից բարձր) ծախսերը մաքսիմալ արագություններին հասնելու ժամանակ, ինչպես նաև ռեակցիայի անցումը դանդաղ ընթացող ռեժիմից արագության կտրուկ անման ռեժիմի:

ON THE MECHANISM OF CHAIN BRANCHING IN THE  
CHAIN BRANCHED PROCESSES

A. A. GRIGORYAN and A. A. MANTASHYAN

By the method of mathematical modelling the kinetic model of chain branched reaction has been analyzed, where the branched intermediate product may be consumed by a chain way producing another active molecule of radical, being able in their turn, to start a new branching, simultaneously.

The influence of the model parameters upon the behaviour of the consumption kinetic curves has been studied.

It has been shown that such a "Double Branching" model can account for the experimentally observed consumption of reagents in the chain branched process of less than 50% and more than 50% upon reaching a maximum reaction rate, as well as upon changing the reaction regime from a slowly proceeding to one with the a sharp rise in rate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.
2. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1960.
3. А. В. Крестинин, Канд. дисс., ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1978.
4. Б. В. Павлов, А. Я. Повзнер, Ж., выч. мат. и мат. физ., 13, 1956 (1973).
5. G. E. Zaikov, J. A. Hovard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 47, 3017 (1969).
6. S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, Willey, New York, 1968.
7. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1976.
8. S. W. Benson, J. Amer. Chem. Soc., 87, 972 (1965).
9. Л. А. Хачатрян, Канд. дисс., ИХФ АН Арм.ССР, Ереван, 1978.

10. М. А. Тейтельбойм, Л. Б. Романович, В. И. Веденев, Второе всесоюзн. совещ. по газовой кинетике, Тезисы докладов, Ереван, 1978, стр. 48.
11. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1970.
12. R. R. Baldwin, R. W. Walker, D. H. Langford, Trans. Faraday Soc., 65, 792 (1959).
13. P. C. P. Sibbon, Progress In Reaction Kinetics, 5, 29 (1970).
14. А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 21, 108 (1980).
15. J. A. Kerr, Chem. Rev., 66, 465 (1966).
16. Н. С. Ениколомян, ЖФХ, 30 769 (1956).

Армянский химический журнал, т. 37, № 3, стр. 144—150 (1984 г.)

УДК 539.26+547.624.26+541.69

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОБРОМИДА $\beta$ -ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛОВОГО ЭФИРА БЕНЗИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Э. Р. АРАКЕЛОВА, А. С. ВАГАНСАРЯН и Р. С. МАНУКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 15 XII 1982

Структура  $C_{20}H_{24}O_2NHBr$  — аналога лекарственного препарата амизил [1] — определена из трехмерных рядов Паттерсона и уточнена рядами Фурье и методом наименьших квадратов в изотропном приближении до  $R = 0,15$ . Кристаллы принадлежат триклинной сингонии, пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $a = 8,71$  (2),  $b = 16,32$  (4),  $c = 7,32$  (2) Å,  $\alpha = 95,7^\circ$  (3),  $\beta = 95,2^\circ$  (2),  $\gamma = 87,5^\circ$  (2),  $Z = 2$ .

Атом азота имеет координацию тетраэдра и связан с Br водородной связью N—H...Br длиной 3,31 Å. В кристалле также присутствует водородная связь O<sub>2</sub>—H...Br длиной 3,27 Å.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 13.

Гидрохлорид  $\beta$ -диэтиламиноэтилового эфира бензиловой кислоты — амизил и его гидробромидный аналог относятся к классу синтетических холинолитических препаратов, построенных по типу ацетилхолина, обладающих мускариновой холинолитической активностью.

Проведено полное рентгеноструктурное исследование гидробромиды  $\beta$ -диэтиламиноэтилового эфира бензиловой кислоты в плане изучения строения и сопоставления фармакологических свойств амизила, атропина [2] и других холинолитических соединений, а также для выявления минимальных пределов конформационного варьирования взаимного расположения анионных и эстерофильных участков холинорецепторов.

### Экспериментальная часть и расшифровка структуры

Монокристаллы получены из смеси бензола и этилового спирта и представляют собой пластинки, удлиненные вдоль оси  $c$  и принадлежащие триклинной сингонии. Кристаллографические данные, полученные методом качания и фотографирования обратной решетки, таковы:

$$\begin{array}{ll}
 a = 8,71 \pm 0,02 \text{ \AA} & V = 1030,9 \text{ \AA}^3 \\
 b = 16,32 \pm 0,04 \text{ \AA} & Z = 2 \\
 c = 7,32 \pm 0,02 \text{ \AA} & d_{\text{выч}} = 1,323 \text{ г/см}^3 \\
 \alpha = 95^\circ 42' \pm 20' & M = 403,35 \\
 \beta = 95^\circ 12' \pm 15' & \text{Пр. гр. } P\bar{1} \\
 \gamma = 87^\circ 30' \pm 15' &
 \end{array}$$

Получены развертки слоевых hKO-hK6 (рентгенгонометр Вейс-сенберга, Си-излучение), на которых зарегистрировано 1793 независимых отражений. Интенсивности рефлексов разверток приведены к одной шкале с помощью слоевых OKI и 1KI. Оценка интенсивностей отражений проведена визуально, учитывались только факторы LP. Ряд Паттерсона дал координаты атома Вг, с помощью которых из первого же ряда электронной плотности были получены координаты всех остальных неводородных атомов. Уточнение структуры проведено методом наименьших квадратов в изотропном приближении всех неводородных атомов. Расшифровка и уточнение структуры проведено по программам «Рентген-70» [3]. Окончательный R-фактор 0,15 ( $B_{\text{обм}} = 3,6 \text{ \AA}$ ).

Координаты атомов и тепловые факторы приведены в табл. 1. Координаты атомов Вг определены с точностью  $\pm 0,004$ , атомов кислорода  $\pm 0,018$ , азота  $\pm 0,025$ , атомов углерода  $\pm 0,003 \text{ \AA}$ . Точность определения длин связей  $0,03-0,04 \text{ \AA}$ , точность валентных углов  $\pm 2-3^\circ$ .

### Описание структуры

Стереохимия катиона показана на рис. 1, в проекции 001 длины связей и величины валентных углов даны в табл. 2. Уравнения плоскостей, вычисленные методом наименьших квадратов, даны в табл. 3.

Упаковка иллюстрирована на рис. 2.

В соединении длины связей в бензольных кольцах от  $1,38$  до  $1,42$  и  $1,37-1,45 \text{ \AA}$ , в среднем  $1,41 \text{ \AA}$ , согласуются со стандартной длиной  $1,394 \text{ \AA}$  [4]. Средние длины связей C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)  $1,52 \text{ \AA}$  также согласуются со средним значением  $1,519 \text{ \AA}$ . Длины связей C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) (алифатических) —  $1,56 \text{ \AA}$ , а также длины связей C(1)-O(3)  $1,42 \text{ \AA}$ , C(14)-O(1)  $1,25 \text{ \AA}$ , C(14)-O(2)  $1,38 \text{ \AA}$  и C(15)-O(2)  $1,45 \text{ \AA}$  близки к стандартным значениям [4]. Средний угол в бензольных кольцах  $120^\circ$ , при алифатических углеродах  $112^\circ$ , а также средний угол CNC  $112^\circ$  близки к стандартным значениям. Среднее значение углов вокруг атома C(1) тетраэдрическое  $110^\circ$ . Однако угол C(14)C(1)C(8) значительно отличается от тетраэдрического, что можно приписать внутримолекулярному контакту O(1)...C(13). Отличие углов C(1)C(8)C(13) и C(1)C(2)C(7) от тригонального значения — результат внутримолекулярного взаимодействия кислорода гидроксила с атомами C(7) и C(13) бензольных колец O(3)...C(7) =  $2,89 \text{ \AA}$  и O(3)...C(13) =  $2,73 \text{ \AA}$ .

Уравнения плоскостей, вычисленные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 3. Бензольные кольца плоские. Максималь-

Координаты и тепловые параметры атомов

Атом	x	y	z	$B_{\text{изд}} \cdot \text{Å}^2$
Br	0,2584	0,0569	0,2740	3,0
O <sub>1</sub>	-0,1334	0,2822	0,5191	5,4
O <sub>2</sub>	0,0314	0,1816	0,5245	3,9
O <sub>3</sub>	0,0368	0,2134	0,1561	3,4
C (1)	0,0359	0,2833	0,2805	3,4
C (2)	0,1996	0,3164	0,3091	2,3
C (3)	0,2267	0,3622	0,4756	5,2
C (4)	0,3868	0,3852	0,5320	4,0
C (5)	0,4925	0,3832	0,4092	4,8
C (6)	0,4705	0,3393	0,2432	5,0
C (7)	0,3197	0,3036	0,1882	4,4
C (8)	-0,0709	0,3457	0,1552	2,7
C (9)	-0,0888	0,4277	0,2283	5,2
C (10)	-0,1865	0,4864	0,1308	5,6
C (11)	-0,2477	0,4654	-0,0452	1,2
C (12)	-0,2273	0,3854	-0,1220	4,6
C (13)	-0,1401	0,3284	-0,0176	4,9
C (14)	-0,0194	0,2530	0,4411	4,3
C (15)	0,0168	0,1602	0,7128	5,6
C (16)	0,1012	0,0781	0,7545	4,9
C (17)	0,3458	0,1561	0,7853	4,3
C (18)	0,5028	0,1647	0,6906	7,1
C (19)	0,3520	0,0051	0,8144	4,6
C (20)	0,2848	-0,0780	0,7314	5,0
N	0,2665	0,0811	0,7262	2,8

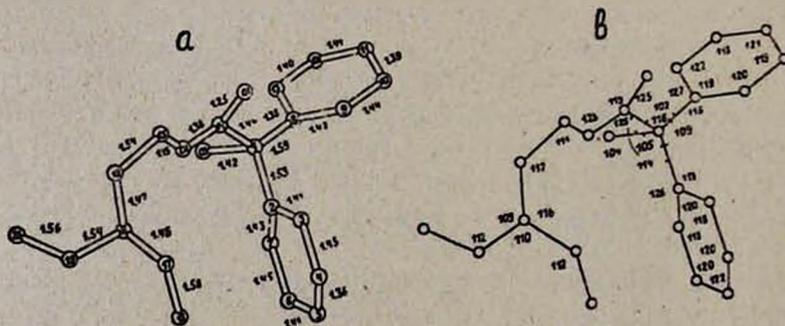


Рис. 1. Геометрия катиона: длины связей (а), валентные углы (б).

ное отклонение атомов от плоскости составляет 0,07 Å. Ацетокси группа C (1)C (14)O (1)O (2) планарна с максимальным отклонением атомов от плоскости 0,05 Å. Линия, проведенная через атомы Br и азота, перпендикулярна плоскости C (16)C (17)C (19). Атом азота отклоняется от этой плоскости на 0,42 Å, по ту же сторону находится

Таблица 2

Длины связей  $d$  (Å) и валентные углы  $\varphi$  (град.)

Связь	$d$	Угол	$\varphi$
C (1)—C (2)	1,53	C (2)—C (3)—C (4)	118
C (1)—C (8)	1,59	C (3)—C (4)—C (5)	120
C (1)—C (14)	1,44	C (4)—C (5)—C (6)	122
C (1)—O (3)	1,42	C (5)—C (6)—C (7)	120
C (2)—C (3)	1,41	C (6)—C (7)—C (2)	118
C (3)—C (4)	1,45	C (7)—C (2)—C (3)	120
C (4)—C (5)	1,36	C (8)—C (9)—C (10)	120
C (5)—C (6)	1,41	C (9)—C (19)—C (11)	119
C (6)—C (7)	1,45	C (10)—C (11)—C (12)	121
C (7)—C (2)	1,43	C (11)—C (12)—C (13)	118
C (8)—C (9)	1,42	C (12)—C (13)—C (8)	122
C (9)—C (10)	1,44	C (13)—C (8)—C (9)	119
C (10)—C (11)	1,39	C (2)—C (1)—C (8)	109
C (11)—C (12)	1,41	C (2)—C (1)—C (14)	114
C (12)—C (13)	1,40	C (14)—C (1)—C (8)	116
C (13)—C (8)	1,38	O (3)—C (1)—C (2)	105
C (14)—O (1)	1,25	O (3)—C (1)—C (14)	104
C (14)—O (2)	1,38	O (3)—C (1)—C (8)	102
O (2)—C (15)	1,45	O (1)—C (14)—C (1)	125
C (15)—C (16)	1,54	C (1)—C (8)—C (9)	116
C (16)—N	1,47	C (1)—C (8)—C (13)	127
N—C (17)	1,46	C (1)—C (2)—C (3)	118
N—C (19)	1,54	C (1)—C (2)—C (7)	126
C (17)—C (18)	1,58	C (1)—C (14)—O (2)	125
C (19)—C (20)	1,56	O (1)—C (14)—O (2)	119
		C (14)—O (2)—C (15)	128
		O (2)—C (15)—C (16)	111
		C (15)—C (16)—N	112
		C (16)—N—C (17)	116
		C (16)—N—C (19)	109
		C (17)—N—C (19)	110
		N—C (17)—C (18)	112
		N—C (19)—C (20)	112

атом Вг 3,71 Å. Расстояние N ... Вг = 3,31 Å свидетельствует о наличии водородной связи N—H ... Вг. Кроме того, в кристалле присутствует водородная связь типа O (3)—H ... Вг длиной 3,27 Å [5]. Двугранный угол между бензольными кольцами C (2)—C (7) (I) и C (8)—C (13) (II) составляет 77°. Бензольные кольца (I) и (II) наклонены к ацетокси группе C (1)C (14)O (1)O (2) под углом 54 и 67°. Геометрия ацетилхолиновой системы гидробромидного аналога амизила подобна пентенату [6], однако отличается от конформации гидробромидов хинуклидин-3-ил-бензилата [7] и хинуклидин-3-ил-тиенилгликолята [8], а

также гидробромидных аналогов атропина [9] и скополамина [10]. В гидробромидном аналоге амизила конформация относительно связей С(14)—О(2) и О(2)—С(15) антипланарна [торсионные углы С(1)С(14)О(2)С(15),  $160^\circ$  и С(14)О(2)С(15)С(16),  $175^\circ$ ]. Геометрия относительно связи С(1)—С(14) такова, что гидроксильный кислород синклинален эфирному кислороду и антиклинален карбонильному кислороду [торсионные углы О(3)С(1)С(14)О(2),  $49^\circ$  и О(3)С(1)С(14)О(1),  $120^\circ$ ].

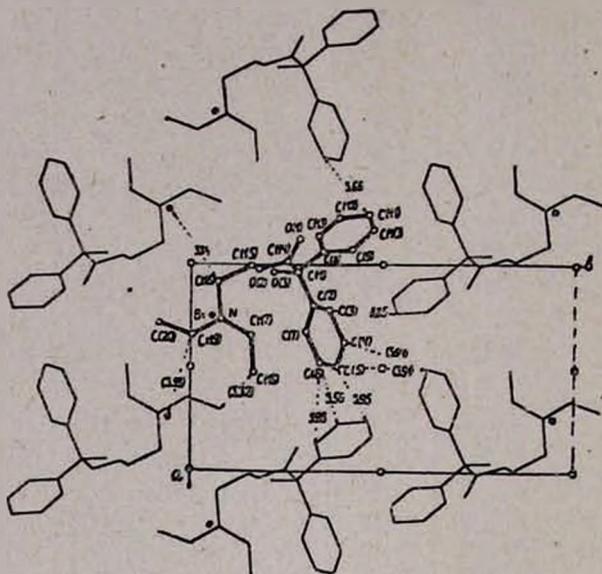


Рис. 2. Проекция структуры на грань *ab*.

Различие в конформации гидробромидного аналога амизила и вышеперечисленных соединений заключается в геометрии относительно связей О(1)—С(15) и С(1)—С(14).

В гидробромидных аналогах хинуклидин-3-илбензилата, хинуклидин-3-ил-2-тиенилгликолята, атропина, скополамина торсионный угол  $\text{OCCN}$  синклинален, а гидроксильный кислород синклинален карбонильному кислороду и антипланарен эфирному кислороду.

Конформация гидробромидного аналога амизила такова, что атомы  $\text{N}^+$ , О(1), О(2), О(3), а также бензольные кольца С(2)—С(7) и С(8)—С(13) находятся по одну сторону от плоскости метиленовых групп, окружающих азот, и должны обеспечить наилучшие условия контакта с мускариновыми холинорецепторами [11]. Однако расстояния в катионе  $\text{N} \dots \text{O}(1)$  4,92,  $\text{N} \dots \text{O}(2)$  2,94,  $\text{N} \dots \text{O}(3)$  5,03 Å короче соответствующих расстояний в активных антагонистах ацетилхолина—гидробромиде атропина (5,30, 3,74 и 7,94 Å [9]), гидробромиде скополамина (5,41, 3,88 и 8,04 Å [11]), а также в ацетилхолине ( $\text{CH}_3$ , О(СО), О(эф.), 5,9 и 4,5 Å [12] и мускарине ( $\text{CH}_3$ , О(СО), О(эф.) 5,93 и 3,93 и 3,93 Å [13]).

Меньшая холинолитическая активность амизила по сравнению с атропином, хинулидин-3-ил-бензилатом [13] объясняется нами несо-

размерностью взаимного расположения атомов  $H(N^+)$ ,  $O(CO)$ ,  $O(\text{эф.})$  [ $H(N^+) \dots O(1)$  4,98 и  $H(N^+) \dots O(2)$  2,86 Å] по сравнению с таковыми в молекуле ацетилхолина и мускарина [ $CH_3$ ,  $O(CO)$ ,  $O(\text{эф.})$ ] и указывает на минимальные пределы конформационного варьирования взаимного расположения анионных и эстерофильных участков мускариновых холинорецепторов.

Таблица 3

а) Уравнения плоских фрагментов молекулы и отклонения атомов от плоскостей, (Å)

Плоскость (I): C(2) — C(7)

$$0,2518x - 0,8668y + 0,4304z + 3,1863 = 0$$

C(2) 0,01; C(3) -0,05; C(4) 0,07; C(5) -0,05; C(6) -0,01; C(7) -0,03; C(1) 0,09

Плоскость (II): C(8) — C(13)

$$-0,8348x - 0,2533y + 0,4888z + 0,4974 = 0$$

C(8) -0,01; C(9) -0,02; C(10) 0,07; P(11) 0,01; C(12) -0,03; C(13) -0,02

Плоскость (III): C(1) C(14) O(1) O(2)

$$-0,6096x - 0,5807y - 0,5395z + 3,9194 = 0$$

C(1) 0,01; C(14) -0,05; O(1) 0,02; O(2) 0,02

Плоскость (IV): C(16) C(17) C(19)

$$0,0575x - 0,1163y - 0,9915z + 5,4786 = 0$$

C(16) 0,00; C(17) 0,00; C(19) 0,00; C(18) 0,87; C(20) 0,63; Br 3,71; N 0,42;

O(1) 1,40; O(2) 1,51; O(3) 4,13

в) Углы между плоскостями, (Å): I/II 77, I/III 54, II/III 67, I/IV 108, II/IV 98, III/IV 55

**ԲԵՆԶՈԱԿԱՆ ԹԹՎԻ Բ-ԴԻԵԹԻԼԱՄԻՆՈԷԹԻԼ ԷՍԹԵՐԻ ՀԻԴՐՈԲՐՈՄԻԴԻ ՌԵՆՏԳԵՆՈԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՑԻՆ ԱՆԱԼԻԶԸ**

Է. Ռ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ, Ա. Ս. ՎԱՀԱՆՍԱՐԻԱՆ Լ Ռ. Ս. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

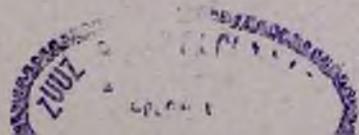
Իրականացվել է բենզոական թթվի β-դիէթիլամինոէթիլ էսթերի հիդրոբրոմիդի ամիդիլ դեղանյութին համանուն ռենտգենոկառուցվածքային հետազոտությունը: Միացության բյուրեղական ցանցը արիկլինիկ է, տարածական խումբը PT է: Կառուցվածքը որոշված է Պատերսոնի և Ֆուրյեի եռաչափ շարքերից և ճշտված է ամենափոքր քառակուսիների մեթոդով իզոտրոպ մոտավորությամբ մինչև  $R=0,15$ :

Ֆիզիոլոգիական ակտիվության բնույթը բացատրվում է համեմատելով ատրոպինի և այլ խոլինոլիտիկ միացությունների հետ:

**ROENTGENOSTRUCTURAL ANALYSIS OF β-DIETHYLAMINOETHYL BENZOATE HYDROBROMIDE**

E. R. ARAKELOVA, A. C. VAGANSARIAN and R. S. MANOUKIAN

Investigation of the crystal structure of β-diethylaminoethyl benzoate hydrobromide has been realized by the methods of Patterson and



Fourier. The crystal lattice has been found to be triclinic with a  $P\bar{1}$  space group and two molecules in the unit cell. The structure has been verified by the least square method to an isotropic approximation up to  $R = 0,15$ . The nature of the pharmacological activity was explained, by comparing it with atropine and other cholinolytic compounds.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Д. Машковский, К. А. Зайцева, Фармакол. и токсикол., 30, 36 (1967).
2. H. R. Ing, In the Alkaloids, New York, Academic Press, 1955.
3. Б. Л. Гарнопольский, В. И. Андрианов, З. Ш. Сафина, «РЕНТГЕН-70», Автоматизированная система программ для рентгеноструктурного анализа, Черноголовка, ИХФ АН СССР, 1972.
4. L. Pauling, Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, 3d. Edition, 1960.
5. A. Bondi, J. Phys. Chem., 68, 441 (1964).
6. J. Guy, T. A. Hamor, J. C. S. Perkin II, 1126 (1974).
7. A. Meyerhöffer, D. Carlström, Acta Cryst., B25, 1119 (1969).
8. A. Meyerhöffer, Acta Cryst., B26, 341 (1970).
9. P. J. Pauling, T. J. Pether, Nature, 228, 673 (1970).
10. P. J. Pauling, T. J. Pether, Chem. Commun., 1001 (1969).
11. Р. Л. Авоян, Э. Р. Аракелова, Биол. ж. Армении, 27, 19 (1974).
12. J. R. Herdktlotz, R. L. Sass, Biochem. Biophys. Res. Commun., 40, 585 (1970).
13. F. Jellinek, Acta Cryst., 10, 227 (1957).

Армянский химический журнал, т. 37, № 3, стр. 150—153 (1984 г)

УДК 541.57+547.772

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛОВ

Н. Ш. МАИЛЯН, А. С. ЗЮБИН, К. В. БОЖЕНКО и Г. А. ПАНОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 VI 1982

Методом PRDDO в валентном приближении рассчитана электронная структура пиразола и его четырех метилзамещенных. Показано, что картина изменения электронной заселенности атомов углерода пиразольного кольца при введении метильного заместителя качественно совпадает с таковой, полученной на основе расчетов методом CNDO/2.

Табл. 2, библиограф. ссылки 6.

Важное прикладное значение пиразола и его замещенных обусловило большой интерес к теоретическим расчетам их электронной структуры. Ряд работ [1—3] выполнен, в частности, методом ППДП/2. Нам представлялось интересным выяснить, правомерны ли оценки сравнительной реакционной способности атомов углерода в различных положениях пиразольного кольца, сделанные на основе расчетов методом ППДП/2 в рамках метода ЧСДДП в валентном приближении.

С этой целью нами были предприняты расчеты электронной структуры пиразола и его метилпроизводных. Расчеты проводились в приближении ЧСДДП, которое, как показано в [4], с хорошей точностью воспроизводит результаты расчетов по методу Хартри-Фока-Рутана. С целью повышения экономичности расчетов использовалось валентное приближение в рамках схемы Хузинаги-Бонифациса [5], позволяющее с хорошей точностью воспроизводить результаты расчетов с учетом как валентных, так и оставшихся электронов.

В данной работе использовался базис Роса и Зигбана [6] в одноэкспонентной контрактации. Контрактация проводилась по *ab initio* расчетам в двухэкспонентном базисе простейших гидридов типа  $AХ_K$ . Такой прием позволяет лучше передать изменения формы АО при образовании связей, чем использование базиса, сконтрактированного по расчетам свободных атомов.

Для построения базиса атомов С и N были выполнены *ab initio* расчеты молекул  $CH_4$  и  $NH_3$  в двухэкспонентном базисе Роса и Зигбана [6], а затем полученные таким образом наборы коэффициентов использовались для проведения контрактации. Коэффициенты разложения вместе с экспонентами базисных элементарных АО приведены в табл. 1.

Таблица 1

Базис Роса—Зигбана в одноэкспонентной контрактации и параметры псевдопотенциала для атомов Н, С и N

АО	Н		С		N	
	c	ξ	c	ξ	c	ξ
1s	0,10270	4,530	0,00481	1412,29	0,00448	2038,41
	0,55433	0,6812	0,03722	206,885	0,03457	301,689
	0,48404	0,1514	0,17222	45,8498	0,16420	66,4630
			0,45870	12,3887	0,45371	17,8081
			0,45570	3,72337	0,46837	5,30482
2s			0,0848	3,72337	0,11094	5,30482
			0,4781	0,524194	0,61870	0,764993
			0,1504	0,163484	0,6050	0,334424
2p			0,075980	4,18286	0,13022	5,95461
			0,315730	0,851563	0,51651	1,23292
			0,31390	0,199209	0,64080	0,286752
B			-11,97		-16,80	
A			0,300	0,050	0,240	0,040
α			21,0	3,0	31,0	3,8

Параметры псевдопотенциала A и α, слабо зависящие от базиса, были взяты из [5], а параметры B, более чувствительные к базису, были определены нами так, чтобы энергии атомных уровней, полученные в расчетах с псевдопотенциалом и явным учетом оставшихся электронов, совпадали. Параметры псевдопотенциала также приведены в табл. 1.

Геометрические параметры пиразола и его метилзамещенных брались такими, как в [3].

В табл. 2 приведены малликеновские заселенности атомов пиразола и его метилзамещенных, полученные методами ЧСДДП и ППДП/2. Как видно из приведенных данных, распределение электронной плотности по атомам углерода гетероцикла в обоих методах качественно совпадает, а по атомам азота обращается: в ЧСДДП расчете электронная плотность больше на пиррольном атоме, тогда как в ППДП/2 расчете — на пиридиновом атоме.

Таблица 2

Малликеновские заселенности атомов пиразольного кольца

Соединение	1	2	3	4	5
Пиразол	5,304	5,271	3,851	4,057	3,827
	5,006	5,151	3,925	4,081	3,929
1-Метил	5,286	5,278	3,852	4,056	3,824
	4,968	5,161	3,928	4,081	3,940
3-Метил	5,305	5,285	3,828	4,056	3,824
	5,009	5,171	3,888	4,097	3,924
4-Метил	5,301	5,270	3,851	4,003	3,826
	5,007	5,145	3,942	4,035	3,950
5-Метил	5,316	5,285	3,844	4,076	3,847
	5,022	5,157	3,923	4,102	3,893

Примечание; в первой строке приведены данные, полученные методом ЧСДДП, во второй — методом ППДП/2.

Введение метильного заместителя в различные положения пиразольного кольца в обоих методах расчета приводит лишь к незначительным изменениям в распределении электронной плотности по атомам кольца. В расчете методом ППДП/2 понижение электронной плотности на атомах кольца при метилзамещении согласуется с большей электроотрицательностью атома углерода по сравнению с таковой у атома водорода. В расчете же методом ЧСДДП у 5-метилпиразола электронная плотность на атоме С (5) не понижается, а повышается.

В расчете методом ППДП/2 в соседних с замещенным атомом положениях наблюдается повышение электронной плотности на 0,01—0,02 e, что согласуется с донорной гиперконъюгационной способностью метильных групп. Данные же, полученные методом ЧСДДП относительно изменений электронной плотности на соседних с замещенным атомах, неоднородны.

Таковы результаты сопоставления двух методов расчета электронной структуры метилзамещенных пиразолов. Исходя из этих данных мы считаем, что, несмотря на расхождение в деталях, картина распределения электронной плотности, полученная методом ЧСДДП, не противоречит нашим оценкам сравнительной реакционной способности атомов углерода в различных положениях пиразольного кольца, на основе данных расчета методом ППДП/2.

ՄԵԹԻԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ  
ՏԵՍԱԿԱՆ ՀԱՇՎԱՐԿՆԵՐ

Ն. Շ. ՅԱՅԻՅԱՆ, Ա. Ս. ԶՅՈՒԲԻՆ, Կ. Վ. ԲՈԺԵՆԿՈ Լ. Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

PRDDO մեթոդով վալենտական մոտավորությամբ հաշվարկված է պիրազոլի և նրա չորս մեթիլ տեղակալվածների էլեկտրոնային կառուցվածքը: Ցույց է տրված, որ պիրազոլային օղակի ածխածնային ատոմների էլեկտրոնային խտության փոփոխության պատկերը որակապես համընկնումը CNDO/2 մեթոդով հաշվարկված արդյունքների հետ:

THEORETICAL COMPUTATIONS OF THE ELECTRONIC  
STRUCTURE OF METHYL SUBSTITUTED PYRAZOLES

N. Sh. MAILIAN, A. S. ZYUBIN, K. V. BOZHENKO and G. A. PANOSSIAN

The electronic structure of pyrazole and four methylsubstituted pyrazoles has been computed by the method of PRDDO to a valence approximation. It has been shown that the picture of the change in the electron density at the carbon atoms of the pyrazole ring on introducing methylsubstituents is in a qualitative agreement with that obtained on the bases of computations by the CNDO/2 method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. E. Burton, I. L. Flisar, J. Chem. Soc. „B“, 1692 (1970).
2. П. В. Счастлив, М. С. Шварцберг, И. Я. Бернштейн, ХГС, 6, 821 (1975).
3. Н. Ш. Маилян, Г. А. Паносян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 34, 991 (1981).
4. А. С. Зюбин, О. П. Чаркин, ЖСХ, 21, № 3, 3 (1980), 21, № 4, 3 (1980).
5. V. Bonifacic, S. Huzinaga, J. Chem. Phys., 60, 2779 (1974).
6. B. Roos. P. Siegbahn, Teor. Chim. Acta, 17, 209 (1970).

Армянский химический журнал, т. 37, № 3, стр. 153—175 (1984 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.772

3 (5)-МЕТИЛПИРАЗОЛ

Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XI 1983

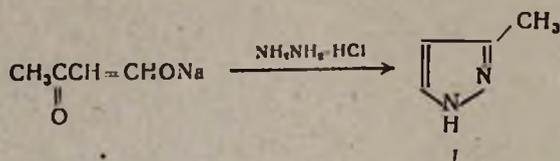
Повышенный интерес к пиразолам вызван все увеличивающимся применением их производных в медицине и технике. Особенно интенсивно развивается химия простейшего—3(5)-метилпиразола, что обусловлено недавно найденным доступным и экономически целесообразным методом его получения, основанным на реакции отхода производства—диацетилену с гидразинном [1].

О получении, строении и свойствах пиразолов имеются обширные публикации и патентный материал, которые частично собраны и систематизированы в обзоре Грандбарга [2] и в монографии [3].

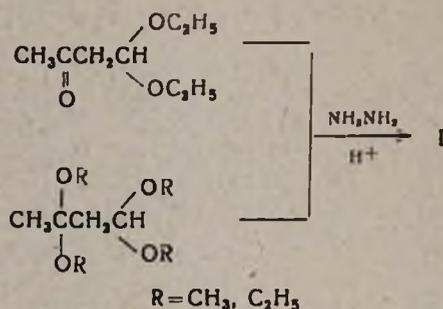
В настоящем обзоре впервые сделана попытка обобщить и систематизировать многочисленные методы синтеза, рассмотреть реакционную способность и физико-химические свойства 3(5)-метилпиразола—одного из перспективных полупродуктов органической химии.

### 1. Методы синтеза 3(5)-метилпиразола

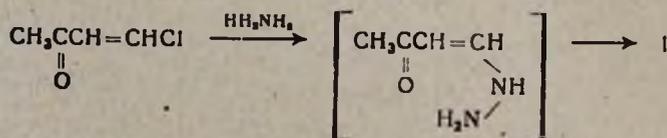
Впервые 3(5)-метилпиразол был получен в 1894 г. Кнорром [4] конденсацией натрияцетоксиального альдегида (формилацетон) с гидрхлоридом или сульфатом гидразина.



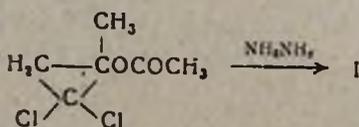
В дальнейшем метод был многократно усовершенствован введением в реакцию более стабильных форм ацетоуксусного альдегида, например, его диэтилацетала и 1,1,3,3-тетраалкоксипропана [5—7].



Позже Неомеянов и Кочетков [8] в числе многих других реакций алкыл-β-хлорвинилкетанов с нуклеофилами осуществили взаимодействие метил-β-хлорвинилкетона с гидразином, приведшее к 3(5)-метилпиразолу с выходом 60%. Было показано, что реакция протекает через промежуточно образующийся гидразинвинилкетон [9].

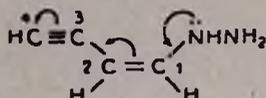


Паргам и Дулей [10] наблюдали почти количественный выход (92%) 3(5)-метилпиразола при взаимодействии гидразина с 2,2-дихлор-1-метил-1-циклопропилацетатом.





лу «транс-присоединения» (аналогично присоединению этилендиамина [23]) с образованием промежуточных ениновых гидразинов *цис*-конфигурации.

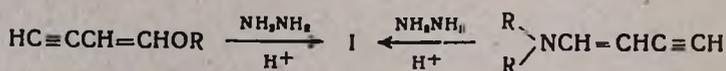


Именно такая конфигурация молекулы наиболее благоприятна для внутримолекулярного замыкания пятичленного цикла. Внутримолекулярная циклизация интермедиата по тройной связи может происходить с нуклеофильной атакой по атому С-3 или С-4. Направление смещения электронной плотности, обусловленное  $p, \pi$ -сопряжением электронной пары азота с винилацетиленовой системой, указывает на то, что предпочтительнее внутримолекулярная атака второго нуклеофильного центра по атому С-3, что в конечном итоге приводит к 3(5)-метилпиразолу. Такое направление электронных смещений в молекулах этинилвиниламинов было подтверждено спектроскопическими исследованиями и изучением их дипольных моментов [24].

Благодаря легкости и количественному протеканию реакции метод был рекомендован для комплексной очистки пиролизного ацетиленового диацетиленового.

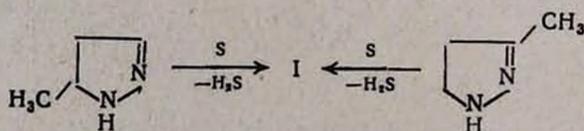
В дальнейшем сразу две группы исследователей [25, 26] также сообщили о получении 3(5)-метилпиразола реакцией гидразина с диацетиленом.

Этинилвиниловые соединения типа  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHX}$ , являющиеся продуктами присоединения нуклеофилов (спирты, амины) к диацетилену и обладающие высокой реакционной способностью, легко превращаются в 3(5)-метилпиразол. Так, алкокоибутенины гладко взаимодействуют с гидразином в водно-кислой среде, образуя 3(5)-метилпиразол [27, 28]. Аналогичным образом протекает гетероциклизация диалкиламинобутенинов [29].

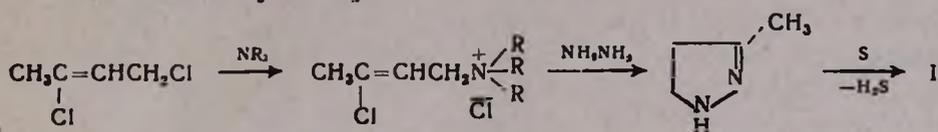


Кроме уже описанных методов синтеза, основанных на реакциях гетероциклизации, известны и другие менее общие реакции, приводящие к получению 3(5)-метилпиразола.

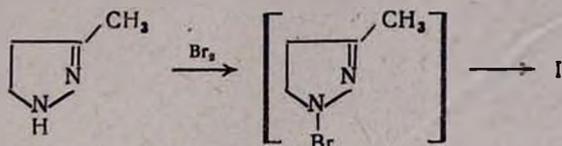
Грандберг [2] показал, что сера и селен при 150—200° легко дегидрируют пиразолины в пиразольные системы. Так, при взаимодействии эквимольных количеств серы и 3- и 5-метилпиразолинов с хорошим выходом был получен 3(5)-метилпиразол [30].



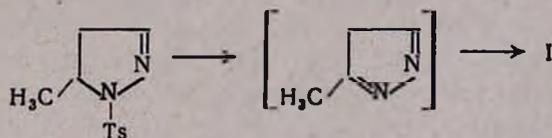
В дальнейшем, основываясь на этом методе и обнаруженной новой реакции четвертичных аммониевых солей с гидразином, авторами обзора был предложен удачный препаративный метод получения 3(5)-метилпиразола на базе технически доступного 1,3-дихлор-2-бутена по следующей общей схеме [31—34]:



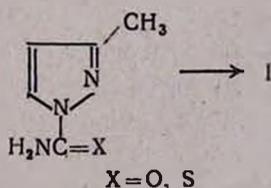
Элгуеро [35] получил 3(5)-метилпиразол бромированием 3-метилпиразолина бромом в хлороформе, причем интермедиат—1-бром-3-метилпиразолин весьма нестабилен и легко теряет бромистый водород.



Бартлетом и др. [36] разработан метод получения 3(5)-метилпиразола направлением 1-тозил-5-метилпиразолина в присутствии гликолята натрия. Реакция протекает с отщеплением тозилльной группы (выход 75%).

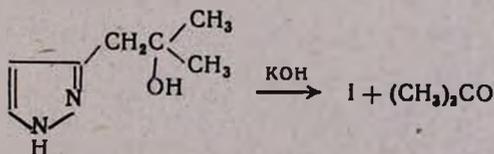


1-Карбамил- и 1-тиокарбамил-3-метилпиразолы при термической обработке (185—190°) легко теряют соответственно циановую и тиоциановую кислоты с образованием 3(5)-метилпиразола [37].



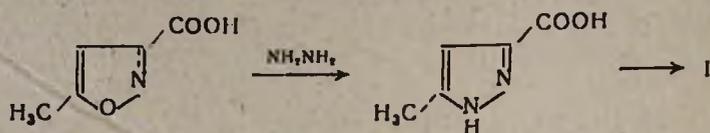
Аналогичным образом термически легко снимается также 1-метилкарбамильная группа в виде метилизоцианата.

При нагревании 3(5)-(β-окси-β-метилпропил)пиразола с каталитическим количеством щелочи до 250° происходит отщепление ацетона и образование 3(5)-метилпиразола с удовлетворительным выходом (67%) [18].



В одной из работ [38] изучено гомолитическое алкилирование пиразола метильным радикалом (генерируемого из уксусной кислоты), приводящее с весьма низким выходом (2,5%) к 3(5)-метилпиразолу.

Известны также реакции превращения других гетероциклов в 3(5)-метилпиразол, которые также представляют лишь теоретический интерес. В литературе описаны случаи перехода к 3(5)-метилпиразолу из гетероциклических систем—изоксазола и пириимидина. При взаимодействии 5-метил-3-изоксазолкарбоновой кислоты с водным гидразином образуется 5-метил-3-пиразолкарбоновая кислота, которая декарбонированием переводится в 3(5)-метилпиразол [39].



Сужение гетероциклической системы 4-метилпириимидина в 3(5)-метилпиразол показано в работах [40, 41].

## 2. Строение и физические свойства 3(5)-метилпиразола

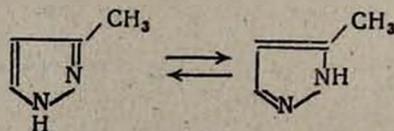
3(5)-Метилпиразол—жидкость светло-желтого цвета с т. кип. 200—202°/680 мм, 58°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4935,  $d_4^{20}$  1,0206.

Сравнительно высокая температура кипения 3(5)-метилпиразола является следствием сильной ассоциации его молекул, которая была доказана криоскопическими определениями [42], измерениями дипольных моментов [43], методами ИК [44] и УФ [45] спектроскопии.

Очевидно, межмолекулярное взаимодействие обусловлено водородными связями с образованием как линейных структур, так и циклических димеров [42]. При измерении плотности и вязкости жидких бинарных систем, образованных 3(5)-метилпиразолом, 1,3-диметил- и 1,5-диметилпиразолами во всем интервале концентраций в диапазоне температур 20—80°, обнаружены взаимодействия за счет водородных связей [46—48].

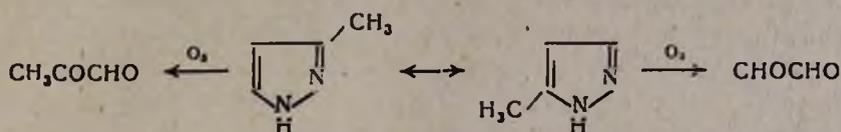
3(5)-Метилпиразол имеет амфотерный характер с преобладанием основных свойств. Так, с сильными кислотами он образует легко гидролизующиеся соли и в то же время способен образовать соли с натрием и серебром [49, 50]. Найдено, что  $pK_a$  для 3(5)-метилпиразола составляет 3,55 [51—53], причем эта величина больше, чем у незамещенного пиразола ( $pK_a = 2,53$ ).

Амфотерность 3(5)-метилпиразола, а также возможность ассоциации были использованы для объяснения таутомерных превращений. Индивидуальные таутомеры, соответствующие 3- или 5-метилпиразолам, никогда не были выделены. Такой вид таутомерии, вызванный осцилляцией протона между двумя атомами азота, Хантер [54] назвал «мезоводородной таутомерией» и отметил тщетность попыток их изоляции.



В настоящее время [55] принято считать, что таутомерия 3(5)-метилпиразола определяется образованием равнозначных катионов и анионов из обоих возможных таутомеров путем присоединения или отщепления протона.

Попытка выделения таутомеров ковенным путем сделана в работе [56], где исследовано озонирование 3(5)-метилпиразола. Продуктами реакции являются  $\text{CH}_3\text{COSHNO}$  и  $\text{COSHNO}$ , первый из которых может образоваться из 3-метил-, а второй—из 5-метилпиразола.



На основании того, что в продуктах озонлиза имеет место преимущественное наличие метилглиоксаля, авторы считают, что 3(5)-метилпиразол существует в основном в форме 3-метилпиразола.

Однако, как указывает Грандберг [2], необходимо в данном случае учитывать фактор возможности смещения равновесия в сторону 3-изомерной формы под влиянием озона.

Теоретические расчеты распределения электроннои плотности для атомов углерода и азотов ядра, порядков связей, энергии локализации для 3(5)-метилпиразола приведены в работах [52, 57—60]. Расчеты методом CNDO/2 [52, 60] показывают, что атомы N(1) в 3- и 5-метилпиразолах имеют небольшой отрицательный заряд, атомы N(2)—максимальный отрицательный, атомы C(3) и C(5)—положительный, а атомы C(4)—отрицательный заряды, т. е. центрами, подверженными электрофильной атаке, являются положения 2 и 4 ядра, что хорошо согласуется с экспериментом.

Определены энергии ионизации, относительные стабильности для 3- и 5-метилпиразолов и вычислен дипольный момент ( $\mu = 1,44\text{Д}$ ) 3(5)-метилпиразола [52, 53].

ИК спектры 3(5)-метилпиразола в газовой и жидкой фазах с интерпретацией всех полос поглощения можно найти в работах [61—63], а данные Раман и УФ спектров—в статьях [61, 64].

Исследованы также спектры ЯМР  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  [65, 66] и  $^{13}\text{C}$  [67] и показано, что ЯМР на азоте является эффективным средством определения структуры азоловых систем. На основании данных неразвязанного спектра и селективного двойного резонанса проведено отнесение сигналов неэквивалентных N(1) и N(2) в 3(5)-метилпиразоле и его сопряженной кислоте [68], показано, что из двух таутомеров устойчивее N(1)—H таутомер, т. е. 3-метилпиразол.

Исследован масс-спектр 3(5)-метилпиразола [69, 70]. Предложен механизм фрагментации под влиянием электронного удара.

### 3. Реакции 3(5)-метилпиразола

3.1. Реакции, протекающие по атомам азота. Благодаря таутомерному равновесию 3- и 5-метилпиразолов все реакции, протекающие по

азоту, неизбежно приводят к образованию 1,3- и 1,5-изомерных пиразолов.

Алкилгалогениды как слабые электрофилы атакуют исключительно атом азота в 3(5)-метилпиразоле. В нейтральной среде выходы продуктов алкилирования невысокие, особенно в случае низших алкилов [71]. Еще легче протекает алкилирование аниона 3(5)-метилпиразола (натриевая соль), что связано с увеличением нуклеофильности атомов азота [72].

Авторами обзора разработан удобный препаративный метод алкилирования 3(5)-метилпиразола в условиях межфазного катализа, с использованием в качестве катализатора фазового переноса четвертичной аммониевой соли—катамина АБ [73]. В качестве катализатора можно использовать и тетрабутиламмонийбромид (ТБАБ) [74].

В недавно опубликованных работах [44, 73] приведены количественные данные о соотношении 1-алкил-3-метил- и 1-алкил-5-метилпиразолов (табл. 1), из которых явствует, что во всех случаях в продуктах реакции преобладает 1,3-изомер.

Таблица 1

Соотношение 1-*R*-3- и 1-*R*-5-метилпиразолов (I, II)  
в продуктах алкилирования

R	Соотношение изомеров I, II	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Литера- тура
CH <sub>3</sub>	60:40	1,4727	0,9673	[73]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	63:37	1,4701	0,9445	[73]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	58:42	—	—	[44]
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	64:36	—	—	[44]
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	62:38	—	—	[44]
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	63:37	—	—	[44]
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	63:37	1,4677	0,9062	[73]
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	66:34	—	—	[44]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	72:28	1,5520	1,0613	[73]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	58:42	—	—	[44]
CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	65:35	1,4696	0,9024	[73]
CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	65:35	1,4683	0,8854	[73]
CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	70:30	1,4860	0,9514	[73]
CH <sub>2</sub> CH=CClCH <sub>3</sub>	64:36	1,5085	1,0981	[73]
CH=CCl <sub>2</sub>	87:13	1,5350	1,2686	—
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	70:30	1,5030	1,1198	—
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	60:40	1,5050	1,0760	—
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	70:30	1,5065	1,0319	—

Строение изомеров было доказано как химическим путем [72, 75], так и методами ИК [76] и ПМР спектроскопии [71, 77—81].

Анализ литературного материала позволил выявить ряд закономерностей в физико-химических свойствах обоих изомеров. Следует считать установленным, что 1,3-изомеры более вязкокипящие, чем 1,5-изомеры.

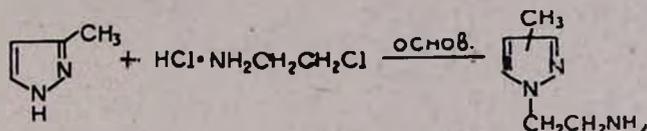
Кроме того, пикраты 1,3-изомеров более низкоплавки. В табл. 2 суммированы некоторые физико-химические свойства 1-замещенных-3(5)-метилпиразолов.

Таблица 2

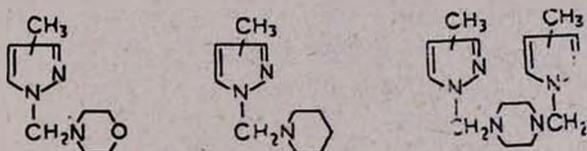
Физико-химические свойства изомерных пиразолов

Пиразол	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Пикрат, т. пл., °С	Литература
1,3-Диметил-	139/680	1,4740	0,9483	135—136	[76, 21]
1,5-Диметил-	150/680	1,4800	0,9737	171	[76, 21]
1-Этил-3-метил-	150/680	1,4700	0,9311	114	[21]
1-Этил-5-метил-	165/680	1,4780	0,9532	152	[21]
1-Винил-3-метил-	155/680	1,5150	0,9688	—	[82]
1-Винил-5-метил-	159/680	1,5200	0,9900	—	[82]
1-Алил-3-метил-	171/680	—	—	77—78	
1-Алил-5-метил-	181/680	—	—	113	
1-(β-Хлорэтил)-3-метил-	92/11	1,4980	1,100	—	
1-(β-Хлорэтил)-5-метил-	98/11	1,5030	1,1094	—	

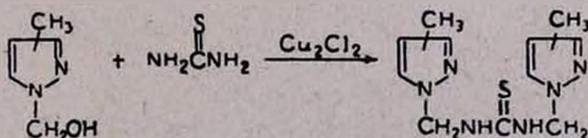
Алкилирование 3(5)-метилпиразола гидрохлоридом β-хлорэтиламина приводит к 1-(β-аминоэтил)-3(5)-метилпиразолу (изомерный состав не приводится) [83].



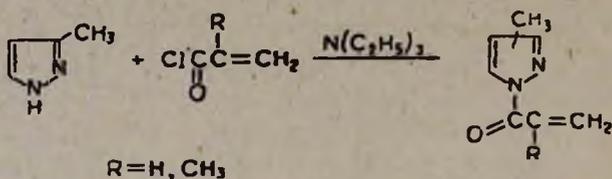
Изучена реакция аминоалкилирования (реакция Манниха) 3(5)-метилпиразола с морфолином [84], пирозинном [85] и пиперазином [86]. Получены соединения следующей структуры (изомеры не выделены).



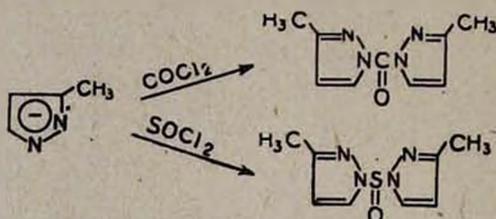
Несколько иным путем, а именно, конденсацией 1-метил-3(5)-метилпиразола с тиомочевинной в диоксане в присутствии каталитических количеств однохлористой меди была получена N,N'-ди[3(5)-метилпиразолилметил-1]тиомочевина [87].



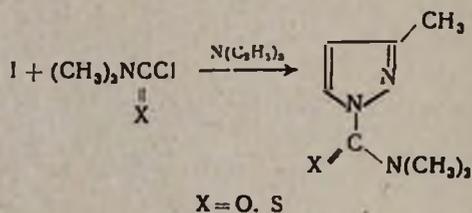
Ацилирование 3(5)-метилпиразола хлорангидридами акриловой и метакриловой кислот в среде абсолютного эфира в присутствии триэтиламина приводит к образованию 1-акрилоил- или 1-метакрилоил-3(5)-метилпиразолов [88].



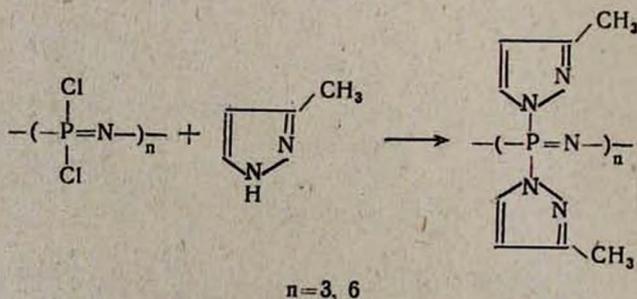
Реакцией аниона 3(5)-метилпиразола (генерируемого взаимодействием с амидом натрия) с фосгеном и хлористым тионилем получены 1,1-карбонил-бис-3- и 1,1-сульфинил-бис-3-метилпиразолы [89].



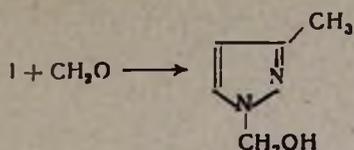
Взаимодействие 3(5)-метилпиразола с диметиламидами хлор- и тиоугольной кислот в среде ТГФ, по данным английских патентов [90, 91], приводит к образованию 1-диметиламинокарбамил-3-метил- и 1-диметиламинотиокарбамил-3-метилпиразолов.



Интересное соединение получено при взаимодействии циклохлорфосфазенов с избытком 3(5)-метилпиразола [92].

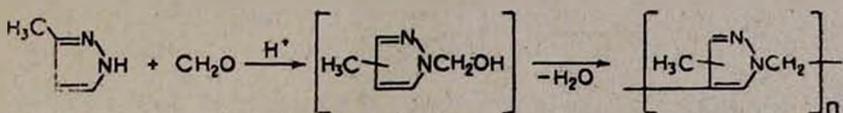


3(5)-Метилпиразол в нейтральной среде при нагревании с высоким выходом присоединяет формальдегид и, как отмечают авторы [93], образуется индивидуальный 1-метил-3-метилпиразол.

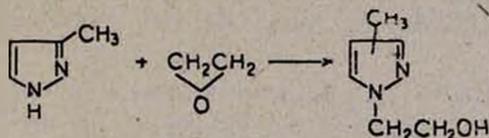


Однако впоследствии [94] выяснилось, что в действительности продукт, кроме 1,3-изомера, содержит также 1,5-изомер (1-метил-5-метилпиразол) с преобладанием первого. Строение и состав смеси изомеров были доказаны методом ПМР.

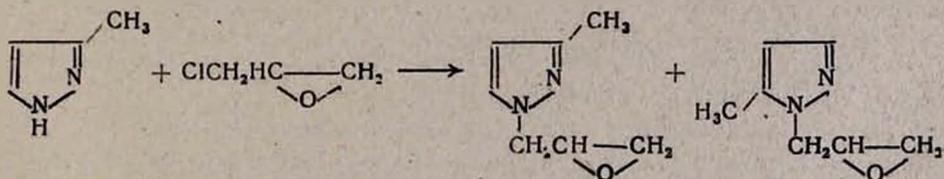
В присутствии концентрированной соляной кислоты реакция формальдегида с 3(5)-метилпиразолом не останавливается на стадии присоединения по N-H-группе. Кислая среда способствует развитию процесса поликонденсации (с участием 4-положения ядра), что в конечном итоге приводит к пиразол-формальдегидной смоле следующей структуры [95]:



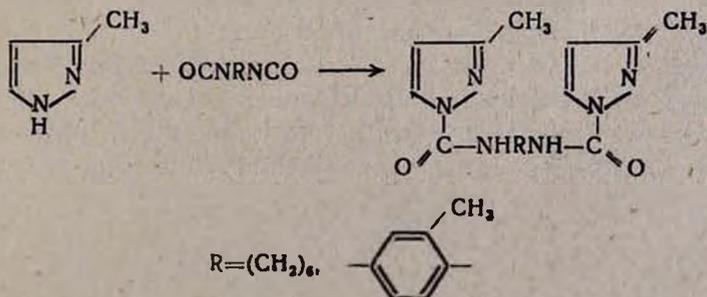
Присоединение 3(5)-метилпиразола к окиси этилена сильно катализируется добавлением воды. Продуктом реакции является трудноразделяемая смесь 1,3- и 1,5-изомеров в соотношении 60 : 40 (ГЖХ) [96].



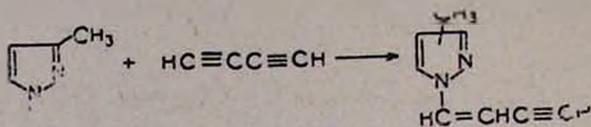
Изучение реакции 3(5)-метилпиразола с эпихлоргидрином [97—99] показало, что образуются два изомера—1-глицидил-3-метил- и 1-глицидил-5-метилпиразолы в соотношении 60 : 40. Изомеры были разделены путем препаративной ГЖХ, а структуры подтверждены методом ПМР.



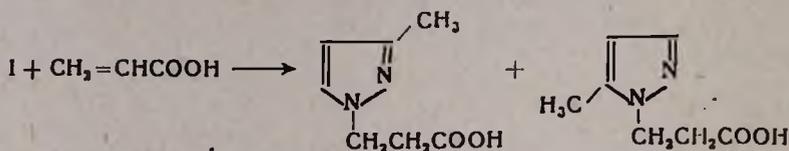
Получено авторское право [100] на способ получения бис-карбамил-3-метилпиразолов реакцией 3(5)-метилпиразола с различными диизоцианатами.



В другом авторском праве [101] указана легкость протекания реакции 3(5)-метилпиразола с диацетиленом.

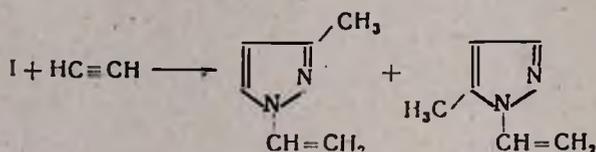


Результатом реакции 3(5)-метилпиразола с акриловой кислотой являются два изомера—1-карбоксиэтил-3- (т. пл. 94—96°) и 1-карбоксиэтил-5-метилпиразолы (т. пл. 55°) в отношении 50 : 50 [102]. Изомеры были разделены дробной перекристаллизацией, а их структуры доказаны методом ПМР.



Из синтезов на базе 3(5)-метилпиразола особый интерес представляет получение на его основе винилпиразолов. Детально изучена реакция винилирования 3(5)-метилпиразола ацетиленом под давлением [103, 104]. В качестве катализатора можно использовать как натриевую соль исходного пиразола, так и ацетат кадмия или однохлористую медь. Процесс осуществляется под давлением при 150—200°, выход винилпиразола 90—95%.

Изучение методом ГЖХ показало наличие двух изомеров—1-винил-3- и 1-винил-5-метилпиразолов в отношении 60 : 40.

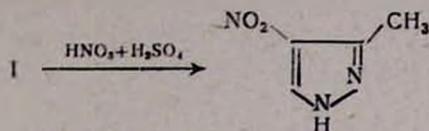


Изомеры были разделены [82], строение их доказано методом ПМР [104] и ИК спектроскопии [44].

Большое число работ посвящено изучению полимеризации [82, 103—108], сополимеризации [82, 105], химических [109] и физико-химических свойств [110—114] перолективного мономера—1-винил-3(5)-метилпиразола.

**3.2. Реакции электрофильного замещения.** Как было уже отмечено, реакции обычного электрофильного замещения протекают довольно гладко, и заместитель входит в положение 4 ядра.

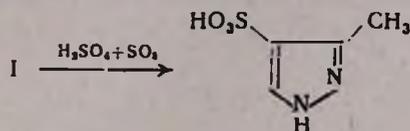
Для 3(5)-метилпиразола изучены характерные реакции нитрования, сульфирования и галогенирования. Процесс нитрования протекает в сравнительно жестких условиях (80—90°), поскольку предварительно образующийся катион пиразолия препятствует электрофильной атаке [4].



Указанный продукт получается также путем замены брома в 4-бром-3-метилпиразоле на нитрогруппу в обычных условиях реакции нитрования [115].

Следует отметить легкость восстановления нитрогрупп в 4 положении в аминогруппу гидразингидратом в присутствии скелетного никеля [116].

Известно, что сульфирование 3(5)-метилпиразола также протекает в сравнительно жестких условиях (20% олеум, 100°) [4].

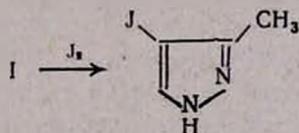


Бромирование является обычным методом получения бромпроизводных пиразолов, в особенности для их идентификации; причем никаких катализаторов при этом не требуется. В безводных органических растворителях продукт получается в виде гидробромида, если же процесс проводится с сопряженным основанием 3(5)-метилпиразола, то непосредственно выделяется 4-бромпиразол [4].

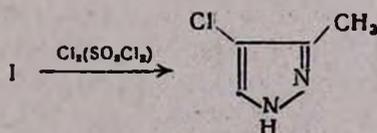


В случае избытка брома возможно образование дибромпроизводного [117].

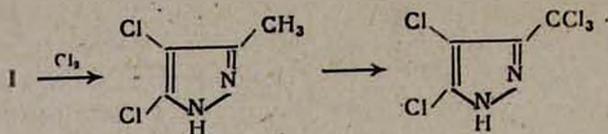
Прямое йодирование 3(5)-метилпиразола протекает при действии йода в присутствии реагентов, связывающих выделяющийся иодистый водород (ацетат натрия) [118].



Хлорирование обычно проводят пропусканием газообразного хлора в раствор 3(5)-метилпиразола в  $CCl_4$  [119] или хлорированием с помощью сульфурилхлорида [120].

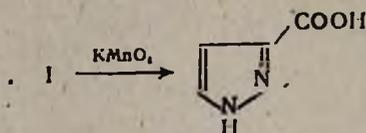


При проведении реакции в среде уксусной кислоты можно выделить дихлорпиразол, а также продукт дальнейшего полного хлорирования боковой метильной группы [119, 118].



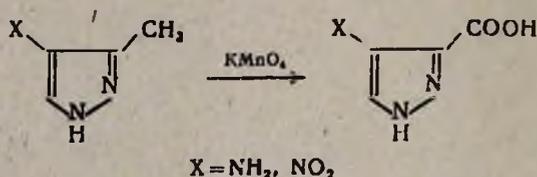
Гладко протекает галогенирование при использовании серебряного производного 3(5)-метилпиразола [50].

3.3. Окисление метильной группы. Ядро 3(5)-метилпиразола как ароматического соединения чрезвычайно устойчиво к различным окислителям. Поэтому при взаимодействии с перманганатом калия в водной среде имеет место окисление исключительно метильной группы [4].



Метильную группу можно окислить до карбоксильной также озон-содержащим кислородом в среде серной кислоты, в присутствии солей металлов переменной валентности [122].

Легко протекает окисление метильной группы, если в положении 4-пиразольного ядра имеются амино- или нитрогруппы [123].



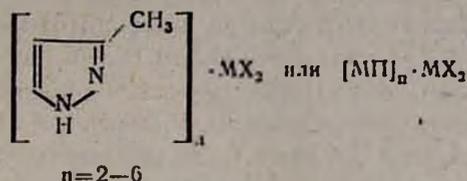
Имеется указание об окислении перманганатом калия в серной кислоте 1-фенил-3-метилпиразола до 3(5)-метилпиразола [4].

#### 4. Координационные соединения 3(5)-метилпиразола

В последние годы особенно интенсивно развивается область применения пиразолов в координационной химии [124, 125]. 3(5)-Метилпиразол с солями металлов переменной валентности образует достаточно устойчивые  $\sigma$ -комплексы переменного состава (в зависимости от стехиометрического соотношения компонентов). Комплексообразование протекает за счет пиридинового атома азота пиразольного кольца, на котором локализован наибольший  $\pi$ -электронный заряд, т. е. 3(5)-метилпиразол выступает как монодентатный лиганд, несмотря на наличие двух гетероатомов и квазиароматической  $\pi$ -системы [124].

Синтез молекулярных комплексов 3(5)-метилпиразола с солями двухвалентных металлов в большинстве случаев осуществляют нагреванием компонентов в этиловом спирте; в случае кристаллогидратов со-

лей реакцию проводят в присутствии водоотнимающего агента—этил-ортоформата [126, 127], иногда реакцию проводят в метиловом спирте [128], ацетоне [129]. Таким образом, был получен и охарактеризован ряд комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  с 3(5)-метилпиразолом [МП] [61, 130—138].



Образование комплексов с максимальным числом координированного 3(5)-метилпиразола (шесть) позволило предположить, что последний координируется в виде таутомерного 5-метилпиразола, когда метильный заместитель удален от центра локализации координативной связи [126]. В пользу такого предположения говорит тот факт, что незамещенный пиразол легко образует комплексы аналогичного состава, в то время как 3,5-диметилпиразол образует соединение с  $n=4$ . Известен также комплекс 5-метилпиразола с перхлоратомом  $\text{Fe}^{2+}$  с семью молекулами лиганда  $\text{Fe}[\text{МП}]_7 (\text{ClO}_4)_2$  [135], в котором, однако, одна молекула пиразола связана сольватно.

Тип полиэдров для комплексов 3(5)-метилпиразола зависит от координационного числа металла, характера аниона. Так, рентгеноструктурное исследование  $\text{Mn}[\text{МП}]_4\text{Br}_2$  показало [134], что атом марганца располагается в центре симметрии и окружен по вершинам октаэдра четырьмя атомами азота четырех 5-метилпиразольных лигандов. Симметрия октаэдра несколько отклоняется от идеальной из-за невалентных взаимодействий между атомами водорода (N-H) и брома.

В работе [139] на основании определения константы устойчивости ( $\lg\beta$ ) комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с пиразолом, 3(5)-метилпиразолом и 3,5-диметилпиразолом сделан вывод, что устойчивость уменьшается в ряду 3-метилпиразол > пиразол > 3,5-диметилпиразол. Большую устойчивость комплексов 3(5)-метилпиразола, комплексующегося, по-видимому, в своей таутомерной 5-метилпиразольной форме, авторы объясняют его большей основностью по сравнению с пиразолом, за счет электронодонорного влияния метильной группы. Меньшая устойчивость комплексов 3,5-диметилпиразола связана со стерическим влиянием метильной группы этого лиганда. Аналогичные данные [140] получены при исследовании устойчивости комплексов  $\text{Pb}^{2+}$  с указанными лигандами.

Известны комплексы тетрагалогенидов олова  $\text{SnX}_4 (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$  с 3(5)-метилпиразолом состава  $\text{Sn}[\text{МП}]_2\text{X}_4$ . Синтез этих комплексов осуществляется при смешении на холоду бензольных или хлороформных растворов лиганда с  $\text{SnX}_4$ , растворенным в бензоле. Синтезированные соединения не устойчивы в присутствии влаги [141]. Небольшие сдвиги полос колебаний пиразольного кольца (менее  $25 \text{ см}^{-1}$ ) указывают на участие в координации пиридинового атома азота. Низкие значения дипольных моментов  $\text{Sn}[\text{МП}]_2\text{I}_4$ , измеренные в бензоле и ацетоне, под-

твердили *транс*-октаэдрическую конфигурацию этих соединений в растворе.

В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению процесса комплексообразования 3(5)-метилпиразола с солями двухвалентных металлов, различными физическими методами. Так, потенциометрически и спектрофотометрически изучено комплексообразование двухвалентной меди [139] и одновалентного серебра [142] с 3(5)-метилпиразолом.

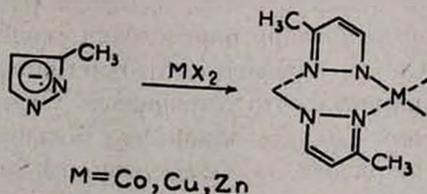
Методом ЯМР для ряда комплексов солей кобальта и никеля с 3(5)-метилпиразолом псевдотетраэдрической координации получены данные [143] по изотропным сдвигам. Рассчитаны молекулярные структуры этих комплексов в растворе и сделан вывод об изменении структуры в растворе по сравнению со структурой в кристалле.

Полярнографическим методом в водном и 50% водно-метанольном растворах исследовано полярнографическое восстановление  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии 3(5)-метилпиразола [144].

Получены также комплексы 3(5)-метилпиразола с трехвалентными железом и индием. Состав комплексов соответствует  $\text{Fe}[\text{МП}]_3\text{Cl}_3$  и  $\text{In}[\text{МП}]_3\text{Cl}_3$  [145].

Как слабая N-H кислота 3(5)-метилпиразол образует N-металлзамещенные производные, которые содержат  $\sigma$ -ковалентные M—N-связи, и поскольку такие производные имеют не включенные в координационное взаимодействие донорный  $sp^3$ -гибридизованный азот (пиридиновый) и акцепторный (атом металла) центры, они проявляют склонность к самоассоциации и образованию полимерных структур [125], так называемых пиразольных полихелатов.

Такие соединения обычно получают взаимодействием солей двухвалентных металлов с анионом пиразолия, генерируемым в сильнощелочной водной среде [146, 147].

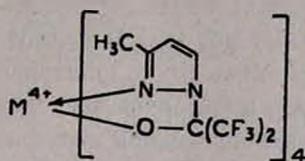


Пиразольные полихелаты представляют собой окрашенные порошкообразные вещества, не растворимые в воде и органических растворителях, устойчивые к щелочам, легко разлагающиеся минеральными кислотами. Термогравиметрический анализ показал, что по термостойкости в зависимости от природы металла полихелаты образуют ряд  $\text{Co} > \text{Zn} > \text{Cu}$ , строение последних подтверждено методом ИК спектроскопии [147].

Совсем недавно [148, 149] описан электрохимический синтез 3(5)-метилпиразольных полихелатов двухвалентных металлов в различных органических растворителях, позволяющий получать продукты высокой чистоты, в том числе полихелаты таких металлов, которые невозможно синтезировать химическими методами.

Электролиз осуществлен в бездиафрагменном электролизере при анодной плотности тока  $2,0 \text{ A/д.м}^2$  и напряжении на электродах 4—6 В. В зависимости от поставленной задачи применялись электроды из никеля, цинка, железа, кадмия, кобальта, меди и ртути.

Интересная работа была проведена американскими исследователями [150]. Ими изучено комплексообразование ионов четырехвалентных урана, нептуния, плутония и тория с 3(5)-метилпиразолом и гексафтор-ацетоном и показано образование хелатных комплексов следующей структуры:



$M = \text{Th, U, Np, Pu}$

3(5)-Метилпиразол способен образовывать также N-элементоорганические производные. Бекер с сотр. [151] разработали метод синтеза N-галлийорганического производного 3(5)-метилпиразола—натриевой соли диметил-бис(3-метилпиразолил) галлата  $(\text{CH}_3)_2\text{Ga}[\text{МП}]_2^-$ . Показано, что при реакции с  $\text{CuBr}_2$  в ТГФ вместо ожидаемого бисхелатного  $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{МП})_2]_2\text{Cu}$  неожиданно получается сложный биядерный комплекс  $[\text{CuO}(\text{МП})_3\text{Ga}(\text{CH}_3)_3]_2$ .

Получены также N-кремнийорганические производные 3(5)-метилпиразола и изучены электронные эффекты по связи N-Si путем сопоставления дипольных моментов и констант ионизации (pKa) в ацетонитриле исходного лиганда и его N-триметилсилильного производного [53].

В заключение отметим интересные лиганды для получения металлхелатов—полипиразолилбораты, химию которых успешно развивал Трофименко [125]. Исходные лиганды  $\text{H}_2\text{B}(\text{пиразол})_2^-$ ,  $\text{HB}(\text{пиразол})_3^-$  и  $\text{B}(\text{пиразол})_4^-$  были получены взаимодействием пиразолов с бромгидридами щелочных металлов. Реакция бидентатного лиганда  $\text{K}^+[\text{H}_2\text{B}(\text{МП})_2]^-$  с большинством двухвалентных ионов приводит к мономерным хелатам типа  $[\text{H}_2\text{B}(\text{МП})_2]_2\text{M}$  [152]. Такие комплексы обычно растворимы в органических растворителях, способны возгоняться при высоких температурах, весьма стабильны на воздухе.

## 5. Перспективы практического использования 3(5)-метилпиразола и его производных

Высокая доступность 3(5)-метилпиразола явилась тем стимулом, который привел к бурному развитию исследований в области химии этого интересного гетероцикла. В последнее десятилетие появилось большое количество работ, посвященных практическому использованию как 3(5)-метилпиразола, так и его многочисленных производных.

Так, 3(5)-метилпиразол с успехом может быть использован в качестве селективного растворителя для выделения и очистки ацетилен

из различных газовых смесей путем абсорбции [153]. Им же можно абсорбировать отходящие кислые газы (окись углерода, сероводород) многих химических производств, причем эффективность поглощения увеличивается в присутствии солей двухвалентных металлов [154, 155].

Согласно японскому патенту [156], смесь 3(5)-метилпиразола с найлоном-6 служит хорошим внутренним покрытием, исключаящим отложение полимерных корок на поверхности реактора, при суспензионной полимеризации винилхлорида.

Авторы работы [157] предлагают использовать 3(5)-метилпиразол для селективного разделения платины и палладия от золота и серебра из растворов, содержащих ионы этих металлов, а также для определения и извлечения родия из сточных вод и производственных растворов [158].

Большое число работ посвящено изучению направленного улучшения свойств промышленных полимеров модификаторами на основе производных 3(5)-метилпиразола. Среди них найдены и предложены активаторы солевой вулканизации бутадиенового каучука [87] и каучука БЭФ-10 [159], вулканизирующие агенты фторкаучуков [86], стабилизаторы каучуков, для получения резин, стойких к озонному и атмосферному старению [84, 85], отвердители и добавки к эпоксидным смолам [147, 160, 161—162], блокированные диизоцианаты в производстве полиуретанов [100].

3(5)-Метилпиразольный полихелат цинка был использован для изготовления электроизоляционного материала, применяемого для изоляции обмоток крупных электрических машин [160].

Производные 3(5)-метилпиразола предложены в качестве флоторагентов [101], ингибиторов кислотной коррозии металлов [114], сорбентов для извлечения драгоценных металлов [163], полимерных сорбентов для газовой хроматографии [164, 165], лигандов [166] и биологически активных соединений [167, 87, 88].

Следует особо отметить перспективность применения изомерных 1,3- и 1,5-диметилпиразолов в органическом синтезе. На их основе разработаны методы получения 4-этилпил-[168], 4-ацетил-[169], 4-нитро-[170, 171] производных и изучены свойства полученных продуктов.

Как видно из приведенного обзора, за последние годы объем исследований в области разработки методов синтеза и изучения свойств 3(5)-метилпиразола и его производных значительно возрос. Особенно заметен вклад советских ученых в развитие химии и технологии 3(5)-метилпиразола. Дальнейшее развитие химии 3(5)-метилпиразола представляется перспективным направлением, в частности, для получения веществ с ценными техническими и биологическими свойствами.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Авт. свид. СССР № 237905 (1968), Бюлл. изобр. № 9 (1969).
2. И. И. Грандберг, А. Н. Кост, Изв. ТСХА, 1967, 210.
3. Гетероциклические соединения, под ред. Эльдерфильда, ИЛ, М., т. 5, 1961, стр. 42.
4. L. Knorr, J. Macdonald, Ann, 279, 217 (1894).

5. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. Н. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 395.
6. W. Franke, R. Kraft, Angew. Chem., 67, 395 (1955).
7. W. Franke, R. Kraft, Chem. Ber., 86, 797 (1953).
8. Н. К. Кочетков, Усп. хим., 24, 32 (1955).
9. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. Н. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 350.
10. W. E. Parham, J. F. Dooley, J. Am. Chem. Soc., 89, 985 (1967).
11. H. Reimlinger, Chem. Ber., 92, 970 (1959).
12. И. А. Дяконов, ЖОХ, 15, 473 (1945).
13. J. L. Brewbaker, J. Am. Chem. Soc., 91, 711 (1969).
14. F. Schlitz, C. Höring, C. Gründemann, Chem. Ber., 100, 2093 (1967).
15. T. H. Liu Michael, K. Toriyama, Can. J. Chem., 51, 2393 (1973).
16. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Хим. неперед. соед., Изд. АН Арм.ССР, вып. 1, Ереван, 49 (1979).
17. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Арм. хим. ж., 21, 998 (1968).
18. Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 23, 640 (1970).
19. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, ЖПХ, 44, 1921 (1971).
20. Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Г. А. Эмиазян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 24, 743 (1971).
21. Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, А. А. Саакян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 30, 332 (1977).
22. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Авт. свид. СССР № 376375, Бюлл. изобр. № 17 (1973).
23. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Химия диацетиленов, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 123.
24. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Химия диацетиленов, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 305.
25. W. W. Paudler, A. G. Zeller, J. Org. Chem., 34, 999 (1969).
26. W. Schrot, J. Peschel, A. Zschunke, Z. Chem., 9, 108 (1969).
27. А. Н. Беляева, И. А. Маретина, Е. А. Лисицын, ЖОрХ, 6, 1532 (1970).
28. T. Masaaki, N. Jolchi, O. Joshiaki, Heterocycles, 16, 146 (1981).
29. Н. А. Погоржельская, И. А. Маретина, А. А. Петров, ЖОрХ, 5, 1179 (1969).
30. И. И. Грандберг, А. Н. Кост, ЖОХ, 28, 3071 (1958).
31. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацюян, А. А. Саакян, ХГС, 1978, 1428.
32. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацюян, А. А. Саакян, Арм. хим. ж., 32, 664 (1979).
33. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацюян, А. А. Саакян, С. Г. Мацюян, Авт. свид. СССР № 642309, Бюлл. изобр., № 2 (1979).
34. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацюян, А. А. Саакян, М. А. Джрагацпаян, С. Г. Мацюян, Авт. свид. СССР № 833962, Бюлл. изобр. № 20 (1981).
35. J. Elquero, R. Jacquer, C. r. Acad. Sci., 256, 720 (1963).
36. R. K. Bartlett, T. S. Stevenes, J. Chem. Soc., (c), 1967, 1964.
37. T. Dermot, J. Org. Chem., 31, 2494 (1966).
38. C. G. Begg, M. R. Grimmett, Lee Ju-Man, Austral. J. Chem., 26, 415 (1973).
39. S. Cusmano, Gazz. chim. Ital., 70, 227 (1940).
40. H. S. Plas, H. Jongeyan, Tetr. Lett., 44, 4385 (1967).
41. H. S. Plas, H. Jongeyan, Rec. trav. chim., 87, 1065 (1968).
42. H. T. Hayes, L. Hunter, J. Chem. Soc., 1941, 1.
43. K. A. Jensen, A. Friedtger, Math-fys. Medd., 20, 1 (1943); С. А., 39, 2068 (1945).
44. Л. А. Шустер, В. А. Козлова, В. И. Серая, ХГС, 1974, 1655.
45. И. И. Грандберг, ЖОХ, 33, 519 (1963).
46. В. А. Гранжан, И. В. Быстрова, В. И. Серая, Р. Я. Муший, ЖФХ, 47, 2150 (1973).
47. В. А. Гранжан, И. В. Быстрова, В. И. Серая, Р. Я. Муший, Тр. НИИ в проект. ин-та азот. пром. и прод. орг. синтеза, вып. 20, 22 (1973); РЖХ, 13Б964 (1974).
48. В. А. Гранжан, В. И. Серая, деп. РЖХ, 18Б 1255 (1974).
49. H. Reimlinger, A. Noels, J. Jadot, Chem. Ber., 103, 1949 (1970).
50. H. Reimlinger, A. Noels, J. Jadot, Chem. Ber., 103, 1954 (1970).

51. И. И. Грандберг, А. Н. Кост. ЖОХ, 32, 1556 (1962).
52. R. E. Burton, J. L. Finar, J. Chem. Soc., (B), 1970, 1692.
53. Н. Л. Чикина, Ю. В. Колодяжный, В. К. Цибезова, О. А. Осипов, ЖОХ, 49, 782 (1979).
54. L. Hunter, J. Chem. Soc., 1945, 806.
55. В. И. Иванский, Химия гетероциклических соединений, Изд. «Высшая школа», М., 1978, стр. 167.
56. J. P. Wibout, J. W. Boon, Helv. chim. Acta, 44, 1171 (1961).
57. J. L. Finar, J. Chem. Soc., (B), 1968, 725.
58. J. D. Vaughan, D. C. Fullerton, Int. J. Quantum, Chem., 2, 205 (1968); С. А., 68, 108063 (1968).
59. L. E. Orgel, T. L. Cottrell, W. Dick, L. E. Sutton, Trans. Faraday. Soc., 47, 113 (1951).
60. Н. Ш. Маляян, Г. А. Паносян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 34, 991 (1981).
61. J. Reedyk, Rec. trav. chim., 90, 117 (1971).
62. A. Zecchina, L. Cerruti, S. Coluccia, E. Borello, J. Chem. Soc., (B), 1967, 1363.
63. G. Zerbi, C. Alberti, Spectrochim. Acta, 18, 407 (1962).
64. D. S. Noyce, E. Ryder, B. H. Walker, J. Org. Chem., 20, 1681 (1955).
65. M. Witanowski, L. Stefanak, H. Januszewski, J. Elquero, J. Chem. Phys. Physicochim Biol., 70, 697 (1973).
66. L. Stefanak, Bull. Acad. pol. sci., Ser. sci. chim., 26, 291 (1978).
67. J. Weigert, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 90, 3543 (1968).
68. I. I. Schuster, C. Dyllck-Brenzinger, J. D. Roberts, J. Org. Chem., 44, 1765 (1979).
69. T. Nishiwaki, J. Chem. Soc., (B), 1967, 885.
70. Р. А. Хмельницкий, А. П. Краснощек, А. А. Полякова, И. И. Грандберг, ЖОХ, 3, 1540 (1967).
71. В. Ф. Быстров, И. И. Грандберг, Г. И. Шарова, ЖОХ, 35, 293 (1965).
72. K. Auwers, H. Holtman, Chem. Ber., 59, 1297 (1926).
73. Э. Г. Дарбинян, Г. О. Торосян, В. В. Церумян, А. Т. Бабаян, С. Г. Мацоян, Авт. свид. № 996414 (1981), Бюлл. изобр. № 6 (1983).
74. G. Tarrago, A. Ramdanl, J. Elquero, M. Espada, J. Heterocycl. Chem., 17, 137 (1980).
75. K. Auwers, P. Helmke, Ann., 458, 186 (1927).
76. J. Elquero, R. Jacquier, G. Tarrago, Bull. Soc. chim. France, 1966, 293.
77. H. Dorn, J. Prakt. chem., 319, 281 (1977).
78. D. E. Butler, S. W. Alexander, J. Org. Chem., 37, 215 (1972).
79. Л. В. Соколянская, А. Н. Волков, Е. О. Цетлина, Г. И. Стукалова, ЖОХ, 12, 2063 (1976).
80. L. Harbraken, J. A. Moore, J. Org. Chem., 30, 1892 (1965).
81. K. Williams, J. Org. Chem., 29, 1377 (1964).
82. Л. В. Карамзина, В. Я. Починок, Г. В. Гурш, Г. Н. Анищенко, Р. Я. Мушиц, В. И. Серая, Укр. хим. ж., 42, 850 (1976).
83. Z. Brzozowski, E. Ras-Pomazanska, B. Dekarz, S. Angielski, C. Woycikowski, Acta pol. pharm., 33, 461 (1976).
84. Л. В. Глушкова, Э. Б. Киро, Н. П. Черемисина, В. И. Серая, Авт. свид. СССР № 513035, Бюлл. изобр. № 17 (1976).
85. Г. Н. Михайлова, Л. Г. Алгерг, В. Г. Бабаян, Л. В. Ефимов, Л. В. Глушкова, Э. Б. Киро, А. Р. Минина, Л. С. Волков, Авт. свид. СССР № 529185; Бюлл. изобр. № 35 (1976).
86. Э. Б. Киро, Л. А. Скрипко, Л. Б. Симанскова, В. Г. Бабаян, Авт. свид. СССР № 614106, Бюлл. изобр. № 25 (1978).
87. Э. Б. Киро, Л. А. Скрипко, Л. Б. Симоненкова, И. Б. Манелюк, Авт. свид. СССР № 666174, Бюлл. изобр. № 21 (1979).
88. Э. Г. Дарбинян, А. С. Погосян, Г. А. Элиазян, Г. В. Асратян, Арм. хим. ж., 36, 230 (1983).

89. K. J. Peterzon, E. Kiehlmann, Can. J. Chem., 51, 2448 (1973).
90. Англ. пат. № 1041785 (1966); СА, 16976h (1966).
91. Англ. пат. № 1015922 (1966); СА, 12681h (1966).
92. K. D. Galliano, N. L. Paddock, S. J. Rettig, J. Trotter, Inorg. Nucl., Chem. Lett., 15, 417 (1978).
93. R. Hättel, P. Jochum, Chem. Ber., 85, 820 (1952).
94. М. С. Шварцберг, А. А. Демисва, Р. Э. Саедеев, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, ОХН, 1989, 2546.
95. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацоян, А. А. Саакян, К. Г. Оганесян, Ю. Б. Мигарджян, А. Х. Махмудян, М. Б. Ордян, Пластмассы, 58 (1980).
96. Ю. Б. Мигарджян, Канд. дисс., Тбилиси, 1973.
97. Э. Г. Дарбинян, Детлеф Йоель, М. С. Мацоян, А. А. Саакян, Авт. свид. СССР № 670570, Бюлл. изобр. № 24 (1979).
98. Э. Г. Дарбинян, Йоель Детлеф, М. С. Мацоян, А. А. Саакян, Арм. хим. ж., 33, 584 (1980).
99. E. G. Darbinyan, A. A. Saakyan, S. G. Mazoyan, Joel Detlef, пат. ГДР № 150465 (1981).
100. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Г. А. Элиазян, Т. Г. Абрамян, Р. Я. Муший, Л. С. Лахманчук, Авт. свид. СССР № 414259, Бюлл. изобр. № 5 (1974).
101. С. С. Быкова, Н. Т. Новикова, Е. Н. Алексеева, Р. Я. Муший, Л. С. Лахманчук, Авт. свид. СССР № 432144, Бюлл. изобр. № 22 (1974).
102. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацоян, К. Г. Оганесян, Ю. Б. Мигарджян, А. А. Саакян, С. Г. Мацоян, Авт. свид. СССР № 688499, Бюлл. изобр. № 36, (1979).
103. Э. Г. Дарбинян, Г. А. Элиазян, Т. Г. Абрамян, Р. Я. Муший, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 27, 790 (1974).
104. Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Л. А. Шестова, В. К. Воронов, В. В. Кейко, ХГС, 1978, 1247.
105. А. Г. Гзырян, В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, Ф. С. Киоян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, ВМС, 24Б, 521 (1982).
106. А. Г. Гзырян, В. Г. Бархударян, В. А. Даниелян, ВМС, 24Б, 518 (1982).
107. А. Г. Гзырян, В. А. Даниелян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 35, 543 (1982).
108. А. Г. Гзырян, В. А. Даниелян, А. Е. Сардарян, Р. В. Егоян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 36, 234 (1983).
109. Л. А. Еськова, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, В. К. Воронов, Н. Н. Чипанина, Н. А. Казакова, ХГС, 1978, 960.
110. В. К. Воронов, Л. А. Шестова, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 412.
111. В. К. Воронов, Л. А. Еськова, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, 2363.
114. Л. В. Проскурня, Ю. В. Федоров, Г. Г. Скворцова, Л. А. Еськова, Защита метал-Ю. Л. Фролов, ЖПС, 23, 97 (1975).
113. Н. Н. Чипанина, Н. А. Казакова, Л. А. Шестова, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, Ю. Л. Фролов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 934.
114. Л. В. Проскурня, Ю. В. Федоров, Г. Г. Скворцова, Л. А. Еськова, Защита метал-лов, 18, 930 (1982).
115. C. Musante, Gazz. Chim. Ital., 78, 178 (1948).
116. И. И. Грандберг, С. Н. Милованова, А. Н. Кост, И. Т. Нетте, Вест. МГУ, 32, 27 (1961).
117. R. Hättel, H. Wagner, P. Jochum, Ann., 593, 279 (1955).
118. R. Hättel, O. Schäfer, P. Jochum, Ann., 593, 200 (1955).
119. R. Hättel, O. Schäfer, P. Jochum, Ann., 598, 186 (1956).
120. K. Auwers, K. Bahr, J. Prakt. chemie, 118, 71 (1927).
121. A. Michaelis, A. Lachwitz, Ber., 43, 2107 (1910).
122. Н. Р. Тюпало, В. А. Якоби, Н. В. Бернашевский, А. А. Степанян, Авт. свид. СССР № 453404, Бюлл. изобр. № 46 (1974).
123. C. Musante, Gazz. chim. Ital., 75, 121 (1945).

124. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Л. И. Кузнецова, Н. Н. Богдасhev, Усп. химия, 42, 177 (1973).
125. S. Trofimenko, Chem. Rev., 72, 497 (1972).
126. J. Reedyk, Rec. trav. chim., 89, 605 (1970).
127. J. Reedyk, C. A. Windhorst, W. L. Groeneveld, Rec. trav. chim., 90, 234 (1971).
128. В. И. Егорова, Л. Н. Неокладнова, Г. А. Лазерко, Н. И. Гришко, Координац. химия, 4, 735 (1978).
129. D. Nicholls, B. A. Warburton, J. Inorg. nucl. chem., 33, 1041 (1971).
130. A. Anagnostopulos, D. Nicholls, K. R. Seddon, J. Inorg. nucl. chem., 36, 2235 (1974).
131. Я. А. Шустер, В. Д. Козлова, Л. Е. Семинкина, Б. П. Жанталай, Н. Ю. Рощаковская, В. И. Серая, ЖОХ, 44, 1379 (1974).
132. R. D. Dowling, B. Nieuwenhulise, J. Reedyk, Inorg. Chim. Acta Rews, 5, 301 (1971).
133. J. Reedyk, Rec. trav. chim., 89, 993 (1970).
134. J. Reedyk, B. A. Stork-Blaisse, G. C. Verschoor, Inorg. chem., 10, 2594 (1971).
135. J. Reedyk, Rec. trav. chim., 90, 1285 (1971).
136. D. Paolo, M. Fabrizio, J. Chem. Res. Synp., 1974, 374. РЖХ 14В82 (1980).
137. В. И. Дулова, О. П. Голосова, Вопросы химии и хим. технологии, Харьков, 1979, стр. 101.
138. Л. Н. Неокладнова, Т. Н. Батышкина, В. И. Егорова, Ю. Я. Харитонов, Н. И. Гришко, Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексн. соед., М., 1978, стр. 138.
139. B. Lenarcik, K. Nablalek, M. Gabryszewski, Pol. J. Chem., 52, 401 (1978).
140. S. N. Poddar, S. M. Bhattacharyya, A. K. Das, Indian J. Chem., A16, 367 (1978).
141. J. R. Masaguer, E. Frelyanes, J. Sordo, J. S. Casas, M. R. Vermeyo, Inorg. chim. Acta, 25, 203 (1977).
142. S. N. Poddar, S. Chosh, S. M. Bhattacharyya, J. Inorg. nucl. chem., 30, 739 (1977).
143. А. Атаев, В. М. Некипелова, А. В. Кессених, О. В. Иванов, В. М. Дзюмко, ЖФХ, 54, 1089 (1980).
144. D. R. Crow, P. K. Aggarwal, Electrochim. Acta, 19, 309 (1974).
145. S. A. Colton, J. F. Gibson, J. Chem. Soc., (A), 1971, 1696.
146. M. J. Bagley, D. Nicholls, B. A. Warburton, J. Chem. Soc., (A), 1970, 2694.
147. Э. Г. Дарбинян, М. А. Элиазян, Г. А. Элиазян, А. А. Саакян, Р. Я. Муший, С. Г. Мацюян, Авт. свид. СССР № 602512, Бюлл. изобр. № 14 (1978).
148. Н. М. Аракелян, С. А. Папян, С. Е. Исабекян, Э. Г. Дарбинян, Электрохим., 19, 940 (1983).
149. Н. М. Аракелян, С. А. Папян, С. Е. Исабекян, Э. Г. Дарбинян, Арм. хим. ж., 35, 406 (1982).
150. W. Andruchow, D. G. Karraker, Inorg. Chem., 12, 2194 (1973).
151. R. T. Baker, S. I. Rettig, A. Storr, J. Trotter, Can. J. Chem., 54, 343 (1976).
152. W. H. McCrudy, Inorg. Chem., 14, 2292 (1975).
153. Н. Т. Новикова, В. И. Серая, Р. Я. Муший, В. Э. Азен, Ю. А. Кругляк, Н. А. Перяславцев, С. С. Быкова, Авт. свид. СССР № 391157, Бюлл. изобр. № 31 (1973).
154. В. И. Егорова, Н. И. Гришко, Ю. Я. Харитонов, РЖХ, 21И538 (1980).
155. В. И. Егорова, Н. И. Гришко, Ю. Я. Харитонов, Отраслевое совещ. по пробл. абсорбции газов, Чирчик, 1979, тез. докл., Ташкент, 1979, стр. 14.
156. Яп. пат. № 52—86485 (1977), РЖХ, 10С271П (1978).
157. В. А. Пронин, М. В. Усольцева, Э. Н. Шастина, А. Н. Волков, В. И. Серая, ЖНХ, 19, 800 (1974).
158. В. А. Пронин, М. В. Усольцева, Э. Н. Шастина, А. Н. Волков, Л. В. Соколянская, ЖАХ, 31, 1767 (1976).
159. Л. Б. Симаненкова, И. Б. Манелок, А. А. Донцов, Авт. свид. СССР, № 753846, Бюлл. изобр. № 29 (1980).

160. Б. А. Букин, С. Е. Восканов, Н. Н. Александров, С. В. Алаян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, В. Г. Огоньков, А. И. Петрашко, Ю. Л. Преснов, Г. М. Шув, В. Г. Сяков, С. Г. Трубачев, В. В. Бурмистров, Авт. свид. СССР, № 794673, Бюлл. изобр. № 1 (1981).
161. Э. Г. Дарбинян, С. В. Алаян, С. Е. Восканов, Ф. С. Киноян, М. С. Мацоян, Арм. хим. ж., 36, 251 (1983).
162. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацоян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 36, 268 (1983).
163. А. Л. Брацлавская, Е. В. Егоров, С. Б. Макарова, Р. Я. Муший, Г. В. Мясоедова, С. Б. Савин, В. М. Серяя, Авт. свид. СССР № 630260, Бюлл., изобр. № 40, (1978).
164. В. И. Босва, Л. И. Панина, К. И. Сакодинский, А. Л. Брацлавская, С. Б. Макарова, В. М. Юшина, Авт. свид. СССР № 802302, Бюлл. изобр. № 5 (1981).
165. В. И. Босва, Л. И. Панина, К. И. Сакодинский, А. Л. Брацлавская, С. Б. Макарова, Авт. свид. СССР № 765727, Бюлл. изобр. № 35 (1980).
166. F. Schnelder, W. Schaag, Z. Physiol. Chem., 327, 74 (1962).
167. Ю. Н. Вихляев, В. И. Ильинский, К. С. Раевский, Ю. М. Батулик, И. И. Грандберг, А. Н. Кост, Фармак. и токсик., 25, 27 (1962).
168. С. Ф. Василевский, А. Н. Синяков, М. С. Шварцберг, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2288.
169. С. П. Мальцева, В. М. Каспарева, В. И. Степанов, Б. И. Степанов, Изв. вузов, химия и хим. технология, 17, 475 (1974).
170. М. А. Андреева, М. И. Болотов, Ш. Г. Исаев, Р. Я. Муший, В. П. Перевалов, В. И. Серая, Б. И. Степанов, ЖОХ, 50, 2116 (1980).
171. М. А. Андреева, М. И. Болотов, Ш. Г. Исаев, В. П. Перевалов, Б. И. Степанов, ХГС, 1980, 1561.

*Армянский химический журнал, т. 37, № 3, стр. 175—181 (1984 г.)*

УДК 547.28+547.431.4+661.718.4

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОРГАНОБОРАНАМИ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, К. С. БАДАЛЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 III 1983

Изучено взаимодействие  $\alpha$ -галондсульфидов, тиацеталей и этилтиоортоформината с хлордибутилбораном и тетраалкилдиборанами. Установлено, что в случае тетраалкилдиборанов имеет место восстановление C—Cl и C—S связей.

Библ. ссылок 18.

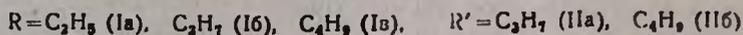
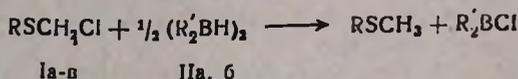
Ранее нами было установлено, что  $\alpha$ -хлоралкиловые эфиры при взаимодействии с эквивалентным количеством тетраалкилдиборанов восстанавливаются с образованием соответствующих простых эфиров и хлордиалкилборанов [1, 2].

В продолжение этих исследований нами изучено поведение по отношению к тетраалкилдиборанам сернистых аналогов  $\alpha$ -хлоралкиловых эфиров— $\alpha$ -хлорсульфидов. Исходя из меньшего мезомерного эффекта серы по сравнению с кислородом в этих соединениях можно было ожи-

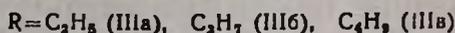
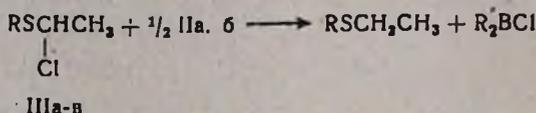
дать, что при взаимодействии с органоборанами  $\alpha$ -хлорсульфиды будут значительно пассивнее  $\alpha$ -хлорэфиров.

Однако оказалось, что по своей реакционной способности по отношению к тетраалкилдиборанам  $\alpha$ -хлорсульфиды заметно не отличаются от  $\alpha$ -хлорэфиров.

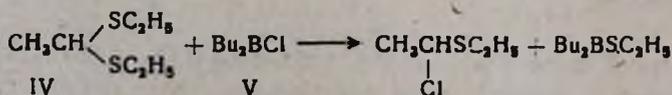
Показано, что хлорсульфиды Ia-в, как и сходно построенные хлорэфиры, не реагируют при комнатной температуре с тетраалкилдиборанами. При нагревании же с половинным молярным количеством последних при 130° в течение 10 ч они образуют соответствующие алкилметилсульфиды и хлордиалкилбораны, выделенные в некоторых случаях из смесей в виде алкоксидиалкилборанов, с выходами в случае Ib в ~65%. В случае Ia выходы значительно ниже, ~30—35%, что объясняется, по-видимому, снижением температуры реакционной смеси по мере накопления этилметилсульфида. Уже через 2 ч температура снижается до 110° и остается неизменной при дальнейшем нагревании.



Картина не изменилась и при переходе к хлорсульфидам с атомом хлора у вторичного атома углерода. Как и в случае вторичных  $\alpha$ -хлорэфиров реакция протекает уже при комнатной температуре с саморазогреванием до 90°, приводя к продуктам с выходами ~65—75%.

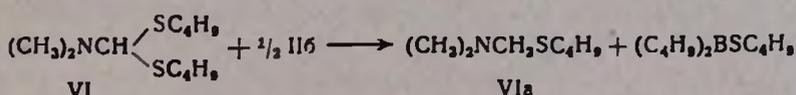


Нами исследованы также реакции тиоацеталей с органоборанами. В этом случае также, по аналогии с вышеоказанным, исходя из сравнительно меньшего мезомерного эффекта атома серы по сравнению с кислородом можно было ожидать более плавного протекания реакции. И действительно, оказалось, что в отличие от ацеталей [3] диэтилтиоацеталь реагирует с хлор(ди-*n*-бутил)бораном лишь со слабым саморазогреванием. После 24-часового стояния их смеси было получено лишь 25%  $\alpha$ -хлорэтилэтилсульфида и 30% этилтио(ди-*n*-бутил)борана.

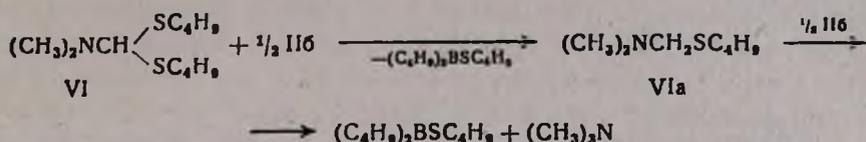


Еще большее различие в легкости реагирования IV и его кислородного аналога [4] наблюдалось при переходе к тетра-*n*-бутилдиборану (IIб). 20-часовое нагревание IV с половинным молярным количеством IIб при 140° приводит к образованию диэтилсульфида с выходом лишь 8%. Как и следовало ожидать [5], реакция намного облегчается при замене алкильной группы у центрального углеродного атома меркапталя

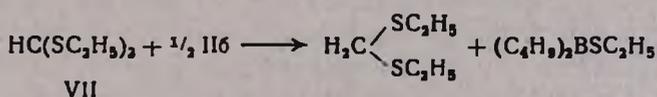
на диметиламинную, т. е. при переходе к аминомеркапталю (VI). Взаимодействие последнего с половинным молярным количеством IIб протекает с саморазогреванием, приводя к образованию  $\alpha$ -аминосulfида с выходом 57%.



При взаимодействии VI с эквимолярным количеством IIб нами выделен и приметиламин—продукт дальнейшего восстановления образовавшегося VIa [6].



Интересные результаты были получены при переходе к этилтиоортоформату (VII), кислородный аналог которого реагирует с тетраалкилдиборанами и хлордиалкилборанами при комнатной температуре с саморазогреванием [7]. Оказалось, что VII не реагирует с хлордиалкилборанами не только при комнатной температуре, но и при нагревании при 90° в течение 10 ч. Спектр ЯМР <sup>11</sup>B реакционной смеси указывает на отсутствие комплексования атома бора с атомом серы тиоортоэфира. Однако этот же тиоортоэфир уже при комнатной температуре, правда, очень медленно, реагирует с более слабым электрофилом, чем хлордиалкилборан, тетра-*n*-бутильдибораном. По определению активного водорода в реакционной смеси установлено, что в этих условиях реакция за 24 ч протекает на 15%, а за 15 суток—на 30%. Нагреванием реакционной смеси при 95° в течение 8 ч получены этилтио(ди-*n*-бутил)боран и тиоформаль с выходами 73 и 68%, соответственно.



### Экспериментальная часть

*Взаимодействие этилхлорметилсульфида (Ia) с тетра-*n*-бутильдибораном (IIб).* Смесь 6,4 г (0,0253 моля) IIб и 5,6 г (0,0506 моля) Ia нагревалась в колбе с обратным холодильником при температуре бани 130° 10 ч. По мере накопления этилметилсульфида температура смеси упала от 127 до 110° (оставаясь постоянной после 2-часового нагревания). Перегонкой реакционной смеси в присутствии эмеевикового приемника, охлаждаемого до—70°, получено 2,8 г (34,4%) хлор(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 60—65°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4250 [8]. Перегонкой содержимого эмеевикового приемника выделено 1,3 г (33,7%) этилметилсульфида с т. кип. 60—63°/650 мм,  $n_D^{20}$  1,4395 [9]. Обратно выделено 2,7 г (20,5%) исходного IIб и 2,0 г (34,4%) Ia.

*Взаимодействие *n*-пропилхлорметилсульфида (Iб) с тетра-*n*-бутилдибораном (IIб).* Аналогично предыдущему из 3,9 г (0,0154 моля) IIб и 3,7 г (0,0297 моля) Iб получено 3 г (62%) хлор(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 60—65°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4250 [8] и 1,4 г (61%) *n*-пропилметилсульфида с т. кип. 89—93°/650 мм,  $n_D^{20}$  1,4425 [10]. Обратно выделено 1,1 г (29,7%) Iб и 1,3 г (32%) IIб.

*Взаимодействие *n*-бутилхлорметилсульфида (Iв) с тетра-*n*-пропилдибораном (IIа).* Аналогично из 4,5 г (0,0229 моля) IIа и 6,4 г (0,0462 моля) Iв получено 7,8 г (69%) смеси хлор(ди-*n*-пропил)борана и бутилметилсульфида, перегнавшейся при 43—48°/20 мм. В смеси титрованием найдено 0,0289 моля (62,9%) хлор(ди-*n*-пропил)борана. Для разделения смесь подвергнута пропаноллизу. К 7,7 г смеси, находящейся в колбе с обратным холодильником, прибавлено 3 мл (2,4 г; 0,04 моля) пропилового спирта. Смесь нагревалась на водяной бане 2 ч. Перегонкой в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого до—70°, получено 4,1 г (0,0262 моля, 57%) пропокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. 63—66°/19 мм,  $n_D^{20}$  1,4035 [11]. Перегонкой содержимого змеевикового приемника выделено 2,5 г (0,024 моля, 52,6%) бутилметилсульфида с т. кип. 118—123°/650 мм,  $n_D^{20}$  1,4405 [12].

*Взаимодействие этил- $\alpha$ -хлорэтилсульфида (IIIа) с тетра-*n*-бутилдибораном (IIб).* К 4,5 г (0,0178 моля) IIб, находящегося в колбе с обратным холодильником, при комнатной температуре прибавлено 4,4 г (0,0353 моля) IIIа. Через 40—45 мин наблюдалось сильное саморазогревание смеси (90°). После 2-часового стояния перегонкой реакционной смеси в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого до—70°, получено 3,3 г (58%) хлор(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 60—65°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4250 [8]. Перегонкой содержимого змеевикового приемника выделено 2,2 г (69%) диэтилсульфида с т. кип. 82—86°/650 мм,  $n_D^{20}$  1,4420 [13]. Обратно выделено по 28% исходных IIб и IIIа.

*Взаимодействие пропил- $\alpha$ -хлорэтилсульфида (IIIб) с тетра-*n*-бутилдибораном (IIа).* Аналогично предыдущему из 5,4 г (0,0275 моля) IIа и 7,4 г (0,0534 моля) IIIб перегонкой выделено 11,1 г (83%) смеси хлор(ди-*n*-пропил)борана и пропилэтилсульфида, перегнавшейся при 48—53°/38 мм, в которой титрованием найдено 0,0435 моля (80,5%) хлор(ди-*n*-пропил)борана. Пропаноллизом 11 г смеси (см. взаимодействие Iв с IIа) с последующей перегонкой сперва при атмосферном давлении, а затем в вакууме выделено 4,3 г (0,0413 моля, 77,3%) пропилэтилоульфида с т. кип. 114—118°/650 мм,  $n_D^{20}$  1,4425 [14] и 5,5 г (0,0352 моля, 65,9%) пропокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. 63—66°/19 мм,  $n_D^{20}$  1,4035 [11].

*Взаимодействие бутил- $\alpha$ -хлорэтилсульфида (IIIв) с тетра-*n*-пропилдибораном (IIа).* К 2,8 г (0,0142 моля) IIа при комнатной температуре прибавлено 4,5 г (0,0295 моля) IIIв. Через 20 мин наблюдалось сильное саморазогревание (90°). Определением активного водорода в реакционной смеси после 2-часового стояния найдено 10% IIа. Перегонкой выделено 6 г (80%) смеси хлор(ди-*n*-пропил)борана и бутилэтилсульфида, перегнавшейся при 46—53°/28 мм, в которой титрованием найдено 0,0206 моля (72,9%) хлор(ди-*n*-пропил)борана. Бутаноллизом 5,9 г смеси (см. взаимодействие Iв с IIа) с последующей перегонкой выделено 2,2 г

{0,0186 моля, 65%) бутилэтилсульфида с т. кип. 62—66°/44 мм,  $n_D^{20}$  1,4415 [15] и 3,3 г (0,0194 моля, 68%) бутокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. 97—102°/44 мм,  $n_D^{20}$  1,4160 [16].

*Взаимодействие диэтилтиоацетата уксусного альдегида (IV) с хлор-(ди-*n*-бутил)бораном (V).* К 3,5 г (0,0218 моля) V при комнатной температуре прибавлено 3,3 г (0,022 моля) IV. Наблюдалось слабое саморазогревание смеси. После 24-часового стояния перегонкой выделено 0,7 г (25%) этил- $\alpha$ -хлорэтилсульфида с т. кип. 58—63°/35 мм,  $n_D^{20}$  1,4706 и 1,2 г (29,3%) этилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 65—70°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4525, идентифицированного встречным синтезом из этилмеркаптана и тетра-*n*-бутилдидборана.

Перегонкой выделено также 4 г смеси исходных соединений, перегнавшейся при 33—36°/3 мм, в которой титрованием найдено 2,1 г (60%) V.

*Взаимодействие диметиламинодибутилмеркапталя (VI) с тетра-*n*-бутилдидбораном (IIб).* а). При соотношении 2 : 1. К 4,9 г (0,0194 моля) IIб небольшими порциями прибавлено 9,1 г (0,0392 моля) VI. При прибавлении уже первой порции VI наблюдается саморазогревание (60°). После 2-дневного стояния при комнатной температуре определением активного водорода в реакционной смеси найдено 0,0045 моля (23%) IIб. Перегонкой выделено 3,5 г (57,5%) диметиламинометилбутилсульфида с т. кип. 73—76°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4710 и 4,9 г (58,4%) бутилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 125—130°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4555 [17].

б). При соотношении 1 : 1. К 54 г (0,0214 моля) IIб небольшими порциями прибавлено 5,0 г (0,0214 моля) VI. При прибавлении уже первой порции VI наблюдается саморазогревание (60°). После достижения комнатной температуры через смесь пропущен слабый ток аргона для удаления образовавшегося триметиламина в соединенный с обратным холодильником и охлаждаемый до—70° эмеевиковый приемник. Через 25 ч от начала прикапывания эмеевиковый приемник был отключен из системы и подключен к двум склянкам Тищенко с титрованными растворами соляной кислоты. В соединенных солянокислых растворах обратным титрованием кислоты найдено 0,008 моля (37,3%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Перегонкой получена фракция, перегнавшаяся при 81—88°/11 мм, в которой титрованием найдено 0,00524 моля (24,5%) диметиламинометилбутилсульфида. Получено также 5,2 г (0,0243 моля, 56,7%) бутилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана [17] с т. кип. 120—125°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,4555.

*Взаимодействие этилтиоортоформиата с тетра-*n*-бутилдидбораном (IIб).* а). При комнатной температуре. К 5,2 г (0,0206 моля) тетра-*n*-бутилдидборана при комнатной температуре прибавлено 8,3 г (0,0423 моля) тиоортоэфира. После 1-дневного стояния определением активного водорода в реакционной смеси найдено 84%, а через 15 дней—70% IIб. Перегонкой реакционной смеси в вакууме получено 1,4 г (24,6%) диэтилмеркапталя с т. кип. 71—74°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,5035 [18]. Найдено %: С 43,45; Н 9,24.  $C_6H_{12}S_2$ . Вычислено %: С 44,1; Н 8,2. Получено также 2,0 г (25,5%) этилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 103—

106°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,4535. Обратно выделено по 60% исходных тиоортоэффира и IIб.

б). При нагревании. К 4,2 г (0,0166 моля) IIб при комнатной температуре прибавлено 6,8 г (0,0346 моля) тиоортоэффира. После 1-дневного стояния определением активного водорода в реакционной смеси найдено 84% IIб. Смесь нагревалась 8 ч при 95° в колбе с обратным холодильником. Определением активного водорода в реакционной смеси найдено 17% IIб. Перегонкой в вакууме получено 3,8 г (67,8%) диэтилтиоформаль с т. кип. 71—74°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,5035 [18] и 5,7 г (72,9%) этилмеркапто(ди-н-бутил)борана с т. кип. 103—106°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,4535.

## ՄՍՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻ ՔԱՆԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՈՐՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Կ. Ս. ԲԱԴԱԼԻԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է  $\alpha$ -հալոսուլֆիդների, թիոացետալների և էթիլթիոֆորմիատի փոխազդեցությունը զրորդիալկիլբորանի և տետրաալկիլդիբորանի հետ: Ցույց է տրված, որ նշված միացությունների և տետրաալկիլդիբորանի փոխազդեցության դեպքում տեղի է ունենում C—Cl և C—S կապերի խզում:*

## THE INTERACTION OF CERTAIN SULPHUR CONTAINING PRODUCTS WITH ORGANOBORANES

H. B. BAGHDASSARIAN, K. S. BADALIAN and M. H. INJIKIAN

The interaction of  $\alpha$ -halosulphides, thioacetals and ethylthioorthoformiate with chlorodialkylboranes and tetraalkyldiboranes has been investigated. It has been shown that a rupture of C—Cl and C—S bonds occurs in the case of the interaction between the above mentioned compounds and tetraalkyldiboranes.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 27, 809 (1974).
2. Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 246 (1977).
3. Л. Ш. Айриян, Г. Б. Багдасарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 725 (1979).
4. Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 399 (1977).
5. Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, М. А. Шейранян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 35, 379 (1982).
6. Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 2031 (1979).
7. Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, Т. О. Нагапетян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 192 (1979).
8. R. B. Both, C. A. Kaus, J. Am. Chem. Soc., 74, 1415 (1952).
9. Vogel, Cowan, J. Chem. Soc., 1943, 19, Beil, 1, 1969 (1958).
10. Challenger, Rawlings, J. Chem. Soc., 1937, 874. Beil, 1, 1432 (1958).
11. H. J. Vetter, H. Noeth, Z. Anorg. Allg. Chem., 330, 233 (1964).
12. Vogel, Cowan, J. Chem. Soc., 1943, 21; Beil, 1, 1521 (1958).
13. Jones, Reid, J. Am. Chem. Soc., 60, 2455 (1938); Avers, Agruss. J. Am. Chem. Soc., 61, 83 (1939); Beil, 1, 1371 (1958).

14. *Challenger, Rawlings*, J. Chem. Soc., 1937, 874; *Bell*, 1, 1433 (1958).
15. *D. Stromholm*, *Ber.*, 33, 830 (1900); *Vogel, Cowan*, J. Chem. Soc. 1943, 21, *Bell*. 1, 1522 (1958).
16. *Б. М. Михайлов, Т. А. Шеголева*, *ЖОХ*, 29, 3130 (1959).
17. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов*, *Изв. АН СССР*, 1959, 172.
18. *М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уваров*, *Изв. АН СССР*, 1955, 154.

*Армянский химический журнал*, т. 37, № 3, стр. 181—184 (1984 г.)

УДК 542.91547.8342

## СИНТЕЗ 3-АЛКИЛ-11b-МЕТИЛ-1,2,3,4,6,7,8,9,10,11-ДЕКАГИДРО-11bН-БЕНЗО(а)ХИНОЛИЗИНОВ

В. Т. АВЕТЯН, Р. К. ШАХАТУНИ, Л. Г. МЕСРОПЯН,  
Ф. Р. ШИРОЯН и Э. М. АРЗАНУНЦ

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

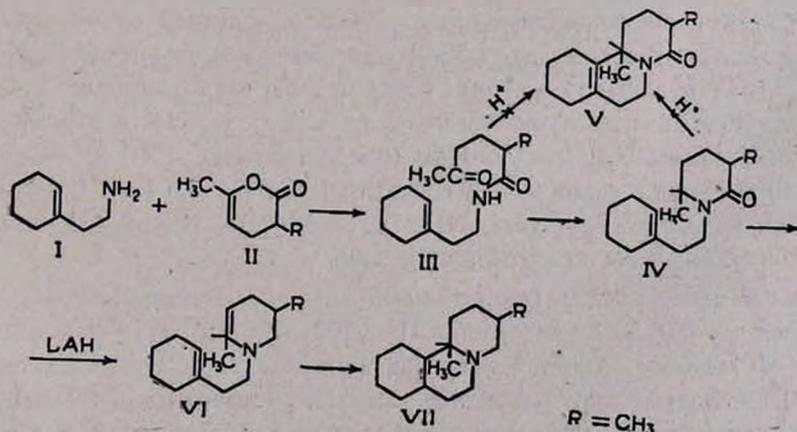
Поступило 30 XII 1982

Приведены данные относительно синтеза 3,11b-диметилдекагидро-11bН-бензо(а)хинолизина. Показано, что енамины VI ( $R=C_2H_5, C_3H_7$ ), за исключением соединения, где  $R=CH_3$ , не циклизуются в соответствующие основания I.

Табл. 3, библиографических ссылок 7.

Кольцевая система бензо(а)хинолизина входит в состав молекул эметина, берберина и других аналогичных им соединений природного происхождения. Известны основания того же строения, проявляющие анальгетическую и психотропную активность [1]. Некоторые авторы рассматривают бензо(а)хинолизидины как аналоги азастероидных гормонов [2], обладающих интересными биологическими свойствами [3].

В связи с этим представлялось интересным осуществить синтез новых соединений этого ряда и изучить их биологические свойства. Синтез осуществлялся по следующей схеме:



Конденсация циклогексенилэтиламина I [4] с эполактонами II [5] в кетоамиды III проводилась в бензольном растворе. Все кетоамиды II—вязкие, смолообразные вещества, за исключением соединения с  $R=CH_3$ .

Циклизация амидов III проводилась кипячением их метанольных растворов, содержащих каталитическое количество соляной кислоты. При этом оказалось, что вместо ожидаемых трициклических амидов V образуются енамиды IV. Поскольку известно, что енамины легко подвергаются циклизации в присутствии минеральных кислот [6], енамиды IV восстанавливались аломогидридом лития (АГЛ) в соответствующие енамины VI, циклизация которых по [7] должна была привести к трициклическим основаниям VII.

Оказалось, что енамины VI с  $R=C_2H_5$ ,  $C_3H_7$  не образуют соответствующих трициклических оснований VII. Исключение составляет соединение с  $R=CH_3$ .

Строение VII ( $R=CH_3$ ) подтверждалось отсутствием полосы поглощения енаминой двойной связи в ИК спектре, а также отсутствием сигнала винильного протона циклогексенового кольца в ПМР спектре в области 5,4 м. д. Появление сигнала в области 1,2 м. д. свидетельствует об угловом положении метильной группы при C-11b.

Фармакологическое исследование гидрохлорида I ( $R=CH_3$ ) показало, что в опытах на мышах это соединение в дозе 1 мг/кг не оказывает заметного влияния на их поведение и температуру. В больших дозах вызывает небольшое понижение температуры, угнетение поведения и двигательной активности.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, ПМР спектры—на радиоспектрометре «Varian T-60». В качестве внутреннего стандарта использован ТМС. ТСХ проводилась на  $Al_2O_3$  II степени активности в системе бензол—метанол (10 : 1). Проявление—парами йода.

1-Циклогексенилэтиламиды- $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -ацетилмасляных кислот (III). Раствор 5 г (0,04 моля) циклогексенилэтиламина и 0,04 моля II в 120—140 мл абс. бензола кипятился 14 ч. Остаток, полученный после упаривания бензола, растворялся в эфире. Эфирный раствор промывался 5% соляной кислотой, водой, затем 5% раствором соды, снова водой и высушивался над сульфатом натрия. Эфирный раствор упаривался до небольшого объема и пропускался через колонку с окисью алюминия. ИК спектр (III,  $R=CH_3$ ),  $cm^{-1}$ : 1670 (C=O амидн.), 1710 (C=O кет.), 1570 (вторая амидн. полоса). ПМР спектр (III,  $R=CH_3$ ) ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 2,2 с (3H,  $CH_3CO$ ), 7,0 с (1H,  $NHCO$ ), 5,4 с (1H, винильный протон). Выходы и константы кетоамидов III даны в табл. 1.

N-1-Циклогексенилэтил-3-алкил-6-метил-5,6-дегидропиперидоны - 2 (IV). Раствор 0,01 моля кетоамида III в 100—120 мл метанола, содержащего 5—6 мл конц. соляной кислоты, кипятился с обратным холодильником 10 ч. Затем спирт отгонялся, остаток растворялся в хлороформе, промывался водой, после чего упаривался до небольшого объема и про-

пускался через колонку с окисью алюминия. ИК спектр (IV, R=CH<sub>3</sub>), см<sup>-1</sup>: 1660 (C=O). ПМР спектр (IV, R=CH<sub>3</sub>) (CCl<sub>4</sub>) δ, м. д.: 2,1 с (3H, CH<sub>3</sub>C=C), 5,3 с (1H, HC=C) (табл. 2).

Таблица 1

Кетоамиды III

III, R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub>
			C	H	N	C	H	N	
CH <sub>3</sub>	80	58—59*	72,10	10,1	6,06	71,71	9,96	5,57	0,72
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77	—	72,25	9,96	5,00	72,45	10,18	5,28	0,70
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	64	—	72,75	10,01	4,85	73,11	10,39	5,01	0,66

\* Перекристаллизация из *n*-гептана,

Таблица 2

Енамиды IV

IV, R	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub>
		C	H	N	C	H	N	
CH <sub>3</sub>	74	77,00	9,50	5,92	77,25	9,87	6,00	0,85
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67	77,63	10,19	6,00	77,73	10,12	5,66	0,82
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	65	77,02	10,21	5,22	77,92	10,34	5,22	0,79

*N*-1-Циклогексенилэтил-2-метил-5-алкил-2,3-дегидропиперидины (VI). К раствору 5,5 г (0,1 моля) АГЛ в 200 мл абс. эфира при перемешивании в атмосфере азота прибавлялось 0,04 моля IV в 50—60 мл абс. эфира. Смесь кипятилась 22—24 ч, затем разлагалась 10% раствором едкого натра. Эфирный раствор высушивался над сульфатом магния, затем упаривался до небольшого объема и пропускался через колонку с окисью алюминия. После отгонки растворителя енамины VI получались в виде тягучих неперегоняющихся масел. ПМР спектр (VI, R=CH<sub>3</sub>) (CCl<sub>4</sub>), δ, м. д.: 2,1с (3H, CH<sub>3</sub>C=C), 5,4с (1H, HC=C). В ИК спектре отсутствует полоса поглощения амидной карбонильной группы (табл. 3).

Таблица 3

Енамины VI

VI, R	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub>
		C	H	N	C	H	N	
CH <sub>3</sub>	65	81,87	11,10	0,24	82,19	11,41	6,39	0,54
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	61	81,90	11,60	5,88	82,40	11,58	6,00	0,52
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	62	82,39	11,50	5,79	82,59	11,74	5,66	0,51

3,11b-Диметил-1,2,3,4,6,7,8,9,10,11-декагидро-11bH-бензо(a)хиноли-  
зин (VII, R=CH<sub>3</sub>). Раствор 3,6 г (0,01 моля) енамина VI (R=CH<sub>3</sub>) в  
40 мл метанола и 100 мл 36% соляной кислоты кипятился 1 ч, затем  
спирт отгонялся в вакууме водоструйного насоса. После охлаждения  
водный раствор подщелачивался 10% раствором едкого натра и экстра-  
гировался эфиром. Эфирные вытяжки сначала высушивались над едким  
кали, затем над сульфатом магния. Прибавлением эфирного раствора  
хлористого водорода выделялся гидрохлорид. Свободное основание по-  
лучалось обработкой водного раствора гидрохлорида щелочью, которое  
очищалось пропусканием его эфирного раствора через колонку с окисью  
алюминия. Основание представляет собой маслообразное инеперегоняю-  
щееся вещество. ПМР спектр (VII, R=CH<sub>3</sub>) (CCl<sub>4</sub>), δ, м. д.: 1,2с (3H,  
CCN<sub>3</sub>), 0,8—1,0τ (3H, CH<sub>3</sub>CH). Выход 2,4 г (66,6%). Найдено %: С 82,01;  
Н 11,70; N 6,25. C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>N. Вычислено %: С 82,19; Н 11,41; N 6,39. R<sub>f</sub> =  
0,63. Гидрохлорид, т. пл. 205—208°. Найдено %: Cl 13,54; C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>ClN.  
Вычислено %: Cl 13,89.

3-ԱԼԿԻԼ-11b-ՄԵԹԻԼ-1,2,3,4,6,7,8,9,10,11-ԴԵԿԱԶԻԴՐՈ-11bH-ԲԵՆՉՈ(a)  
ԽԻՆՈԼԻԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Վ. Թ. ԱՎԵՏՅԱՆ, Հ. Կ. ՇԱԿԽԱՏՈՒՆԻ, Լ. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Յ. Ռ. ՇԻՐՈՅԱՆ և է. Մ. ԱՐԶԱՆՈՒՆՏ

Ուսումնասիրված է մի քանի տեղակալված դեկահիդրոբենզո(a)խինոլի-  
զինների սինթեզը: Ցույց է տրված, որ մեթիլ տեղակալված ենամինը (VI,  
R=CH<sub>3</sub>) ցիկլանում և 3,11b-դիմեթիլ-1,2,3,4,6,7,8,9,10,11-դեկահիդրո-11bH-  
բենզո(a)խինոլիզինի, իսկ էթիլ և պրոպիլ տեղակալված ենամինները (VI,  
R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) չեն ցիկլանում:

3-ALKYL-11b-METHYL-1,2,3,4,6,7,8,9,10,11-DECAHYDRO-  
-11bH-BENZO(a)QUINOLIZINES

V. T. AVETIAN, R. K. SHAKHATUNI, L. G. MESROPIAN,  
F. R. SHIROYAN and E. M. ARZANUNTS

The synthesis of several substituted decahydrobenzo(a)quinolizines  
has been investigated. It has been shown that the methylsubstituted  
enamine cyclizes into 3,11b-dimethyl-1,2,3,4,6,7,8,9,10,11-decahydro-11bH-  
benzo(a)quinolizine, whereas the ethyl and propyl-substituted enamines  
do not cyclize.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Gootjes, W. Th. Nauta, Rec. trav. chim., 84, 1183 (1965). 85, 491, 966 (1966).
2. Norman A. Nelson, James M. Shuck, Can. J. chem., 43, 1527 (1965).
3. Г. Н. Жукуегу, Г. Н. Дорофеевко, Б. М. Савин, Усп. хим. 39, 646 (1970).
4. O. Shider, J. Hellerbach, Helv. chim. Acta, 33, 1437 (1950).
5. Փ. Ր. Շիրոյան, Լ. Վ. Խաչաքյան, Ա. Ր. Մկրտչյան, Ա. Գ. Թերչյան, Գ. Թ. Կաթուղյան, Արմ. քիմ. թ., 20, 649 (1967).
6. E. Wenkert, K. G. Dave, F. Haglid, J. Am. Chem. Soc., 87, 5961 (1965).
7. John W. Huffman, J. Am. Chem. Soc., 80, 5193 (1958).

## СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### VIII. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 1,3,5-ТРИАЦИЛГЕКСАГИДРО-СИММ-ТРИАЗИНОВ И 1,3,5,7-ТЕТРААЦИЛ-1,3,5,7-ТЕТРААЗАЦИКЛООКТАНОВ

Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Г. Г. МИНАСЯН

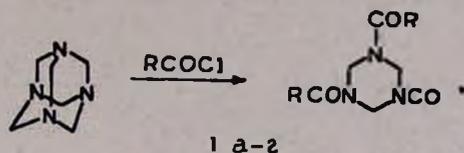
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мяндожяна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 III 1982

Взаимодействием хлорангидридов карбоновых кислот с уротропином или 3,7-диацил-1,3,5,7-тетраазабидцикло(3,3,1)нонанами синтезированы 1,3,5-триацилгексагидро-симм-триазины и 1,3,5,7-тетраацил-1,3,5,7-тетраазациклооктаны.

Табл. 1, библиографические ссылки 3.

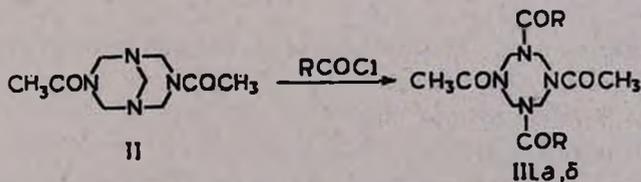
В продолжение ранее начатой работы [1—3] взаимодействием уротропина с хлорангидридами бромуксусной,  $\gamma$ -хлормасляной и *p*-нитробензойной кислот или метиловым эфиром хлоругольной кислоты синтезированы соответствующие 1,3,5-триацил- и 1,3,5-трикарбометоксигексагидро-симм-триазины (I).



а. R = BrCH<sub>2</sub>; б. R = Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>  
в. R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-*p*; г. R = CH<sub>3</sub>O

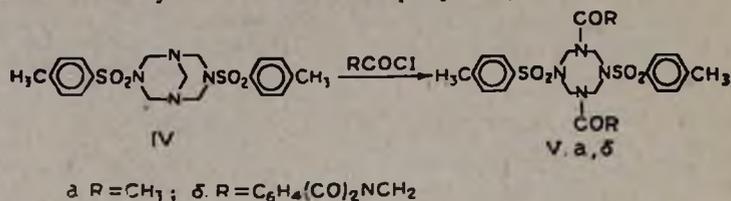
Нами показано, что продукты взаимодействия уротропина с уксусным ангидридом [2] или тозилхлоридом [3], т. е. 3,7-диацетил- и 3,7-ди(толилсульфонил)-1,3,5,7-тетраазабидцикло(3,3,1)нонаны, при реакции с хлорангидридами карбоновых кислот образуют соответственно 1,3,5,7-тетраацил- или 1,5-диацил-3,7-ди(толилсульфонил)-1,3,5,7-тетраазациклооктаны.

Так, взаимодействием 3,7-диацетил-1,3,5,7-тетраазабидцикло(3,3,1)нонана (II) с хлорангидридами  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты или фталилглицина синтезированы соответствующие 1,5-бис( $\beta$ -хлорпропионил)- или 1,5-бис(фталилглицил)-3,7-диацетил-1,3,5,7-тетраазациклооктаны (III).



а. R = Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; б. R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>

При взаимодействии же 3,7-дитозил-1,3,5,7-тетраазабицикло(3,3,1)нонана (IV) с хлорангидридами уксусной кислоты и фталилглицина получаются соответственно 1,5-диацетил- или 1,5-бис(фталилглицил)-3,7-дитозил-1,3,5,7-тетраазабициклооктаны (Va, б) (при взаимодействии тозилхлорида с II в аналогичных условиях Va не образуется).



Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК (Ia-г, IIIб, Va, б), ПМР (Ia-г, IIIa) и масс-спектров (Iб, г, IIIa). Чистота установлена ТСХ.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—в CDCl<sub>3</sub> (Ia, в, г, IIIa) или CD<sub>3</sub>OD (Iб) на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС; масс-спектры—на МХ 1320. ТСХ проведена на силуфолу UV-254 в системах: *n*-пропанол—вода, 7:3 (А); *n*-бутанол—уксусная кислота—вода, 3:1:1 (Б); ацетон—гексан, 3:5 (В). Проявитель—пары йода.

Таблица

1,3,5-Триацилгексагидро-симм-триазины (I) и 1,3,5,7-тетраацил-1,3,5,7-тетраазабициклооктаны (III, V)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	R <sub>f</sub>	Найдено, %				Вычислено, %			
				С	Н	N	Cl, Br или S	С	Н	N	Cl, Br или S
Ia	40	191—192 (с разл.)	0,57 (А)	24,43	2,90	9,60	53,30	24,03	2,69	9,34	53,28
Iб	80	144—145	0,71 (А)	44,35	6,00	11,06	27,09	44,96	6,04	10,50	26,54
Iв	79	175—176	0,54 (А)	54,32	3,03	15,40		53,94	3,39	15,73	
Iг	60	125—127	0,70 (А)	41,40	5,80	15,93		41,38	5,75	16,09	
IIIa	50	140—141	0,58 (А)	43,70	5,32	15,09	18,30	44,10	5,77	14,70	18,63
IIIб	47	270—272 (с разл.)	0,71 (Б)	58,29	5,17	14,10		58,52	4,56	14,79	
Va	25	119—12)	0,44 (В)	51,68	5,90	10,68	12,50	51,96	5,51	11,02	12,60
Vб	25	144—146	0,47 (В)	56,53	4,10	11,30	8,57	57,28	4,02	10,65	8,02

1,3,5-Триацил- и 1,3,5-трикарбометоксигексагидро-симм-триазины (I). а) К раствору 1,4 г (0,01 моля) уротропина в смеси 30 мл ТГФ и 10 мл воды прибавляют бикарбонат натрия до расслоения. Добавляют при перемешивании в течение 30 мин 0,04—0,05 моля хлорангидрида бромуксусной, γ-хлормасляной кислоты или метилового эфира хлоругольной кислоты и перемешивают еще 2—4 ч. Слой ТГФ упаривают, остаток кри-

сталлизируют эфиром или водой и перекристаллизовывают из 50% этанола (Ia, б) или воды (Iг). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : Ia, б—1640—1660 (СО амид.); Iг—1690 (СО уретан.). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: Ia—5,1 с (6H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4,0 с (6H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); Iб—4,64 с (6H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3,47 т (6H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 2,0 м (12H,  $\text{COCH}_2\text{CH}_2$ ); Iг—5,1 с (6H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 0,7 с (9H,  $\text{CH}_3$ ). Iб— $M=400$ , Iг— $M=261$  (масс-спектрометрически).

б) К раствору 2,8 г (0,02 моля) уротропина в смеси 100 мл диоксана и 15 мл воды при перемешивании в течение 2 ч прибавляют по каплям 13 г (0,07 моля) хлорангидрида *p*-нитробензойной кислоты в 20 мл диоксана. Реакционную смесь время от времени нейтрализуют триэтиламином (8 мл). Перемешивают еще 2 ч и удаляют растворитель под вакуумом. Остаток протирают 50 мл 10% раствора бикарбоната натрия, 100 мл воды и перекристаллизовывают из этанола (Iв). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1540 ( $\text{NO}_2$ ), 1600 (аром.), 1640 (СО амид.). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 7,4 с (12H, аром.), 5,26 с (6H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ).

*1,3,5,7-Тетраацил-1,3,5,7-тетраазациклооктаны (III)*. а) К раствору 4,25 г (0,02 моля) II в смеси 100 мл диоксана и 30 мл воды прибавляют бикарбонат натрия до расслоения. Добавляют при перемешивании в течение 30 мин 6,35 г (0,05 моля) хлорангидрида  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты и перемешивают еще 1,5 ч. Слой диоксана упаривают в вакууме, остаток растворяют в 100 мл этилацетата, промывают водой (2×20 мл) и упаривают досуха. Остаток кристаллизуют абс. эфиром и перекристаллизовывают из 50% этанола (IIIa). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 5,0 с (8H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3,76 т (4H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 2,92 т (4H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 2,22 с (6H,  $\text{CH}_3$ ).  $M=381$  (масс-спектрометрически).

б) К раствору 0,85 г (0,004 моля) II в 30 мл диоксана при 80° прибавляют по каплям раствор 2 г (0,009 моля) хлорангидрида фталилглицина в 10 мл диоксана и по мере подкисления нейтрализуют триэтиламином (всего длится 10 ч). Осадок фильтруют, промывают водой, раствором соды, снова водой (IIIб). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1620 (аром.), 1685 (СО амид.), 1730, 1780 (СО имид.).

*1,5-Диацил-3,7-ди(толилсульфонил)-1,3,5,7-тетраазациклооктаны (V)*. К раствору 1,96 г (0,0045 моля) IV в 150 мл ДМФА прибавляют при 80° и перемешивании 13 г (0,06 моля) хлорангидрида фталилглицина в 10 мл ДМФА или 8 г (0,1 моля) хлористого ацетила. По мере подкисления нейтрализуют триэтиламином (всего длится 18 ч). ДМФА перегоняют в вакууме, остаток растворяют в 10 мл ацетона и выливают на 250 мл воды. Осадок фильтруют, промывают водой, раствором соды, водой и перекристаллизовывают из этанола (Va,б). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : Va—1580, 1600 (аром.), 1685 (СО амид.); Vб—1600 (аром.), 1680 (СО амид.), 1730, 1780 (СО имид.).

Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՆՑԱՆ Ե Զ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ

Կարրոնաթթուների քլորանհիդրիդների և ուրոտրոպինի կամ 3,7-դիացիլ-1,3,5,7-տետրաազապրիցիկլո (3.3.1) նոնանների փոխազդեցությամբ սինթեզված են 1,3,5-տրիացիլ հեքսահիդրո-սիմ-տրիազիններ և 1,3,5,7-տետրաացիլ-1,3,5,7-տետրաազապրիկլոկտաններ:

## SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF POLYHEDRAL COMPOUNDS

### VIII. SYNTHESIS OF SOME 1,3,5-TRIACYLHEXAHYDRO-*sym*-TRIAZINES AND 1,3,5,7-TETRAACYL-1,3,5,7-TETRAAZACYCLOOCTANES

Ts. Ye. AGAJANIAN and H. G. MINASSIAN

1,3,5-Triacylhexahydro-*sym*-triazines and 1,3,5,7-tetraacyl-1,3,5,7-tetraazacyclooctanes have been synthesized by the interaction of carboxylic acid chlorides and urotropine or 3,7-diacyl-1,3,5,7-tetraazabicyclo-(3,3,1)nonanes.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Ե. Ագաճյան, Գ. Գ. Մինասյան, *Արմ. քիմ. շ.*, 34, 74 (1981).
2. Ս. Ե. Ագաճյան, Գ. Գ. Մինասյան, *Արմ. քիմ. շ.*, 35, 315 (1982).
3. Ս. Ե. Ագաճյան, Գ. Գ. Մինասյան, Ք. Ջ. Տախնազարյան, *Արմ. քիմ. շ.*, 36, 181 (1983).

*Армянский химический журнал*, т. 37, № 3, стр. 188—192 (1984 г.)

УДК 541.64+547.314+547.333

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПАРГИЛАМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ПАЛЛАДИЯ

Գ. Վ. ԱՄԲԱՐՇՄՅԱՆ, Ս. Ե. ԵՎՈՐԿՅԱՆ, Վ. Գ. ԽԱՐԱՏՅԱՆ, Վ. Ե. ԳԱՎԱԼՅԱՆ,  
Ա. Ա. ՏԱԿՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ և Լ. Ա. ԱԿՕՍՅԱՆ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 XII 1982

Изучена полимеризация азотсодержащих моно- и дипропаргиловых соединений в среде пиридина или ДМФА под действием хлористого палладия. Показано, что дипропаргиламины полимеризуются по циклическому механизму с образованием растворимых полисопряженных циклополимеров.

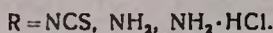
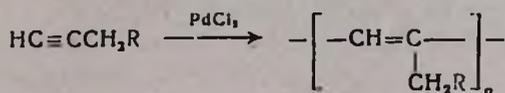
Табл. 2, библи. ссылок 11.

Пропаргиламины—малоизученный класс ацетиленовых мономеров. В литературе описана только термическая полимеризация ряда алкилпропаргиланилинов [1], по полимеризации дипропаргиламинов данных

нет. Настоящая статья посвящена полимеризации N-пропаргил- и N,N-дипропаргиламинов под действием хлористого палладия в среде пиридина или ДМФА—эффективной каталитической системы полимеризации различных классов моно- и диацетиленовых соединений [2—4].

Как показали наши исследования, пропаргиламин в среде кипящего пиридина или ДМФА под влиянием хлористого палладия полимеризуется по тройной связи с выходом полимера, достигающим 70%. Однако синтез полипропаргиламина из пропаргиламина невыгоден, поскольку выход самого пропаргиламина весьма низок [5]. Целесообразнее его синтезировать полимеризацией гидрохлорида пропаргиламина или пропаргилтиоизоцианата в присутствии хлористого палладия с последующим превращением полученных полимеров в полипропаргиламин.

Большую склонность к полимеризации гидрохлорида пропаргиламина и пропаргилтиоизоцианата по сравнению с пропаргиламином (табл. 1) можно объяснить влиянием акцепторных заместителей. С хорошим выходом (65%) полимеризуется также пропаргиланилин, в молекуле которого у азота имеется как фенильная группа, так и водород, способный образовать водородную связь с катализатором [6].

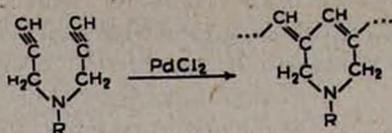


N,N-Диэтилпропаргиламин, как и следовало ожидать, полимеризуется значительно хуже (выходы не превышают 10%). В этом случае склонность к полимеризации также повышается при переводе азота в оиевое состояние. Так, в отличие от N,N-диэтилпропаргиламина триэтилпропаргиламмоний хлорид и гидрохлорид N,N-диэтилпропаргиламина полимеризуются с выходами полимеров 21,8 и 34,2%, соответственно.

Полипропаргиламин—коричневый порошок, не растворимый в органических растворителях; частичное растворение наблюдается в минеральных кислотах. Независимо от способа получения содержание азота в полипропаргилаmine значительно ниже вычисленного. Это обусловлено спонтанным отщеплением молекул аммиака. Гидрохлорид полипропаргиламина стабилен. Отщепление аммиака может протекать как за счет двух соседних NH<sub>2</sub> групп, так и за счет межмолекулярной реакции, что в свою очередь приводит к структурированию полимера. Необычная реакция выделения аммиака из макромолекул полипропаргиламина, как и высокая подвижность брома в полипропаргилбромиде [2], специфичны для полисопряженных систем.

Полимеры N-пропаргиланилина ([η]=0,063) и N,N-диэтилпропаргиламина ([η]=0,098) в отличие от полипропаргиламина растворимы в органических растворителях и не структурируются в конденсированном состоянии даже при длительном хранении (эффект объемной группы).

Решить задачу синтеза растворимых полисопряженных систем, содержащих аминные группы, с хорошими выходами удалось циклополимеризацией N,N-дипропаргиламинов.



При полимеризации дипропаргиламинов в среде пиридина выходы полимеров составляют 80—90% ( $[\eta] = 0,025 \div 0,045$ ). Замена пиридина на ДМФА несколько снижает выходы, однако при этом повышаются молекулярные массы  $[\eta] = 0,05 \div 0,06$ , (табл. 2). Аналогично циклополимеризации других дипропаргильовых соединений [3—6] и в этом случае имеют место, с одной стороны, полная реализация тройных связей, с другой — активация последних при сочетании двух пропаргильовых групп в одной молекуле.

Полученные полимеры — окрашенные порошки. В ИК спектрах имеется поглощение в области  $1630\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ , характерное для полисопряженной системы. Все они парамагнитны и дают сигнал ЭПР. Полимеры на основе монопропаргиламинов — темно-окрашенные, характеризуются большей концентрацией неспаренных электронов ( $10^{19}\text{ спин/г}$ ), их электропроводности лежат в области  $10^{-9}\text{--}10^{-10}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Полимеры на основе дипропаргиламинов имеют более светлую окраску, характеризуются меньшей концентрацией неспаренных электронов ( $10^{17}\text{ спин/г}$ ), а по электропроводности, скорее, изоляторы ( $10^{-14}\text{--}10^{-15}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ).

### Экспериментальная часть

ИК спектры образцов в виде таблеток с КВг снимали на спектрометре UR-20. Электропроводность полимеров измеряли в ячейке диаметром 18 мм под давлением  $500\text{ кг/см}^2$  с помощью прибора МОМ-3М. Толщина полимерных таблеток колебалась в пределах 0,4—0,7 мм. Спектры ЭПР снимали на спектрометре ИХФ-2; эталоном служил дифенилпикрилгидразил. Пропаргиламин [5], его гидрохлорид [5], диэтилпропаргиламин [7], пропил- [8], бутил- [9], фенил- [10] и  $\alpha$ -нафтилдипропаргиламины [11] синтезировали по известным методам.

*Пропаргилтиоизоцианат.* К 15,2 г (0,2 моля) роданистого аммония в виде взвеси в 30 мл этилового спирта при перемешивании медленно добавляли 23 г (0,2 моля) бромистого пропаргила. Перемешивание продолжали 2 ч при умеренном кипении реакционной смеси ( $80\text{--}85^\circ$ ). После охлаждения обрабатывали водой, продукт высаливали NaCl, экстрагировали эфиром и сушили над хлористым кальцием. Получено 7,5 г (40,1%) пропаргилтиоизоцианата с т. кип.  $73^\circ/12\text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,5152$ ,  $d_4^{20} 1,1026$ . Найдено %: N 14,51; S 33,15.  $C_4H_3NS$ . Вычислено %: N 14,42; S 33,01.

*Полимеризация.* Раствор 0,02 моля ацетиленового соединения и 0,0006 моля хлористого палладия (3 мол.%) в 20 мл пиридина или ДМФА кипятили 5 ч. Полимеры на основе моноацетиленовых мономеров выделяли осаждением эфиром. Полимеры пропил- и бутилдипропаргиламинов выделяли отгонкой растворителя, очищали осаждением из ра-

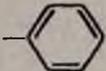
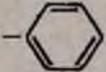
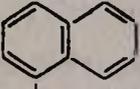
створа в ДМФА водным аммиаком (12%). Полимеры фенил- и  $\alpha$ -нафтилдипропаргиламинов осаждали из реакционной смеси водой, очищали повторным осаждением из раствора в ДМФА водой. Полимеры сушили до постоянного веса при 54° и 12 тор.

Таблица 1  
Полимеры на основе монопропаргиловых соединений

R	Среда	Выход, %	N, %	
			найдено	вычислено
NCS	Пиридин	100	14,10	14,42
NCS	ДМФА	96	14,07	14,42
NH <sub>2</sub> ·HCl	ДМФА	100	15,07	15,30
NH <sub>2</sub>	Пиридин	42	16,30	25,42
NH <sub>2</sub>	ДМФА	72	16,74	25,42
NCS → NH <sub>2</sub>	--	100*	16,93	25,42
NH <sub>2</sub> ·HCl → NH <sub>2</sub>	—	95*	16,70	25,42
NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Пиридин	66	11,20	10,69
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Пиридин	7	11,96	12,59
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	ДМФА	10	12,05	12,59

\* С учетом выделения NH<sub>3</sub>.

Таблица 2  
Полимеры на основе дипропаргиламинов

R	Среда реакции	Выход, %	Азот, %	
			найдено	вычислено
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	Пиридин	84	10,06	10,36
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	ДМФА	47	9,71	10,36
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Пиридин	88	8,79	9,38
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	ДМФА	87	9,74	9,38
	Пиридин	89	8,06	8,28
	ДМФА	85	8,01	8,28
	Пиридин	91	6,61	6,39

Полипропаргиламин из полипропаргилтиоизоцианата. К 1,14 г полипропаргилтиоизоцианата добавляли 40 мл 22% соляной кислоты и кипятили 10 ч (до прекращения выделения CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S). Полимер фильтровали, промывали 10% водным раствором КОН и сушили. Получено 0,65 г полипропаргиламина в виде не растворимого в органических растворителях коричневого порошка, в ИК спектре которого отсутствует поглощение в области 2060 см<sup>-1</sup>, характерное для —N=C=S группы, и имеется полоса в области 3400—3200 см<sup>-1</sup>, соответствующая NH<sub>2</sub>.

Полипропаргиламин из гидрохлорида. 1,8 г гидрохлорида полипропаргиламина в 50 мл 10% раствора КОН перемешивали при комнатной температуре 4—5 ч. Полимер фильтровали, промывали водой и сушили. Получено 1,04 г (95,4%) полипропаргиламина.

ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄԻ  
ՔԼՈՐԻԴԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ, Ս. Բ. ԳՆՎՈՐԳՅԱՆ, Վ. Հ. ԿՈՒԱՏՅԱՆ, Վ. Բ. ՂԱՎԱԼՅԱՆ,  
Հ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Լ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մի շարք ազոտ պարունակող մոնո- և դիպրոպարգիլային միացությունների պոլիմերացումը պիրիդինի կամ դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում պալադիումի քլորիդի ազոտեթիմայր. Ցույց է տրված, որ դիպրոպարգիլամինները պոլիմերանում են ցիկլիկ մեխանիզմով՝ լուծելի բազմազոտորդված ցիկլոպոլիմերների առաջացմամբ: Ուսումնասիրված են ստացված պոլիմերների որոշ էլեկտրաֆիզիկական հատկությունները:

THE POLYMERIZATION OF PROPARGYLAMINES IN THE  
PRESENCE OF PALLADIUM CHLORIDE

G. V. AMBARTSUMIAN, S. B. GUEVORKIAN, V. G. KHARATIAN,  
V. B. GAVALIAN, A. A. SAAKIAN, S. G. GRIGORIAN and L. A. AKOPIAN

The polymerization of a variety of nitrogen-containing mono- and dipropargylic compounds in the presence of palladium chloride has been investigated in pyridine and dimethylformamide media. It has been shown that dipropargylamines polymerize by a cyclic mechanism with the formation of soluble polyconjugated cyclopolymers. Certain electro-physical properties of these polymers have been studied as well.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Х. Юсупбеков, И. Вахплов, А. Б. Кучкаров, Ф. К. Курбанов, М. Мирзабеков, ВМС, Б16, 563 (1973).
2. Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян, ВМС, А17, 2517 (1975).
3. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацоян, ВМС, А19, 271 (1977).
4. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, М. С. Мацоян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 30, 771 (1977).
5. U. K. Dgassy, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Soc., 76, 1404 (1955); РЖХ, 1957, 26684.
6. H. Singer, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., A, 1968, 849.
7. R. F. Parcell, C. B. Pollard, J. Am. Chem. Soc., 72, 2385 (1950).
8. G. F. Hennlon, R. H. Ode, J. Org. Chem., 31, 1975 (1966).
9. G. B. Butler, R. A. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 76, 713 (1954).
10. W. Reppel, Liebigs Ann. Chem., 596, 77 (1955).
11. А. М. Сладков, А. Г. Шабанова, Проблемы получения полупродуктов органического синтеза, Изд. «Наука», Л., 1967, стр. 110.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ПРОИЗВОДНЫМИ ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ И ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАНОМ

М. Л. ЕРИЦЯН, Р. А. КАРАМЯН, Н. П. ЕРИЦЯН,  
Ш. А. САГАТЕЛЯН и К. А. КАРАПЕТЯН

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

Поступило 16 VI 1982

Исследовано взаимодействие производных изоциануровой кислоты с диметилдихлорсиланом. В результате получены кремнийорганические олигомеры, содержащие *симм*-триазиновые циклы в цепи.

Табл. 1, библиограф. ссылок 10.

Кремнийорганические соединения и полимеры на их основе довольно широко используются при создании терлостойких композиционных материалов [1—3]. Получение кремнийорганических полимеров в основном осуществляется методом поликонденсации. В качестве мономера зачастую используют диметилдихлорсилан [4, 5]. В литературе практически отсутствуют данные по получению кремнийорганических полимеров и смол, содержащих *симм*-триазиновые циклы в цепи. Между тем, эти олигомерные материалы могут быть использованы в качестве фунгицидов, антипиренов, эффективных добавок при создании композиционных материалов различного назначения.

Целью данной работы является синтез ряда олигомерных продуктов на основе производных изоциануровой кислоты и диметилдихлорсилана. Использованы: трис-1,3,5-метилолизоцианурат, трис-1,3,5-(2-гидрокси-3-феноксипропил)изоцианурат, трис-1,3,5-(2-гидрокси-3-хлорпропилоксиметил)изоцианурат, трис-1,3,5-(1,6-дихлорпрокси-3-хлор-3-циклогексенил)метилизотиоцианурат.

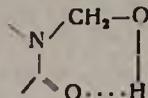
В результате реакции между вышепредставленными соединениями и диметилдихлорсиланом независимо от температуры и продолжительности реакции образуются нешитые продукты, растворимые во многих органических растворителях.

Как известно [6], при реакции трифункциональных соединений с бифункциональными при степени конверсии мономеров ( $\alpha$ ), равной 0,4 и выше, начинается гелеобразование. Однако в исследуемых системах даже при довольно высоких температурах (90—95°) не наблюдается выделения сшитого продукта.

Полученные продукты являются олигомерами. Отсутствие хлора в продуктах реакции говорит о полном расходовании диметилдихлорсилана в процессе поликонденсации. Отсутствие же трехмерных сеток в продуктах реакции и их олигомерность, по всей вероятности, говорят в пользу циклообразования в процессе поликонденсации, приводящего к снижению вероятности трехмерной поликонденсации между реагирующими соединениями.

Синтезированные олигомеры исследовали методом ИК спектроскопии. Олигомерность полученных продуктов подтверждена численными значениями молекулярных масс.

Необходимо отметить, что реакционная способность трис-1,3,5-оксиметильного производного изоциануровой кислоты по отношению к диметилдихлорсилану значительно ниже, чем других производных изоциануровой кислоты. Низкая реакционная способность, по-видимому, объясняется наличием водородной связи:



Действительно, в ИК спектрах трис-1,3,5-оксиметиллоизоцианурата четко обнаруживаются поглощения в области 2990—3450 см<sup>-1</sup>, соответствующие «свободным» и «связанным» гидроксильным группам. Характеристики олигомеров приводятся в таблице.

### Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрофотометре UR-20. Трис-1,3,5-метиллоизоцианурат получен согласно [7]. Трис-1,3,5-(2-гидрокси-3-хлорпропил)оксиметилизоцианурат, трис-1,3,5-(2-гидрокси-3-феноксипропил)изоцианурат получены согласно [8, 9]. Мол. массы продуктов определяли методом эбулиоскопии [10]. В качестве растворителя использовали диоксан.

Олигомеры на основе производных изоциануровой кислоты и диметилдихлорсилана

Таблица

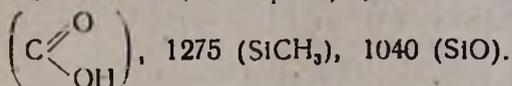
Продукты	Цвет	Мол. масса	Найдено, %					Температура размягчения, °С
			N	C	H	Si	Cl	
I	Бесцветный	800 ± 80	15,05	34,5	4,4	9,95	—	70—80
II	Светло-коричневый	1800 ± 85	6,23	60,54	5,31	4,0	—	89—92
III	Коричневый	1600 ± 80	7,21	36,21	4,9	4,85	12,9	—
IV	Коричневый	2600 ± 80	4,55	43,3	3,25	2,0	11,85	96—98

*Взаимодействие трис-1,3,5-метиллоизоцианурата с диметилдихлорсиланом (ДМДХС).* В реактор при 40—45° загружали 0,1 моля ДМДХС, постепенно добавляли 0,1 моля трис-1,3,5-метиллоизоцианурата и при постоянном перемешивании температуру доводили до 95—100°. Перемешивание продолжали 1,5—2 ч. В процессе реакции наблюдается выделение HCl. После окончания реакции продукт неоднократно промывали этиловым спиртом и затем сушили при 45—50° в вакууме 10—15 тор 8—10 ч. ИК спектр I, ν, см<sup>-1</sup>: 763 (изоциануратное кольцо), 1040 (SiO), 1275 (SiCH<sub>3</sub>) 3200—3400 (OH).

*Взаимодействие трис-1,3,5-(2-гидрокси-3-феноксипропил)изоцианурата с ДМДХС.* Реакцию проводили аналогично предыдущей при 60—65° в течение 1,5—2 ч. ИК спектр II,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 763 (изоциануратное кольцо), 1040 (SiO), 1275 (SiCH<sub>3</sub>) 3200—3400 (OH), 1220 (OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

*Взаимодействие трис-1,3,5-(2-гидрокси-3-хлорпропилоксиметил)изоцианурата с ДМДХС.* При 50—60° и перемешивании к 0,1 моля ДМДХС добавляли 0,1 моля трис-1,3,5-(2-гидрокси-3-хлорпропилоксиметил)изоцианурата. Температуру доводили до 80—90° и продолжали перемешивание до прекращения выделения HCl (1,5—2 ч). После завершения реакции продукт обрабатывали хлороформом, затем этилацетатом. ИК спектр III,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 763 (изоциануратное кольцо), 1040 (SiO), 1275 (SiCH<sub>3</sub>), 675 (CCl), 3150—3400 (OH), 1120 (CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>).

*Взаимодействие трис-1,3,5-(1,6-дикарбокси-3-хлорциклогексенил-3)-метилизоцианурата с ДМДХС.* Реакцию проводили при 75—80° в течение 1,5—2 ч. После завершения продукт неоднократно промывали этилацетатом. ИК спектр IV,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 763 (изоциануратное кольцо), 1720



**ՅԻԱՆՈՒՐԱԹՔՎԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ԴԻՄԵԹԻԼԴԻԺԼՈՐՍԻԼԱՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՅՑՈՒՆԸ**

Մ. Լ. ԵՐԻՏՅԱՆ, Ռ. Ա. ԲԱՐԱՄՅԱՆ, Ն. Պ. ԵՐԻՏՅԱՆ, Շ. Ա. ՍԱՂԱԲԵՅԱՆ և Կ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ցիանուրաթթվի ածանցյալների փոխազդեցությունը դիմեթիլդիքլորսիլանի հետ: Արդյունքում ստացված են շղթայում սիվ-տրիագինային օղակներ պարունակող սիլիցիում-օրգանական միացություններ, որոնք կարելի է օգտագործել որպես ֆունգիցիդներ և անտիպիրեններ:

**ON THE REACTION BETWEEN ISOCYANURIC ACID DERIVATIVES AND DIMETHYLDICHLOROSILANE**

M. L. ERITSIAN, R. A. KARAMIAN, N. P. ERITSIAN, Sh. A. SAOATELIAN and K. A. KARAPETIAN

The interaction of isocyanuric acid derivatives with dimethyldichlorosilane has been studied. It has been found that as a result silicium organic oligomers with *sym*-triazine rings in the chain have been produced, which may be used as fungicides and antipyrenes.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. H. Dietrich, Пат. ФРГ № 2855192, РЖХим. 16Т305П (1981).
2. Schrocter, Stegfrled H. Olson Daniel R., пат. США № 4239798, РЖХим. 14Т260П (1981).
3. Hagen Pater, Jones Reinhard, Monika Wleneke, Заявка ФРГ № 2909462, РЖХим. 14Т260П (1981).
4. К. А. Андрианов, Ионел, Хайдук, Л. М. Хананашвили, ЖОХ, 34, 912 (1965).
5. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Хананашвили, Н. В. Кузнецова, ЖОХ, 35, 524 (1965).

6. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, Изд. «Мир», М., 1974, стр. 101.
7. М. Kucharsku, E. Sokaszewski, Chem Stosow, 18, 451 (1974), РЖХим. 1975, 5Н177.
8. R. Wedler, *Angew. Chem.*, 67, 58 (1965).
9. Авт. свид. НРБ № 12520, РЖХим. 24Н 187П, 1973.
10. С. Р. Рафиков, П. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 210.

*Армянский химический журнал, т. 37, № 3, стр. 196—199 (1984 г.)*

#### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.763.2.031—13:478.029.34

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

С. А. АСТВАЦАТРЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и А. В. ГЕВОРКЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 15 XII 1982

Карбоксилсодержащие диеновые полимеры все больше привлекают внимание исследователей [1, 2], т. к. они находят широкое применение в различных областях народного хозяйства.

В работе [3] показано получение новой марки полихлоропренового латекса (наирит Л-М), обладающего высокими физико-механическими свойствами и агрегативной устойчивостью. В этой связи определенный научный и практический интерес представляют исследования кинетических особенностей сополимеризации хлоропрена с метакриловой кислотой.

Во всех опытах использован свежеперегретый хлоропрен (ХП) — ректификат. Сомономер — метакриловая кислота (МАК) перегонялась в присутствии стабилизатора (гидрохинон,  $n_D^{20}$  1,4312). Инициатор — персульфат калия (ПК) был 2-кратно перекристаллизован из бидистиллята. Йодометрически определенная чистота персульфата не менее 99,6%. Триэтаноламин перегонялся в вакууме (при 1—2 тор,  $T_{кип}^{\circ} = 174—176^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1,4848).

Опыты проводились при  $40 \pm 0,5^{\circ}$  в колбах емкостью 0,3—0,5 л на воздухе. Скорость, выраженная в % превращения/время, определялась по изменению плотности латекса во времени с использованием предварительно составленной калибровочной кривой плотность—конверсия.

На рис. 1 приведены кинетические кривые сополимеризации ХП-МАК, из которых следует, что при варьировании [МАК] в интервале 0÷1 вес.% стационарная скорость почти не меняется. [МАК]<sub>0</sub> влияет только на скорость в достационарной области.

Изучение влияния концентраций компонентов иницирующей системы ПК и ТЭА показало, что

$$W_{\text{сop}} \sim [\text{ПК}]_0^{1/2} \left\{ C + \frac{[\text{ТЭА}]_0}{a + b[\text{ТЭА}]_0} \right\} \quad (1)$$

(рис. 2 и 3). Следует учесть, что  $[\text{ТЭА}]_0$  изменялась в интервале  $0 \div 0,2$  вес. %.

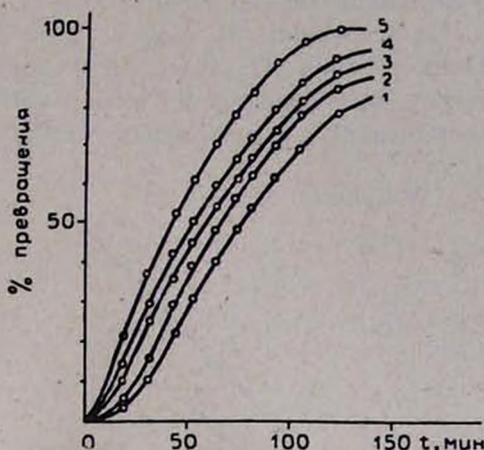


Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации ХП с МАК при различных ее содержаниях в исходной смеси сомономеров: 1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 0,5; 4 — 0,8; 5 — 1,0 вес. %.

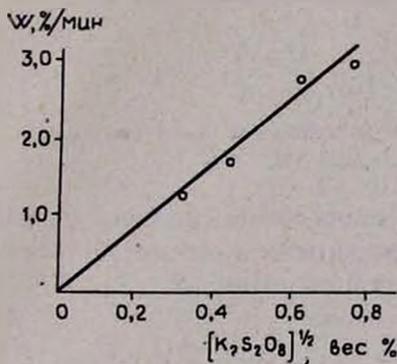


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации ХП с МАК от содержания инициатора — ПК в системе.

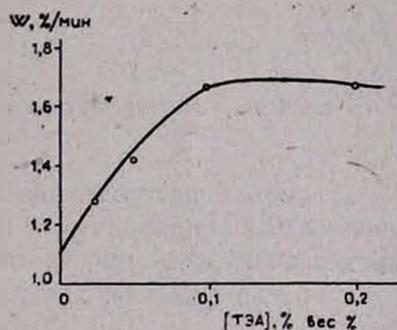


Рис. 3. Влияние концентрации ТЭА на скорость сополимеризации ХП.

Исследовано также влияние только двух компонентов, играющих роль эмульгатора-стабилизатора исходной эмульсии и латекса, пентадецилсульфоната натрия— $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{Na}$  (Е-30) и канифоли (К).

Из рис. 4 следует, что при  $[\text{Е-30}]_0 \leq 6\%$  и  $[\text{К}]_0 \leq 3\%$

$$W_{\text{сop}} \sim \{d + \sigma[\text{Е-30}]_0\} + \{z + e[\text{К}]_0\} \quad (2)$$

когда Е-30 и К присутствуют вместе (одна канифоль не обеспечивает устойчивости системы).

Отсюда следует, что скорость сополимеризации в стационарной области описывается уравнением:

$$W_{\text{соп}} = K_{\text{эф}} [\text{ПК}]_0^{1/2} \left( a + \frac{[\text{ТЭА}]_0}{a + b [\text{ТЭА}]_0} \right) (B + c [\text{E-30}]_0 + e [K]_0) \quad (3)$$

где  $B = d + g$ . В уравнениях (1–3)  $a, b, c, d, e, C$  и  $B$  — эмпирические константы. На основании (3) можно утверждать, что скорость эмульсионной сополимеризации ХП с МАК при условии  $[\text{ХП}]_0 \gg [\text{МАК}]_0$  не подчиняется закону, вытекающему из теории Смита-Эварта. Он в большей мере укладывается в рамки теории Медведева [4].

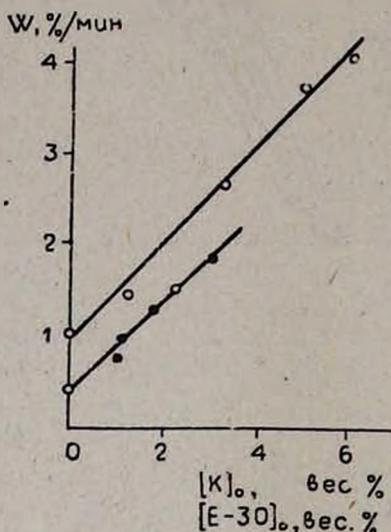
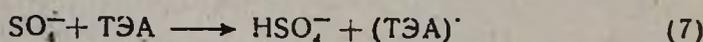
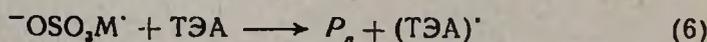
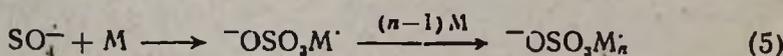
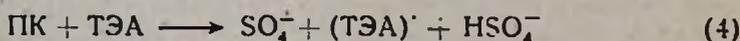


Рис. 4. Влияние эмульгатора Е-30 (о) и канифольной смолы (•) на скорость сополимеризации ХП.

Для объяснения своеобразного действия триэтаноламина можно воспользоваться общими положениями, развитыми в работе [5] и относящимися к пероксид-аминным иницирующим системам.

Согласно принятой кинетической схеме\*

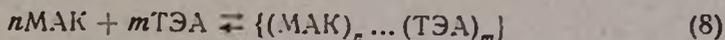


амин играет двоякую роль в процессе. В реакции (4) он участвует как компонент иницирующей системы (функция, приводящая к увеличению

\* В этой схеме  $(\text{ТЭА})' = (\text{НОС}_2\text{Н}_4)_2\text{NCCH}_2\text{ОН}$ ,  $\text{M} \equiv$  мономер,  $\text{P}_n$  — мертвая макромолекула,  $n$  — степень полимеризации.

скорости полимеризации), а в актах (6) и (7) конкурирует с МАК в захвате  $SO_4^-$  и растущего радикала. Естественно, что акты (6) и (7) приводят к замедлению полимеризации.

При совместном присутствии ТЭА и МАК необходимо учесть также следующее равновесие:



которым можно регулировать концентрацию свободного, несвязанного ТЭА в водной фазе. Ввиду того, что  $[\text{МАК}]_0 \ll [\text{ХП}]_0$  равновесие (8), по-видимому, не может влиять на скорость роста цепи. К сожалению, изучаемая система очень сложна с точки зрения не только многокомпонентности, но и неоднородности. Поэтому количественное изучение равновесия (8) очень затруднено.

Из (2) следует, что  $W_{\text{сов}}$  зависит также от концентрации канифоли. Ввиду того, что в принципе можно использовать различные марки К, возникла необходимость исследовать также влияние марки К на скорость сополимеризации ХП с МАК. Во всех опытах количество К оставалось равным 1,2 вес. %. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Влияние марки канифоли на стационарную скорость сополимеризации ХП с МАК

Марка К	Обычная	Диспроп. (ЦНИПХИ)	Дистил. (ЦНИПХИ)	Дистил.	Диспроп. К-СК	Дистил. «А»
$W_{\text{сов}}, \% \text{ мин}$	1,7	1,6	0,8	2	2,7	3

Из таблицы следует, что лучше использовать канифоль К-СК или марки «А».

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Синтетический каучук, под. ред. И. В. Германова, Изд. «Химия», Л., 1976, стр. 397.
2. Синтетические латексы, их модифицирование и применение в народном хозяйстве, Тезисы докладов 6-ой Всесоюзной латексной конф., Воронеж, 15—17 сентября 1981, стр. 30.
3. А. В. Геворкян, С. А. Аствацатрян, Л. К. Калантарян, Каучук и резина, № 12, 1982.
4. S. S. Medvedev, Kinetics and mechanism of polyreactions, 1971, стр. 39, Будапешт.
5. Н. М. Бейлерян, Докт. дисс., ЕГУ, 1974.

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ի Թ Յ Ո Ի Ն

67

Ըճղիւանուր և ֆիզիկական բիւժիս

Գրիգորյան Ա. Ա., Մանրաշյան Ա. Հ. — <i>Շղթայական ճյուղավորված ուսակցիաներում շղթաների ճյուղավորման մեխանիզմի մասին</i> . . . . .	137
Ասաբեկովա Է. Ռ., Վանանասայան Ա. Ս., Մանուկյան Ռ. Ս. — <i>Բենզոլական ֆ-դիէթիլամինոէթիլ էսթերի հիդրոբոմիդի և նոպտիլոկառուցվածքային անալիզը</i> . . . . .	144
Մայիլյան Ն. Շ., Ջյուբին Ա. Ս., Բոմբենկո Կ. Վ., Փանոսյան Հ. Ա. — <i>Մեթիլ տեղակալված պիրազոլինների էլեկտրոնային կառուցվածքի տեսական հաշվարկներ</i>	150

Օրգանական բիւժիս

Գարբինյան Է. Գ., Մացոյան Ս. Գ. — <i>3(5)-Մեթիլպիրազոլ</i> . . . . .	153
Բաղդասարյան Հ. Ռ., Բաղայան Կ. Ա., Իճճիկյան Մ. Հ. — <i>Մծուժը պարունակող մի բանի միացությունների փոխազդեցությունը բորբոքանական միացությունների հետ</i> . . . . .	176
Ավետյան Վ. Թ., Շահխարունի Հ. Կ., Մեսրոպյան Լ. Գ., Շիրոյան Ֆ. Ռ., Արզա- նուց Է. Մ. — <i>3-Ալիլ-11b-մեթիլ-1,2,3,4,6,7,8,9,10,11-դեկահիդրո-11bH- բենզո(a)իինդոլիդինների սինթեզը</i> . . . . .	181
Աղաջանյան Յ. Ս., Մինասյան Հ. Գ. — <i>Պուլիէդրիկ միացությունների սինթեզ և փոխարկումներ: VIII. Մի բանի 1,3,5-տրիացիլինբուտահիդրո-սիմ-տրիացիլին- ների և 1,3,5,7-տետրացիլ-1,3,5,7-տետրացիլլոկառուցվածքի սինթեզը</i> . . . . .	186
Համբարձումյան Գ. Վ., Գևորգյան Ս. Բ., Խառատյան Վ. Հ., Ղալալյան Վ. Բ., Ստեփանյան Հ. Ա., Գրիգորյան Ս. Գ., Հակոբյան Լ. Ա. — <i>Պրոպարգիլամին- ների պուլիմերացումը պալադիումի ջրաբիդի ներկայութեամբ</i> . . . . .	188
Նրիցյան Մ. Լ., Քարամյան Ռ. Ա., Նրիցյան Ն. Գ., Սաղաբեկյան Շ. Ա., Կարա- պետյան Կ. Ա. — <i>Յիանուրաթթվի ածանցյալների և դիմեթիլդիլոբոսիլանի ուսումնասիրությունը</i> . . . . .	193

Կարճ հաղորդումներ

Ասավաձատրյան Ս. Հ., Բեյլիբյան Ն. Մ., Գևորգյան Ա. Վ. — <i>Մեթակրիլաթթվի հետ ջրոտպրեկտի սուլոնիմերման կինետիկան</i> . . . . .	196
---	-----

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

### Общая и физическая химия

<i>Григорян А. А., Мантяшиян А. А.</i> — К механизму разветвления цепей в цепных разветвленных реакциях . . . . .	137
<i>Аракелова Э. Р., Вагансарян А. С., Манукян Р. С.</i> — Рентгеноструктурное исследование гидробромида $\beta$ -диэтиламиноэтилового эфира бензиловой кислоты . . . . .	144
<i>Маилян Н. Ш., Зюбин А. С., Боженко К. В., Паноян Г. А.</i> — Теоретические расчеты электронной структуры метилзамещенных пиразолов . . . . .	150

### Органическая химия

<i>Дарбикян Э. Г., Мацоян С. Г.</i> — 3(5)-Метилпиразол . . . . .	153
<i>Багдасарян Г. Б., Бадалян К. С., Инджикян М. Г.</i> — Взаимодействие некоторых серусодержащих соединений с органоборанами . . . . .	175
<i>Аветян В. Т., Шахатуки Р. К., Месропян Л. Г., Широян Ф. Р., Арзанунц Э. М.</i> — Синтез 3-алкил-11b-метил-1,2,3,4,6,7,8,9,10,11-декагидро-11bH-бензо(a)хинолизиннов . . . . .	181
<i>Агаджанян Ц. Е., Минасян Г. Г.</i> — Синтез и превращения полиэдрических соединений. VIII. Синтез некоторых 1,3,5-триацилгексагидро-симм-триазиннов и 1,3,5,7-тетраацил-1,3,5,7-тетраазациклооктанов . . . . .	185
<i>Амбарцумян Г. В., Геворкян С. Б., Харатян В. Г., Цавалян В. Б., Саакян А. А., Григорян С. Г., Акопян Л. А.</i> — Полимеризация пропаргиламинов в присутствии хлористого палладия . . . . .	188
<i>Ерицян М. Л., Карамян Р. А., Ерицян Н. П., Сагателян Ш. А., Карпетян К. А.</i> — Исследование реакции между производными изоциануровой кислоты и диметилдихлорсиланом . . . . .	193

### Краткие сообщения

<i>Аствацатрян С. А., Бейлерян Н. М., Геворкян А. В.</i> — Исследование кинетики сополимеризации хлоропрена с метакриловой кислотой . . . . .	196
---	-----

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

<i>Grigorian A. A., Mantashian A. A.</i> — On the Mechanism of Chain Branching in the Chain Branched Processes . . . . .	137
<i>Arakelova E. R., Vagansarian A. S., Manoukian R. S.</i> — Roentgenostructural Analysis of $\beta$ -Diethylaminoethyl Benzoate Hydrobromide . . . . .	144
<i>Mallan N. Sh., Zyubin A. S., Bozhenko K. V., Panosian G. A.</i> — Theoretical Computations of the Electronic Structure of Methyl Substituted Pyrazoles . . . . .	150

## Organic Chemistry

<i>Darbinian E. G., Matsoyan S. G.</i> — 3(5)-Methylpyrazole . . . . .	153
<i>Baghdassarian H. B., Badallan K. S., Injikian M. H.</i> — The Interaction of Certain Sulphur Containing Products with Organoboranes . . . . .	175
<i>Avetian V. T., Shakhmatuni R. K., Mesropian L. G., Shitroyan F. R., Arzannunts E. M.</i> — 3-Alkyl-11b-methyl-1,2,3,4,6,7,8,9,10,11-decahydro-11b-benzo(a)quinolizines . . . . .	181
<i>Agajanian Ts. Ye., Minasian H. G.</i> — Synthesis and Transformations of Polyhedral Compounds. VIII. Synthesis of Some 1,3,5-Triacylhexahydro-sym-triazines and 1,3,5,7-Tetraacyl-1,3,5,7-tetraazacyclooctanes . . . . .	185
<i>Ambartsumian G. V., Guevorkian S. B., Kharatian V. G., Gavallan V. B., Saakian A. A., Grigorian S. G., Akopian L. A.</i> — The Polymerization of Propargylamines in the Presence of Palladium Chloride . . . . .	188
<i>Eritsian M. L., Karamian R. A., Erttsian N. P., Sagatellan Sh. A., Karapellian K. A.</i> — On the Reaction Between Isocyanuric Acid Derivatives and Dimethyldichlorosilane . . . . .	193

## Short Communications

<i>Astvatsatryan S. A., Beylerian N. M., Guevorkian A. V.</i> — The Kinetics of Copolymerization of Chloroprene with Methacrylic Acid . . . . .	196
---	-----

