

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

Կ Մ Ի Ա Գ Ր Ա Գ Ա Ն Կ Ո Ը Ս Գ Ր Ա

Գ. Հ. Քրիզարյան, Ս. Հ. Իճճիկյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Է. Ա. Հա-  
կոբյան, Հ. Ա. Մառտիրոսյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,  
Ս. Գ. Մացոյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Ֆ. Վ. Միրզոյան,  
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,  
Ս. Կ. Տեր-Գառնիկյան (*պատ. քարտուղար*)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Вардамян, С. А. Вартамян, Г. О. Григорян,  
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-  
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора),  
Ф. В. Мирзоян, С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

**Անօրգանակամբ քիմիա**

Դանիելյան Լ. Ա., Պողոսյան Ա. Ա., Գրիգորյան Ս. Ս., Գեորգյան Գ. Կ., Պողոսյան Թ. Ց., Մայրիյան Կ. Ռ. — *Կողմնակի սաքացումը որպես մոլիբդենի զխտ- լիցիդից սաքացումը և ձողերի օքսիդացման արդյունավետ մեթոդ . . .* 121

**Օրգանակամբ քիմիա**

Սարգսյան Մ. Ս., Պետրոսյան Կ. Հ., Առաքելյան Ա. Ա., Գեորգյան Ա. Ա. — *4-էթը- րօքսիմեթիլատեարահիդրոպիրան-4-ուի և նրա էթերների թթվով կատալիզ- վող ֆրազմենտացումը: Փաստարկներ թթվածնի ք և C—H կապի էլեկ- տրոնների մասնակցութամբ թաքնված α-էթեկտի գոյության օգտին . .* 126

Լուլուկյան Կ. Կ., Մկրտչյան Ն. Դ., Աղբալյան Ս. Գ. — *Տրեհալոզենքացախա- թթուների հետ օ-, մ- և պ-տեղակալված բենզալդեհիդների շիֆի հիմքերի ռեակցիաների հետազոտութունը . . .* 131

Հովսեփյան Թ. Ռ., Ղուշողյան Լ. Ա., Միրզայան Վ. Ա. — *Տեղակալված 1,2,4-տրի- ազոլների և 1,3,4-թիադիազոլների սինթեզ . . .* 136

Օրդուխանյան Կ. Ա., Ղազարյան Հ. Ց., Բարսեղյան Ա. Ջ., Միտայան Ս. Օ., Ջա- քարյան Ա. Հ., Բաղդասարյան Ռ. Վ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *Իմինները որպես ջրորպրենային կառուցուկի կոմպլեքսային կայունացուցիչներ: . .* 143

Կուկուլիս Վ. Պ., Բայրուշինա Ն. Ա. էվոյան Ջ. Ղ., Մաթոսյան Վ. Ա., Չուխաշյան Գ. Ա. — *Ջնապեցած միացութունների փոխարկումները անցողիկ մետաղ- ների հետեղողնացված կոմպլեքսների ներկայութամբ . . .* 146

Հովհաննիսյան Գ. Ն., Մկրտչյան Ա. Տ., Պողոսյան Գ. Մ. — *Իզոցիանուրային օդակ պարունակող մոնոմերներ և պոլիմերներ: I. 1,3-Դիօքսիմեթիլիզո- ցիանուրատի հիման վրա պոլիէսթերների սինթեզը և հատկութունների ուսումնասիրութունը . . .* 151

Ասատրյան է. Մ., Սահակյան Ն. Լ., Կոստանդյան Վ. Ա., Մայիսյան Ա. Ց., Մար- տիրոսյան Գ. Թ. — *1,4-Դիբրոբ-2-բուտենը 3,4-գիբրոբ-1-բուտենի իզոմե- րացման պրօցեսի խեժագոյացման վրա ուղնձի, երկաթի իոնների և շերմատսինճանի ազդեցության ուսումնասիրութունը . . .* 155

**Կարճ հազարգումներ**

Հակոբյան Գ. Գ., Սայադյան Հ. Պ., Ջոմարտյան Ա. Գ., Ղարիբյան Գ. Խ., Մոր- յան Ն. Մ. — *Դուստարային դիալդեհիդի սինթեզ . . .* 160

Գեորգյան Ա. Ա., Առաքելյան Ա. Ս., **Քոսյան Ս. Մ.** — *α,α-Դիալկիլայլիկաբրե- նոլների զհիդրատացման ռեզիդուարոգականության մասին . . .* 163

Բաբայան Ա. Թ., Գաբրիելյան Գ. Լ., Բաբայան Լ. Ա., Լեբեղեցկու Ցու. Բ., Օվյից- նիկով Ա. Ի. — *Բրոմի արոբրեցիան օգ-բրոմ խառնուրդից N-ալկիլպիրիդի- նիումի բրոմական աղերով . . .* 166

Գրիգորյան Գ. Ս., Խաչատրյան Լ. Ա., Կիրակոսյան Վ. Օ., Մայիսյան Ա. Ց., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *3,4-Դիբրոբ-1-բուտենը ղեկայի ջրուպրեն գեհիզրօ- քրոպցման ռեակցիայի ռազիկալային ուզգության մասին . . .* 168

Հակոբյան Ս. Մ., Ջալիլյան Մ. Գ. — *Նոր բենզիմիդազոլների սինթեզ α-ալկիլ-γ- վալերուլականների հիման վրա . . .* 171

Վարդանյան Ս. Ա., Արարատյան Ն. Ա., Քովմասյան Գ. Ա., Փիրուզյան է. Վ. — *Սցինտիլյացիոն միացութունների սինթեզ 4-ալկիլբեֆենիլների հիման վրա . . .* 174

**Նամակներ խմբագրությանը**

Հովակիմյան Մ. Ժ., Բարսեղյան Ս. Կ., Գասպարյան Գ. Ց., Պետրովսկի Պ. Վ., Իճեհիյան Մ. Հ. — *Ալկիլային միզրացիան և ֆրազմենտացումը ջրում ֆե- նիլացետիլենի հետ արբրուսիլֆոնֆենի փոխազդեցության մասնակ . .* 176

## Неорганическая химия

- Даниелян Л. А., Погосян А. С., Григорян С. С., Геворкян Г. К., Погосян Т. Ц., Маилян К. Р. — Косвенный нагрев—эффективный метод окисления нагревательных стержней из дисилицида молибдена . . . . . 121

## Органическая химия

- Саргсян М. С., Петросян К. А., Аракелян А. С., Геворкян А. А. — Кислотно-катализируемая фрагментация 4-гидроксиметилтетрагидропиран-4-ола и его эфиров. Доводы в пользу существования скрытого  $\alpha$ -эффекта с участием  $p$ -электронов кислорода и связи С—Н . . . . . 126
- Лулукиян К. К., Мкртчян Н. Д., Агбальян С. Г. — Исследование реакции шиффовых оснований  $o$ -,  $m$ - и  $p$ -замещенных бензальдегидов с тригалогендисульфидными кислотами . . . . . 131
- Овсепян Т. Р., Гушоглян Л. А., Мирзоян В. С. — Синтез замещенных 1,2,4-триазолов и 1,3,4-тетрадиазолов . . . . . 136
- Ордуханян К. А., Казарян А. Ц., Барсегиан А. Дж., Мисарян С. С., Захарян С. О., Багдасарян Р. В., Мартиросян Г. Т. — Имиды в качестве комплексных стабилизаторов хлоропренового каучука . . . . . 142
- Куколев В. П., Балюшник Н. А., Эвоян З. К., Матосян В. А., Чухаджян Г. А. — Превращение непредельных соединений в присутствии гетерогенизированных комплексов переходных металлов . . . . . 146
- Оганесян Д. Н., Мкртчян А. Т., Погосян Г. М. — Мономеры и полимеры с изоциануровыми циклами. I. Синтез и изучение свойств полиэфиров на основе 1,3-диоксиметилизоцианурата . . . . . 151
- Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Костандян В. А., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Изучение влияния ионов меди, железа и температуры на образование смол в процессе изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен . . . . . 155

## Краткие сообщения

- Акопян К. Г., Саядян А. П., Джомардян А. Г., Гарибян Г. Х., Морлян Н. М. — Синтез глутарового диальдегида . . . . . 160
- Геворкян А. А., Аракелян А. С., **Косяк С. М.** — О региоселективности дегидратации  $\alpha, \alpha$ -диалкилаллилкарбинолов . . . . . 163
- Бабаян А. Т., Габриелян Г. Л., Бабаян Л. А., Лебедеико Ю. Б., Овчинников А. И. — Абсорбция брома из бромовоздушной смеси бромистыми солями  $N$ -алкилпиридиния . . . . . 166
- Григорян Г. С., Хачатрян Л. А., Киракосян В. О., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — О радикальном направлении реакции при дегидрохлорировании 3,4-дихлор-1-бутена в хлоропрен . . . . . 168
- Акопян С. М., Залинян М. Г. — Синтез новых бензимидазолов на базе  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -валеролактопов . . . . . 171
- Вартамян С. А., Араратян Е. А., Товмасын Д. А., Пирузян Э. В. — Синтез сквинтиллирующих соединений на основе 4-алкилбифенилов . . . . . 174

## Письма в редакцию

- Овакимян М. Ж., Барсегиан С. К., Гаспарян Г. Ц., Петровский П. В., Инджигян М. Г. — Алкильная миграция и фрагментация при взаимодействии трибутилфосфина с фенилацетиленом в воде . . . . . 176

# CONTENTS

## Inorganic Chemistry

- Danielian L. A., Pogossian A. S., Grigorian S. S., Gevorkian G. K., Pogossian A. Ts., Mailian K. R.* — Effective Method for Oxidation of Molybdenum Disilicide Heaters in the Surroundings of Preliminary Heated Air . . . . . 121

## Organic Chemistry

- Sargsian M. S., Petrossian K. A., Arakelian A. S., Gevorkian A. A.* — The Acid Catalysed Fragmentation of 4-Hydroxymethyltetrahydro-4-pyranol and Its Ethers. Some Reasons for the Realization of Latent  $\alpha$ -Effect with Participation of  $p$ -Electrons of Oxygen and C—H Bond . . . . . 126
- Lulukian K. K., Mkrtchian N. D., Agbalian S. G.* — Investigation of the Reactions of Schiff Bases of  $o$ -,  $m$ - and  $p$ -Substituted Benzaldehydes with Trihalogenoacetic Acids . . . . . 131
- Ouseplan T. R., Gushoglian L. A., Mlrzoyan V. S.* — Synthesis of Substituted 1,2,4-Triazoles and 1,3,4-Thiadiazoles . . . . . 136
- Oraukhanian K. A., Kazarian A. Ts., Barsegian A. J., Missarian S. O., Zakharian S. O., Bagdassarian R. V., Martirosian G. T.* — Imines as the Complex Stabilizers of Chloroprene Rubber . . . . . 142
- Kukolev V. P., Balyushina N. A., Evoyan Z. K., Matossian V. A., Chukhajian G. A.* — Transformations of Unsaturated Compounds in the Presence of Heterogenized Complexes of Transition Metals . . . . . 146
- Ognessian D. N., Mkrtchian A. T., Pogossian G. M.* — Isocyanurate Cycle Containing Monomers and Polymers. I. Synthesis and Properties of Polyesters on the Basis of 1,3-Dioxymethylisocyanurate . . . . . 151
- Asatrian E. M., Saakian N. L., Kostandian V. A., Malkhassian A. Ts., Martirosian G. T.* — A Study of Influence of Temperature and Copper and Iron Ions Presence on Resin Formation in the Isomerization Process of 1,4-Dichlor-2-butene to 3,4-Dichlor-1-butene . . . . . 155

## Short Communications

- Akopian K. G., Sayadian A. P., Jomardian A. G., Garibian G. Kh., Morlian N. M.* — A Method of Preparation of Glutaric Aldehyde . . . . . 160
- Gevorkian A. A., Arakelian A. S., Kossian S. M.* — On the Regioselectivity of Dehydration Reaction of  $\alpha, \alpha$ -Dialkylallylcarbinols . . . . . 163
- Babayan A. T., Gabriellian G. L., Babayan L. A., Lebedenko Yu. B., Ovehnikov A. I.* — Bromine Absorption from Air-Bromine Mixtures by  $N$ -Alkylpyridinium Bromides . . . . . 166
- Grigorian G. S., Khachatryan L. A., Ktrakossian V. O., Malkhassian A. Ts., Martirosian G. T.* — On Radical Course of Dehydrochlorination Reaction of 3,4-Dichloro-1-butene to Chloroprene . . . . . 168
- Akopian S. M., Zalinian M. G.* — Synthesis of New Benzimidazoles on the Basis of  $\alpha$ -Alkyl- $\gamma$ -valerolactones . . . . . 171
- Vartanian S. A., Araratian Ye. A., Tovmassian D. A., Piruzian E. V.* — Synthesis of Scintillating Compounds on the Basis of 4-Alkyl-biphenyls . . . . . 174

## Letters of Editor

- Ovakhimian M. Zh., Barsegian S. K., Gasparian G. Ts., Petrossky P. V., Injikian M. G.* — The Alkyllic Migration and Fragmentation at Interaction of Tributylphosphine with Phenylacetylene in Aqueous Media . . . . . 176

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 669.26+492.2.699.946+520

КОСВЕННЫЙ НАГРЕВ—ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОКИСЛЕНИЯ  
НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ СТЕРЖНЕЙ ИЗ ДИСИЛИЦИДА  
МОЛИБДЕНАЛ. А. ДАНИЕЛЯН, А. С. ПОГОСЯН, С. С. ГРИГОРЯН, Г. К. ГЕВОРКЯН,  
Т. Ц. ПОГОСЯН и К. Р. МАИЛЯН

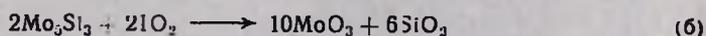
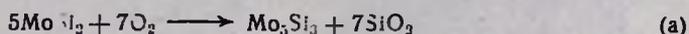
Кировоакарский завод высокотемпературных нагревателей

Поступило 25 II 1986

Приводятся результаты исследования качества окисных пленок на дисилицид молибденовых нагревателях, окисленных методом косвенного и электронагрева. Определены режимы окисления, толщины пленки и эксплуатационные свойства таких нагревателей. Показано, что косвенный нагрев является эффективным методом окисления стержней, что облегчает технологию и заметно увеличивает производительность процесса окисления.

Рис. 2, библиограф. ссылки 6.

В литературе [1, 2] подробно освещен механизм окисления компактного, чистого дисилицида молибдена, нагретого на воздухе от 20 до 1800°. Показано, что пассивное окисление, как правило, происходит в четыре стадии и описывается в основном нижеследующими реакциями [1]:



Образцы, нагретые от низких температур до 1000°, окисляются активно, причем практически одновременно идут обе реакции. При подъеме температуры до 1400—1500° образуется плотная защитная многофазная пленка (б) на основе окиси кремния. На границе раздела силицид—окисная пленка содержится небольшое количество (1—2%)  $\text{MoO}_3$  с прослойкой нижнего силицида  $\text{Mo}_3\text{Si}_3$ , образование которого термодинамически выгодно. Окисление последнего заторможено благодаря высоким защитным свойствам окисной пленки, наступает пассивное окисление. Следует отметить, что вклад каждой из указанных стадий в суммарный процесс изменяется в зависимости от условий окисления.

Окисление нагревательных стержней на основе  $\text{MoSi}_2$  с добавкой связки (бентонитовая глина) методами контактного электронагрева до 1500° с выдержкой 3—6 мин [3] и индукционного нагрева токами высокой частоты с выдержкой 5—10 мин также происходит по вышеуказанной схеме.

Хотя окисление методом контактного электронагрева [3] нашло широкое практическое применение, однако при этом стержни проходят область низкотемпературного «чумного» растворения [1, 2, 4] с бурным выделением газов  $\text{MoO}_3$ .

При этом процесс окисления стержней осуществляется поштучно, на специальных стендах по следующей технологии. Стержни с диаметром 12 мм (выводная часть нагревателей типа СМ-1 [3]) с двух концов вертикально соединены в водоохлаждаемых медных зажимах, верхний зажим неподвижный, нижний зажатым выводом вертикально перемещается при электронагреве. При окислении стержней в таких стендах методом контактного электронагрева для достижения температуры до 1500° требуется сила тока до 800 А, т. е. при этом электрическая нагрузка в процессе окисления достигает 100 Вт/см<sup>2</sup>, что в 10 раз больше, чем требуется для эксплуатации (ТУ16. 531. 140—76). Процесс сопровождается бурным выделением газов МоО<sub>3</sub>. Стержни термически расширяются и изгибаются, поэтому для поправки вынужденно в нагретом пластичном состоянии нижний конец стержня механически вертикально растягивается. В результате длина стержней увеличивается на 20—25 мм, а диаметр уменьшается на 0,5 мм, структура стержней разрыхляется, что является причиной их термического растрескивания (10—15%). Кроме того, в местах зажимных контактов неокисленные части стержней длиной 30—40 мм отрезаются и в виде отходов возвращаются в производство. Аналогичные недостатки появляются и в процессе окисления стержней диаметром 6 мм (рабочая часть нагревателей СМ-1). Одновременно такие стержни в нагретом состоянии изгибаются, придавая им U-образную форму.

Нами изучены возможность окисления нагревательных стержней на основе МоSi<sub>2</sub> с бентонитовой глиной методом косвенного нагрева и его влияние на эксплуатационные свойства нагревателей. По предлагаемой технологии окисление стержней диаметром 12 мм осуществлялось путем погружения их сразу в печь (1500—1550°) с выдержкой 5, 10 и 20 мин в атмосфере воздуха. Во избежание кислородного голодания [5] для качественного окисления стержней в печь периодически подавался свежий кислород. После окисления стержни охлаждались на воздухе, при этом они оставались целыми без трещин и видимых дефектов. В процессе окисления выделения газов МоО<sub>3</sub> не было обнаружено.

Окисленные в течение 5—20 мин стержни на поверхности имели сплошную окисную пленку, трещин и других дефектов не обнаружено. Физико-механические свойства таких стержней по сравнению с данными работы [3] практически не изменялись.

После механической обработки стержни диаметром 12 мм, длиной 180 мм, окисленные в течение 5—20 мин, сваривались с рабочей частью U-образных стержней диаметром 6 мм, длиной 300 мм, окисленных методом электронагрева. То есть изготавливались нагреватели типа СМ-180/300/6/12-U-образные и проводились их ресурсные испытания на лабораторном стенде в атмосфере воздуха под нагрузкой 13—14 Вт/см<sup>2</sup> при 1650° на поверхности рабочей части, а на выводах температура распределялась от 1500 до 400° (контактная часть). Температура в рабочей зоне стенда достигала 1500°. Нагреватели с выводами, окисленными косвенным методом, выдерживали испытания более 4100 ч и выходили из строя в месте изгиба рабочей части, а вывода оставались

лись целыми. В процессе испытания нагреватели 5—6 раз охлаждались до 200°, т. е. до области температур трещинообразования на пленке [6].

Анализ микроструктуры пленочной поверхности образцов и на изломе образцов из нагревательных стержней диаметром 12 мм, проведенный на растровом электронном микроскопе JEM-100СХ, показал, что на пленочной поверхности образцов, окисленных методом электронного нагрева с выдержкой 3 мин, до и после 2400 ч испытания (рис. 1а), наблюдаются дефекты в виде кристаллических включений: пленка объемистая, рыхлая с пузырями, толщина пленки по всей длине разная и достигает 60—100 мкм.

Образование дефектов в пленке, по-видимому, можно объяснить наличием высоких ваттных нагрузок, выделением газов, а также термомеханическим растяжением стержней. Кроме того, после окисления электронагревом, как правило, пористость образцов увеличивается в 2 раза [3].

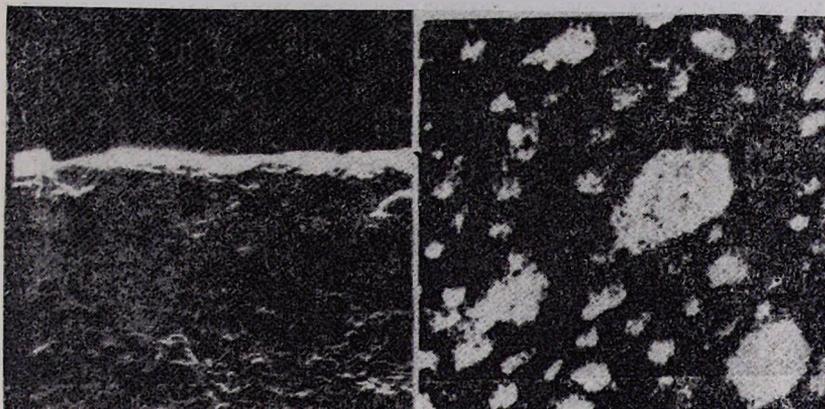


Рис. 1. Микроструктура поверхности образцов из стержней диаметром 12 мм с выдержкой 3 мин, окисленных методами электронного нагрева до 1500° после 2400 ч испытания (а):  $\times 1000$  и косвенного нагрева до 1400° (б)  $\times 500$ .

Дефекты в пленочной поверхности наблюдаются также на образцах, окисленных косвенным нагревом при 1400° с выдержкой 3 мин (рис. 1б). Здесь, по-видимому, не успевает образоваться устойчивая фаза окиси кремния ( $\beta$ -кристобаллит), для чего требуется температура 1470° [1, 2]. Поэтому с повышением температуры окисления до 1500—1550° и с увеличением времени выдержки от 5 до 20 мин образовавшаяся пленка на поверхности образцов, окисленных косвенным нагревом как до испытания, так и после 2400 ч испытаний (рис. 2а), становится более гладкой, без видимых трещин и других дефектов, толщина пленки по всей длине распределяется сравнительно равномерно и достигает 20—40 мкм (рис. 2б).

Химический и рентгенофазовый анализы на дифрактометре ДРОН-2,0 ( $K\alpha$ -излучение) пленочной поверхности образцов, окисленных косвенным нагревом, обнаруживают в основном  $\text{SiO}_2$ , присутствуют также  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  и слабые следы  $\text{MoO}_3$ .

На основании этих данных можно сделать заключение, что технологический процесс окисления методом косвенного нагрева осуществляется вначале по реакции (а), в дальнейшем медленно идут обе реакции (а, б).

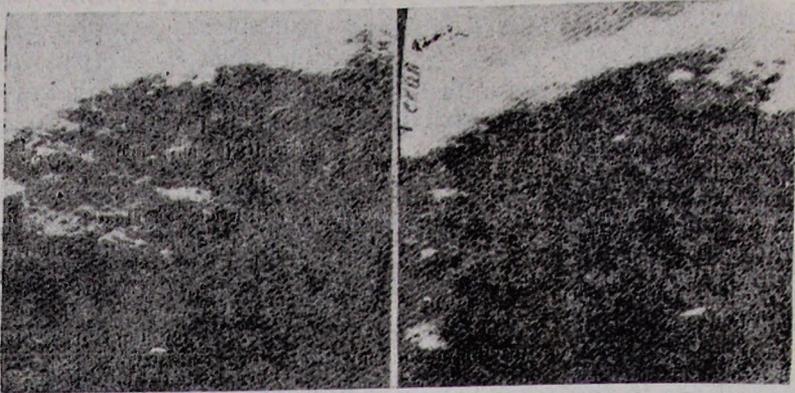


Рис. 2. Микроструктура поверхности (а)  $\times 1000$  и на изломе (б)  $\times 3000$  образцов, окисленных косвенным нагревом, после 2400 ч испытания.

Следует отметить, что качество пленки зависит не только от режимов окисления, но и от состава и чистоты компонентов, их содержания, а также структуры стержней, объемов пор и других факторов.

Хотя толщина пленки на образцах с косвенным нагревом в 2—3 раза меньше, чем пленки, полученной электронагревом, она плотная, прочная, сплошная, без пузырей и других дефектов (рис. 2), что обеспечивает длительную работоспособность стержней в термоциклическом и непрерывном режимах работы.

Таким образом, для ликвидации отходов и во избежание подачи высоких электрических нагрузок, для сохранения стабильной структуры нагревательных стержней и пленки, увеличения выхода годной продукции рекомендуется окисление нагревательных стержней осуществлять косвенным нагревом, методом погружения стержней сразу в горячую зону в атмосфере воздуха при  $1500\text{--}1550^\circ$  с выдержкой 5—20 мин.

Предлагаемый метод позволяет одновременно окислять несколько десятков нагревательных стержней, что резко увеличивает производительность процесса.

**ԿՈՂՄՆԱԿԻ ՏԱՔԱՑՈՒՄԸ ՈՐՊԵՍ ՄՈՒԻԲԻՆԻ ԴԻՍԻԼԻՑԻԴԻՑ  
ՏԱՔԱՑՈՒՅԻՉ ԶՈՂԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆԱՎԵՏ ՄԵԹՈԴ**

Լ. Ա. ԿԱՆԻՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Ս. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Կ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ,  
Ք. Ց. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Կ. Ռ. ՄԱՅԻՅԱՆ

*Բերված է մոլիբդենի դիսիլիցիդից տաքացուցիչ ձողերի օքսիդացման  
երկու մեթոդների (օքսիդացում նախապես տաքացված օդի միջավայրում և*

օքսիդացում ձողի տաքացմամբ էլեկտրական հոսանքի միջոցով) հետազոտման արդյունքները:

Գտնված են օքսիդացման ամենաբարենպաստ ռեժիմները, որոշված են օքսիդացված թաղանթների հաստությունը և այդպիսի ձողերի աշխատանքային հատկությունները:

Ցույց է տրված, որ ձողերի օքսիդացումը նախապես տաքացված օդի միջավայրում արդյունավետ մեթոդ է, որը զգալիորեն հեշտացնում է ձողերի պատրաստման տեխնոլոգիան և զգալիորեն բարձրացնում օքսիդացման պրոցեսի արտադրողականությունը:

## EFFECTIVE METHOD FOR OXIDATION OF MOLYBDENUM DISILICIDE HEATERS IN THE SURROUNDINGS OF PRELIMINARY HEATED AIR

L. A. DANIELIAN, A. S. POGOSSIAN, S. S. GRIGORIAN,  
G. K. GEVORKIAN, T. Ts. POGOSSIAN and K. R. MAILIAN

The results of investigation of molybdenum disilicide heaters oxidation by two methods (oxidation in the surroundings of preliminary heated air and oxidation by heating of bars by electric current) are given.

The optimum of oxidation regime, the thickness of oxidized films and the service properties of bars have been found.

It has been shown that oxidation of bars by preliminary heated air is the effective method which permits to improve the technology of bars manufacturing and to increase essentially an output of oxidation process as well.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бялобжеский А. Б., Цирдин М. С., Красилов Б. И. — Высокотемпературная коррозия и защита свертугоплавких металлов. М., Атомиздат, 1977, с. 126.
2. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. И. — Силлициды. М., Металлургия, 1979, с. 184.
3. Кислый П. С., Бадян А. Х., Кандышева В. С., Гарибян Ф. С. — Высокотемпературные неметаллические нагреватели. Киев, Наукова Думка, 1981, с. 32.
4. Нсчепаренко Г. П., Юрченко М. И., Ефименко Л. Е. — Низкотемпературное окислительное разрушение тугоплавких соединений. Тр. III семинара по жаростойким покрытиям. Л., Наука, 1968, с. 286.
5. Рубин Г. К., Слабодский А. П., Тимофеева Т. Д. — Электроды с нагревателями из дисилицида молибдена. М., Энергия, 1984.
6. Прокошкин Д. А., Лоскутов В. С., Барзов А. А., Карасев А. А. — Порошковая металлургия, 1980, № 1, с. 73.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.812+547.473

КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ФРАГМЕНТАЦИЯ  
4-ГИДРОКСИМЕТИЛТЕТРАГИДРОПИРАН-4-ОЛА И ЕГО  
ЭФИРОВ. ДОВОДЫ В ПОЛЬЗУ СУЩЕСТВОВАНИЯ  
СКРЫТОГО  $\alpha$ -ЭФФЕКТА С УЧАСТИЕМ  $p$ -ЭЛЕКТРОНОВ  
КИСЛОРОДА И СВЯЗИ С—Н

М. С. САРГСЯН, К. А. ПЕТРОСЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

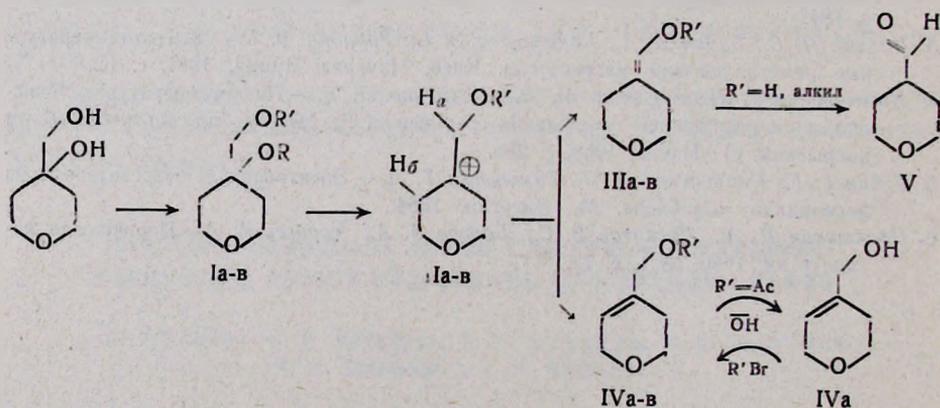
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 VII 1986

Исследована кислотнo-катализируемая фрагментация 4-гидроксиметилтетрагидропиран-4-ола и его эфиров, приводящая к преимущественному образованию либо производных 5,6-дигидропирана, либо 4-метилтетрагидропирана. Наблюдаемую региоселективность трудно объяснить в рамках общезвестных представлений. Предполагается, что такой ход реакции вызван эффектом, аналогичным  $\alpha$ -эффекту (скрытый  $\alpha$ -эффект), обусловленным  $p$ -электронами кислорода и связи С—Н.

Библ. ссылок 10.

4-Гидроксиметилтетрагидропиран-4-ол (Ia), легко получающийся каталитическим гидроксированием промышленного отхода 4-метилтетрагидропирана пероксидом водорода, считается одним из наиболее доступных полуфункциональных соединений тетрагидропиранового ряда [1, 2]. В первой работе, касающейся химии 4-гидроксиметилтетрагидропиран-4-ола, описан синтез лимонной кислоты [1]. Дальнейшие исследования показали, что при взаимодействии Ia с каталитическим количеством  $p$ -толуолсульфокислоты при 100—110° образуются 4-формилтетрагидропиран (V) и незначительное количество 4-гидроксиметил-5,6-дигидро-2H-пирана (IVa, соотношение 25 : 1).



а) R=R'=H; б) R=R'=CH<sub>3</sub>CO; в) R=H, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Этот факт находится в формальном согласии с литературными данными по дегидратации  $\alpha$ -гликолей [4] и изомеризации некоторых оксидов [5] и аллиловых спиртов [6], когда промежуточно генерируется карбокатион с  $\beta$ -гидроксидными (алкокси)алкильными группами ( $H_6-C-C-C(OH)-H_2$ ), приводящий к образованию карбонильных соединений. Не следует отметить, что движущие силы этой реакции до сих пор никто не пытался раскрыть; не задавались вопросом, почему промежуточный карбокатион депротонируется с участием геминального с кислородом протона ( $H_2$ ), а не протона в другой ветви ( $H_6$ ), приводя к аллиловым спиртам или их производным.

По нашему мнению, отсутствие объяснения обусловлено тем, что до сих пор не раскрыты движущие силы региоселективности депротонирования катионоидных частиц, содержащих разнородные по электронным эффектам заместители. Первая работа, посвященная этому вопросу, появилась лишь недавно [7]. Из нее следует, что общепринятые представления о движущих силах отщепления протона, выдвинутые Ингольдом [3] и получившие всеобщее признание, не оправдываются в рассмотренном ряду. Определяющим для региоселективности являются не электромерный эффект, не сопряжение и не протонная подвижность атома водорода, а электронодонорность примыкающего к  $\beta$ -углероду системы заместителя, повышающего поляризуемость электронов  $\beta-C-H$  связи. Поэтому электронодонорные заместители содействуют, а электроноакцепторные, наоборот, затрудняют смещение этой пары в направлении, приводящем к погашению электронного дефицита карбокатионоидного центра. С этой точки зрения хорошо объясняются региоселективность большинства описанных в литературе реакций, в которых можно предположить образование катионоидных частиц.

Рассмотрение дегидратации Ia с точки зрения этих новых представлений показывает, что кислородная функция в  $\beta$ -положении к карбокатионному центру не противодействует, а способствует отщеплению протонов ( $H_2$ ). Можно предполагать, что такой ход реакции вызван эффектом, аналогичным  $\alpha$ -эффекту [3] (скрытый  $\alpha$ -эффект), обусловленным  $p$ -электронами кислорода и связи  $C-H$ . Иначе следовало бы ожидать образования спирта аллилового типа IVa (отщепление  $H_6$  протона), а не 4-формилтетрагидропирана (V).

Если это действительно так, то должна наблюдаться симбатная зависимость между электронной плотностью на этом атоме кислорода и таком же атоме на другой ветви карбокатиона II; электронодонорные заместители должны содействовать, а электроноакцепторные, наоборот, противодействовать отщеплению. Подтверждающие эти рассуждения данные получены при кислотнo-каталитической фрагментации 4-ацетил-окси-4-ацетилоксиметилтетрагидропирана (Ib). Выбор этой молекулы обусловлен тем, что в этом случае образующийся карбокатион IIb отличался бы от вышеприведенного лишь наличием вместо протона более электроноакцепторной ацетильной группы. Это должно приводить к иной региоселективности, чем наблюдается в случае базовой молекулы Ia с более «донорным» атомом водорода.

Действительно, в результате реакции (проведенной в условиях, аналогичных описанным выше для исходного гликоля) сильно увеличивается доля производного дигидропирана IVб, достигая 80% (по ГЖХ и ПМР) от общего количества продуктов фрагментации (III, IV, соотношение 1:4) при общем выходе 86%.

Наоборот, при замене гидроксильного протона на алкильную группу, т. е. по существу при увеличении электронодонорности кислорода региоселективность депротонирования промежуточной карбокатионидной частицы не инвертируется: образуется смесь 4-алкоксиметил-5,6-дигидро-2Н-пирана (IVв) и 4-формилтетрагидропирана (соотношение 3:7), очевидно, являющегося продуктом гидролиза 4-алкоксиметилтетрагидропирана (IIIв).

Альтернативное объяснение, включающее гидридное смещение и последующее депротонирование вновь образующегося карбокатиона, также не противоречит предлагаемой версии о движущих силах региоселективности депротонирования. Легко заметить, что в конечном итоге и в этом случае приходится допускать существование высокой нуклеофильной активности электрсонов связи С—Н, соседней с гетероатомом.

Такое поведение электронов связи С—Н предсказывается также некоторыми данными квантовохимических расчетов базовой модели, согласно которым под влиянием неподеленной пары *p*-электронов кислорода может аномально сильно повышаться электронодонорная способность групповой орбитали  $\pi$ -типа вицинального СН-фрагмента [9].

4-Алкоксиметил-4-гидроксипираны (Iв) были синтезированы взаимодействием 4-гидрокси-4-гидроксиметилтетрагидропирана (Iа) со спиртами в присутствии едкого кали, а 4-алкоксиметил-5,6-дигидро-2Н-пираны (IVв)—из 4-гидроксиметил-5,6-дигидро-2Н-пирана (IVа). Последний был получен щелочным гидролизом 4-ацетилоксиметил-5,6-дигидро-2Н-пирана (IVв). 4-Гидроксиметил-5,6-дигидро-2Н-пиран (IVа) при взаимодействии с бромистым этилом образует 4-этоксиметил-5,6-дигидро-2Н-пиран (IVв), получающийся также фрагментацией эфира Iв.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены на спектрометре «Perkin-Elmer R-12В» с рабочей частотой 60 МГц в СС<sub>4</sub>. Хим. сдвиги даны в м. д. (шкала  $\delta$ ) относительно ТМС. ИК спектры ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>) измерены в тонком слое на приборе UR-20. Анализы ГЖХ проводили на хроматографе «Chrom-4» с катарометром на 2 м колонке с 15% Ариезон L на Chromaton N-AW-DMCS. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин, температура 120—160°.

*Дегидратация 4-гидрокси-4-гидроксиметилтетрагидропирана (Iа).* Смесь 6,6 г (0,05 моля) Iа [1] и 0,5 г *n*-толуолсульфокислоты нагревают при 100—110° с одновременным удалением образовавшейся воды при остаточном давлении 100 мм рт. ст. После прекращения выделения воды остаток перегоняют. Получают 4,6 г (80%) 4-формилтетрагидро-

пирама (V, содержащий ~3% IVa), перегнавшегося при 80—90°/18 мм;  $n_D^{20}$  1,4662, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 166—167° (из метанола) [10].

**Деацилирование 4-ацетилокси-4-ацетилоксиметилтетрагидропирана (Iб).** Аналогично при взаимодействии 10,8 г (0,05 моля) Iб и 0,5 г *n*-толуолсульфокислоты получают 6,6 г (86%) смеси IIIб и IVб, перегнавшейся при 95—105°/10 мм. Найдено %: С 61,12; Н 7,38.  $C_8H_{12}O_3$ . Вычислено %: С 61,54; Н 7,69. ПМР спектр: 6,84 т (=СНОAc), 5,64 м (=СН), 4,34 м ( $CH_2OAc$ ), 4,0 м ( $OCH_2CH=$ ), 3,64 т ( $OCH_2CH_2$ ,  $J=6$  Гц), 3,5 т ( $CH_2OCH_2$ ), 2,0 и 1,94 с ( $COCH_3$ ), 1,9—2,35 м ( $CH_2CH=$ ,  $CH_2CCH_2$ ).

**Дегидратация 4-гидрокси-4-этоксиметилтетрагидропирана (Iв).** Аналогично из 6 г (0,037 моля) Iв и 0,5 г *n*-толуолсульфокислоты получают 2,7 г смеси IV в и V в в соотношении 3 : 7 (по ГЖХ), перегнавшейся при 73—80°/12 мм.

**4-Гидрокси-4-этоксиметилтетрагидропиран (Iв).** Смесь 13,2 г (0,1 моля) Ia, 5,6 г (0,1 моля) едкого кали и 50 мл бензола нагревают при 60° 3 ч, затем при 20° прибавляют 13,1 г (0,12 моля) бромистого этила. После этого реакцию смесь нагревают при 60° 10 ч, затем добавляют 20 мл воды, водный слой экстрагируют эфиром. Экстракты высушивают сульфатом магния. После отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме. Получают 10,5 г (61%) Iв, т. кип. 113—115°/18 мм,  $n_D^{20}$  1,4539,  $d_4^{20}$  1,0400. Найдено %: С 59,45; Н 10,00.  $C_8H_{16}O_3$ . Вычислено %: С 60,00; Н 10,00. ПМР спектр: 3,5—3,8 м (4Н,  $CH_2OCH_2$ ), 3,5 к (2Н,  $OCH_2$ ), 3,16 с (2Н,  $CH_2O$ ), 2,72 с (1Н, ОН), 1,3—1,6 м (4Н,  $CH_2CCH_2$ ), 1,12 т (3Н,  $CH_3$ ).

**4-Этоксиметил-5,6-дигидро-2Н-пиран (IV в).** К смеси 11,4 г (0,1 моля) IVa, 6,7 г (0,12 моля) едкого кали, 0,1 г катамина АБ и 100 мл бензола при 20° прибавляют 13 г (0,12 моля) бромистого этила. Затем реакцию смесь нагревают при 60° 6 ч. Добавляют воду, отделяют органический слой, высушивают сульфатом магния и после отгонки бензола остаток перегоняют в вакууме. Получают 7,7 г (55%) IVв, т. кип. 73—75°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4600. Найдено %: С 67,18, Н 9,85.  $C_8H_{14}O_2$ . Вычислено %: С 67,60; Н 9,93. ИК спектр: 1665 (C=C), 1090—1150 (СОС). ПМР спектр: 5,6—5,75 м (1Н, СН=), 3,9—4,15 м (2Н,  $OCH_2C=$ ), 3,7 т (2Н,  $OCH_2CH_2$ ,  $J=6$  Гц), 3,35 к (2Н,  $CH_2CH_2$ ), 1,85—2,25 м (2Н,  $OCH_2CH_2$ ), 1,5 т (3Н,  $CH_3CH_2$ ).

**Щелочной гидролиз смеси ацетатов IIIб и IVб.** К 20% водному раствору 8,4 г (0,15 моля) едкого кали при 20° прибавляют 22 г (0,14 моля) смеси ацетатов IIIб и IVб и нагревают при 60° 6 ч. Затем реакцию смесь экстрагируют эфиром и высушивают сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме, получают 12 г (40% в расчете на IVв) 4-формилтетрагидропирана (V), т. кип. 60—65°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,4650 и 10 г (77% в расчете на IIIб) IVa,  $n_D^{20}$  1,4883,  $d_4^{20}$  0,9080. Найдено %: С 62,91; Н 8,97.  $C_6H_{10}O_2$ . Вычислено %: С 63,15; Н 8,77. ИК спектр: 1110—1170 (СОС), 1660 (C=C), 3100—3560 (ОН). ПМР спектр: 5,5—5,75 м (1Н, СН=), 3,9—4,2 м (2Н,

CH<sub>2</sub>CH=), 3,9 γш. с (2H, CH<sub>2</sub>OH), 3,7 τ (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3,27 с (1H, OH), 2,2—1,8 м (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

4-ՀԻԴՐՕՔՍԻՄԵԹԻԼՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆ-4-ՈՒԻ ԵՎ ՆՐԱ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ԹԹՎՈՎ ԿԱՏԱԼԻԶՎՈՂ ՖՐԱԳՄԵՆՏԱՑՈՒՄԸ: ՓԱՍՏԱՐԿՆԵՐ ԹԹՎԱՄԵՆՆԵՐ ԵՎ C—H ԿԱՊԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆՆԵՐԻ ՄԱՍՆԱԿՑՈՒԹՅԱՄԲ ԹԱՔՆՎԱՆ  $\alpha$ -ԷՖԵԿՏԻ ԳՈՅՈՒԹՅԱՆ ՕԳՏԻՆ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ Լ Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4-հիդրօքսիմեթիլտետրահիդրօպիրան-4-ուլի և նրա էթերների ֆրագմենտացումը  $\beta$ թվային կատալիզատորի ներկայությամբ: Յույց է տրված, որ ստացվում են խառնուրդներ, որոնցում գերակշռում են կամ 5,6-դիհիդրո- կամ 4-մեթիլենտետրահիդրօպիրանի ածանցյալները: Նկատված ռեզիոսելեկտիվությունը դժվար է մեկնաբանել հայտնի պատկերացումներով: Ընթացքում է, որ ռեակցիայի ալոպիսի ընթացքը բխում է  $\beta$ թվածնի  $\rho$  և C—H կապի էլեկտրոններով պայմանավորված թաքնված  $\alpha$ -էֆեկտով:

THE ACID CATALYSED FRAGMENTATION OF 4-HYDROXY-METHYLTETRAHYDRO-4-PYRANOL AND ITS ETHERS. SOME REASONS FOR THE REALIZATION OF LATENT  $\alpha$ -EFFECT WITH PARTICIPATION OF  $\rho$ -ELECTRONS OF OXYGENE AND C—H BOND

M. S. SARGSIAN, K. A. PETROSSIAN, A. S. ARAKELIAN  
and A. A. GEVORKIAN

The acid catalyzed fragmentation of 4-hydroxytetrahydro-4-pyranol (I) and its ethers leads to the formation of mixture of 4-alkoxy-methyl-5,6-dihydro-2-pyran and 4-alkoxymethylenetetrahydropyran (isolated as 4-formyltetrahydropyran) in the proportions increasing for the latter from 95 to 70%. These facts are in good accordance with the literature data on dehydration of some  $\alpha$ -glycols and their ethers to aldehydes. On the other hand, it was shown that diacetate of I in an acid-catalyzed fragmentation forms predominantly (70%) 4-acetoxymethyl-5,6-dihydropyran.

The inversion of the regioselectivity of deprotonation of intermediate carbocationic particles observed prompted us to predict an assistance of lone pairs of oxygen in nucleolytic polarization of the vicinal C—H bond's electrons (a latent  $\alpha$ -effect).

This conclusion is in accordance with our recent prediction on the driving forces of regioselectivity of deprotonation of cationoid particles as well as with some quatochemical data on the same problem.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Геворкян А. А., Казарян П. И., Саргсян М. С., Петросян К. П., Мкртумян С. А. — ХГС, 1983, № 7, с. 891.
2. Геворкян А. А., Саргсян М. С., Петросян К. П., Мкртумян С. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 2, с. 133.

3. Греков А. П., Веселов В. Я. — Усп. хим., 1978, т. 47, № 7, с. 1200.
4. Lay J. B., Vernon C. A. — J. Chem. Soc., 1957, p. 2989.
5. Lay J. B., Vernon C. A. — J. Chem. Soc., 1957, p. 3256.
6. Green M. B., Hickmotton W. J. — J. Chem. Soc., 1957, p. 2270.
7. Косян С. М. — Новые данные по проявлению р-эффекта соседней группы в элиминировании протона и некоторые пути их использования для синтеза гемоаллиловых спиртов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1985.
8. Ингольд К. — Теоретические основы органической химии. М., Мир, 1973, с. 542.
9. Мамкина З. П. — Галогенирование алкенов. Направление элиминирования водорода и характеристики термодинамических соотношений. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Горький, 1983.
10. Olsen S., Bredoch R. — Chem. Ber., 1958, v. 91, p. 1539.

Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 131—135 (1988 г.)

УДК 547.464+547.571

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ о-, м- и п-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ С ТРИГАЛОИДУКСУСНЫМИ КИСЛОТАМИ

К. К. ЛУЛУКЯН, Н. Д. МКРТЧЯН и С. Г. АГБАЛЯН

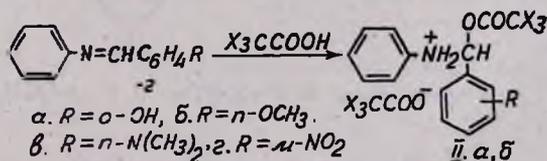
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VII 1986

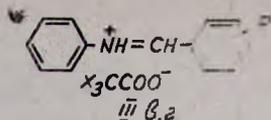
Показано, что шиффовы основания, полученные из о-, м- и п-замещенных бензальдегидов, взаимодействуют с тригалондуксусными кислотами с образованием тригалондуксуснокислых солей тригалондуксусных эфиров гем-аминоспиртов или тригалондуксуснокислых солей шиффовых оснований.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

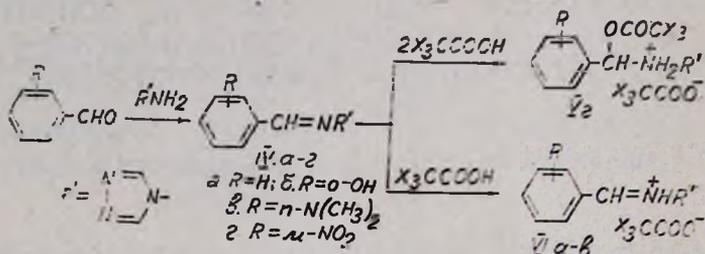
Ранее нами были изучены реакции шиффовых оснований бензальдегида с тригалондуксусными кислотами [1, 2]. С целью установления закономерностей реакция распространена на шиффовы основания, полученные из о-, м- и п-замещенных бензальдегидов. Установлено, что с шиффовыми основаниями, полученными из анилина, реакция идет с образованием сложных эфиров гем-аминоспиртов II лишь в ряде случаев, при определенном значении и положении заместителя в ядре бензальдегида (табл. 1).



При взаимодействии I в, г с трифторуксусной кислотой получены трифторуксуснокислые соли шиффовых оснований III (табл. 2). Необходимо отметить, что возможность образования тригалондуксусных солей шиффовых оснований показана в работе [3], а также нами на примере шиффовых оснований индолальдегида и изатина [4].

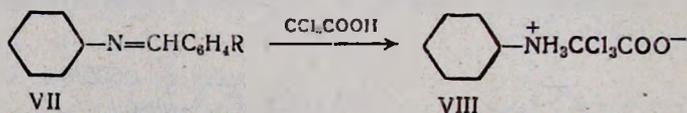


На основании анализа экспериментального материала удалось установить, что только некоторые шиффовы основания IV, полученные из *o*- и *m*-замещенных бензальдегидов и 4-амино-1,2,4-триазола, взаимодействуют с трихлор- и трифторуксусными кислотами с образованием тригалондуксуснокислых солей тригалондуксусных эфиров гем-аминспиртов V (табл. 1). Необходимо отметить, что реакция с трихлоруксусной кислотой идет при нагревании, а с трифторуксусной кислотой—уже при комнатной температуре. В ряде случаев как при комнатной температуре, так и при кипячении в бензоле образуются тригалондуксуснокислые соли шиффовых оснований VI, не описанные в литературе (табл. 2).



Таким образом, в отличие от реакций шиффовых оснований бензальдегида [1, 2] реакции шиффовых оснований *o*-, *m*- и *n*-замещенных бензальдегидов не приводят к однозначному результату. В зависимости от природы заместителя образуются эфиры II, V, либо тригалондуксуснокислые соли шиффовых оснований III, VI.

Несомненное влияние оказывает характер амина. Так, азометины, полученные из тех же ароматических альдегидов и циклогексиламина, уже при комнатной температуре при взаимодействии с трихлоруксусной кислотой образуют трихлоруксуснокислую соль циклогексиламина VIII.



а. R=*n*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, б. R=*m*-NO<sub>2</sub>, в. R=*n*-OCH<sub>3</sub>.

### Экспериментальная часть

Чистота и индивидуальность синтезированных соединений подтверждены методом ТСХ. ТСХ проводили на силуфоле UV-254 в системах: ацетон—бензол, 1:1 (А), хлороформ—бензол, 1:1 (Б), ацетон—бензол—метанол, 1:1:1 (В), проявление—в парах йода. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле.

R	R <sub>1</sub>	X	Выход, %	Т. пл., °C (сухой бензол)	R <sub>f</sub>	Найдено, %		
						C	H	N
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\   \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{N}-*$	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	Cl	96	100	0,84 (A)	28,97	2,05	13,60
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\   \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{N}-**$	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	F	77	132—133	0,81 (A)	35,50	2,30	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> **	<i>o</i> -OH	Cl	90	129	0,77 (A)	38,77	2,39	3,00
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> **	<i>o</i> -OH	F	82	113—114	0,53 (B)	48,35	3,00	3,20
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> **	<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	F	94	127—128	0,56 (B)	48,79	3,47	3,38

\* Кипятили 6 ч.    \*\* При комнатной температуре.

Таблица 1

Вычислено, %			ИК спектр, $\nu_{max}$ , $\text{cm}^{-1}$ [5]
C	H	N	
28,68	1,66	12,86	3070, 1600, 1460, 810, 690 (аром.), 1535 (C=N), 1660 ( $\text{CCl}_3\text{COO}^-$ ), 2400—2800 ( $\text{NH}_2^+$ ), 1750 (C=O, сложн. эфир)
35,06	2,03	—	3110, 1610, 1460, 820, 750, 680 (аром.); 1535 (C=N), 1680 ( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ), 2400—2800 ( $\text{NH}_2^+$ ), 1730 (C=O, сложн. эфир.)
38,94	2,50	2,77	3000, 1570, 1450, 770 (аром.), 1660 ( $\text{CCl}_3\text{COO}^-$ ), 2400—2800 ( $\text{NH}_2^+$ ), 1730 (C=O, сложн. эфир)
48,00	3,08	3,29	3070, 1570, 1460, 770 (аром.), 1660 ( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ), 2400—2800 ( $\text{NH}_2^+$ ), 1770 (C=O, сложн. эфир)
49,11	3,44	3,18	3060, 1600, 1590, 850, 830 (аром.), 1660 ( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ), 2300—2800 ( $\text{NH}_2^+$ ), 1770 (C=N, сложн. эфир)

## Соли III и VI

Таблица 2

R	R'	X	Выход, %	Т. пл., °C (сухой бензол)	R <sub>F</sub>	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр. $\nu_{\max}$ , см <sup>-1</sup> [5]
						C	H	N	C	H	N	
	H	Cl	68	160	0,52 (Б)	39,15	2,64	16,32	39,29	2,69	16,65	3120, 1580, 1470, 720, 680 (аром.), 1535 (C=N), 1660 (CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), 2300—2800 (NH <sup>+</sup> )
	o-OH	Cl	83	132	0,51 (А)	37,84	2,30	16,41	37,50	2,57	15,92	3120, 1600, 1580, 760, 730 (аром.), 1535 (C=N), 1660 (CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), 2400—2800 (NH=)
	<i>п</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl	62	175	0,56 (Б)	40,97	3,73	19,00	41,16	3,72	18,45	3090, 1580, 1450, 820 (аром.), 1535 (C=N), 1660 (CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), 2200— 2700 (NH=)
	o-OH	F	55	146	0,53 (Б)	43,83	3,31	18,34	43,71	3,00	18,53	3090, 1610, 1570, 770, 730 (аром.), 1535 (C=N), 1660 (CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), 2400—2700 (NH=)
	<i>п</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	88	173	0,66 (А)	47,53	3,94	20,81	47,41	4,28	21,25	3080, 1580, 1460, 830 (аром.), 1535 (C=N), 1670 (CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), 2400—2700 (NH=)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> **	<i>п</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	35	170	—	—	—	8,50	—	—	8,27	3050, 1620, 1540, 1470, 810 (аром.), 1670 (CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), 2400—2800 (NH=)

\* Испытаны в ч. \*\* При комнатной температуре.

Тригалондуксуснокислые соли тригалондуксусных эфиров гем-аминоспиртов II и V. К раствору 0,01 моля соответствующего шиффова основания I а, б, IV г в 20 мл сухого бензола добавили 0,02 моля тригалондуксусной кислоты при перемешивании в течение 5—10 мин. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре на 2—4 дня или кипятили 2—6 ч. Выпавшую в осадок тригалондуксуснокислую соль отфильтровали, тщательно промыли сухим бензолом, а затем дважды перекристаллизовали из сухого бензола (табл. 1).

Тригалондуксуснокислые соли шиффовых оснований III в, г и VI а, б, в получили по вышеописанной методике (табл. 2).

Трихлоруксуснокислая соль циклогексиламина VIII. По вышеописанной методике получили из шиффовых оснований VII а, б, в трихлоруксуснокислую соль циклогексиламина с т. пл. 152—153° (бензол) с выходами 81, 40 и 45%. Для идентификации та же соль синтезирована взаимодействием эквимольных количеств трихлоруксусной кислоты и циклогексиламина, т. пл. 152° (бензол).

ՏՐԻՀԱԼՈՂԳԵՆՔԱՑԱԽԱՔՔՈՒՆԵՐԻ ՀԵՏ օ-, մ- ԵՎ պ-ՏԵՂԱԿԱԼԿԱՄ  
ԲԵՆԶԱԼԴԵԶԻՆԵՐԻ ՇԻՖԻ ՀԻՄՔԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻԱՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՔՅՈՒՆԸ:

Կ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Ե. Գ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ Ե Ս. Գ. ԱԳԲԱԼՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ օ-, մ- և պ-տեղակալված բենզալդեհիդներից ստացված շիֆի հիմքերը փոխազդելով տրիհալոգենքացախաթթուների հետ գոյացնում են կամ գեմ-ամինոսպիրտների էսթերներ, կամ շիֆի հիմքերի տրիհալոգենքացախաթթվական աղեր:

## INVESTIGATION OF THE REACTIONS OF SCHIFF BASES OF o-, m- AND p-SUBSTITUTED BENZALDEHYDES WITH TRIHALOGENACETIC ACIDS

K. K. LULUKIAN, N. D. MKRTCHIAN and S. G. AGBALIAN

It has been shown that interaction of Schiff bases obtained from o-, m- and p-substituted benzaldehydes with trihalogenacetic acids leads to the formation of either gem-aminoalcohols' trihalogenacetic acids esters or trihalogenacetic acids salts of Schiff bases.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Агбалиян С. Г., Нишанян А. О. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 3, с. 289.
2. Мкртчян Н. Д., Григорян Г. В., Агбалиян С. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 11, с. 711.
3. Швехгейлор Г. А., Зволинский В. И., Кобраков К. И., Кражевин А. Л., Балабанова Л. В. — ДАН СССР, 1984, т. 276, № 2, с. 386.
4. Лулукиан К. К., Мкртчян Н. Д., Агбалиян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № III, с. 701.
5. Гордоч А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 206, 218.

## СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛОВ И 1,3,4-ТИАДИАЗОЛОВ

Т. Р. ОВСЕПЯН, Л. А. ГУШОГЛЯН и В. С. МИРЗОЯН

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

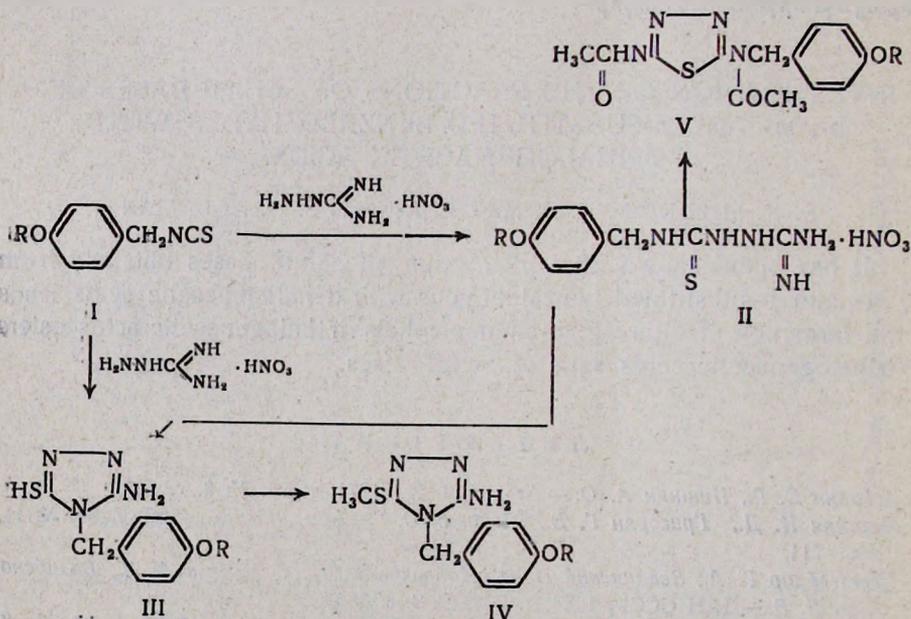
Поступило 14 IX 1985

Изучена реакция циклизации 1-амидино-4-(4-алкоксибензил)-тиосемикарбазидов, приводящая к замещенным 1,2,4-триазолам и 1,3,4-тиадиазолам. Обсуждены масс-спектры и антибактериальное действие синтезированных соединений.

Табл. 3, библиограф. ссылок 9.

В настоящее время имеется много сообщений о различных биологически активных производных 1,2,4-триазола и 1,3,4-тиадиазола [1—5]. Исходя из этих данных, а также в продолжение ранних исследований в этой области [6, 7] в настоящей работе предпринят синтез новых замещенных 1,2,4-триазолов и 1,3,4-тиадиазолов с общими формулами III, IV, V. Эти соединения не только интересны с точки зрения их биологических свойств, но и являются удобными компонентами для перехода к конденсированным гетероциклическим системам, содержащим 1,2,4-триазольное и 1,3,4-тиадиазольное кольца.

Синтез соединений III—V осуществлялся по схеме:



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

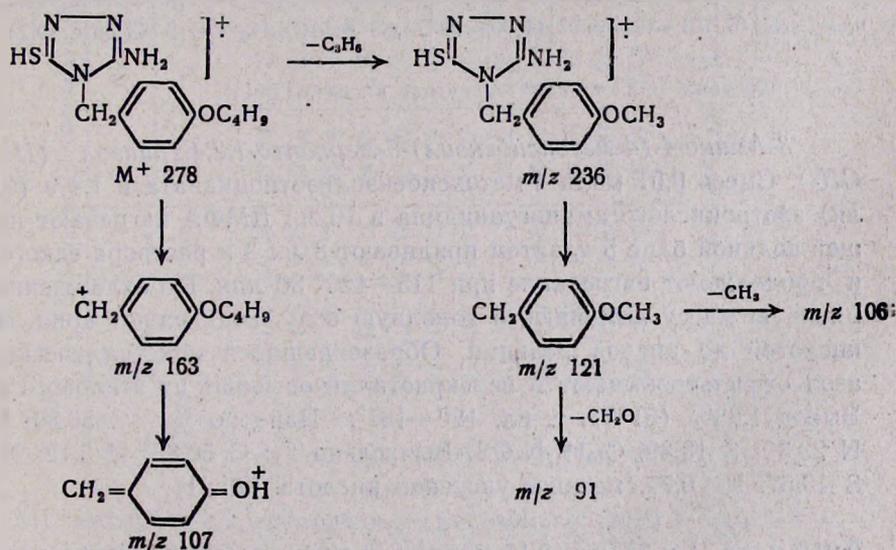
Как видно из схемы, для получения аминотриазолов III первоначально мы исходили непосредственно из 4-алкоксибензилизотиоцианатов I [8], которые вводились в реакцию с азотнокислым аминогуанидином в среде диметилформамида (ДМФА) в присутствии 3 *n* едкого натра. Однако проведенные опыты с соединением I ( $R=CH_3$ ) показали, что при этом аминотриазол III получается с пониженным выходом (40—51%).

Чтобы повысить выходы необходимых 3-амино-4-(4-алкоксибензил)-5-меркапто-1,2,4-триазолов III, взаимодействием 4-алкоксибензилизотиоцианатов с азотнокислым аминогуанидином по ранее описанному методу [9] были синтезированы 1-амидино-4-(4-алкоксибензил) тиосемикарбазиды II, которые далее подвергались щелочной циклизации с образованием аминотриазолов III с выходами 70—75%.

При действии 1,5-кратного избытка йодистого метила на триазолы III в присутствии едкого кали в метаноле с хорошими выходами образуются S-метилированные продукты IV. При этом кислотной обработкой остаточных продуктов реакции можно выделить также непрореагировавшие триазолы III.

Промежуточные амидинотиосемикарбазиды II были использованы для синтеза замещенных 1,3,4-тиадиазолов V. Циклизация II в избытке уксусного ангидрида привела к диацетиламинозамещенным 1,3,4-тиадиазолам V.

Чистота, индивидуальность и строение синтезированных соединений III—V подтверждены методами ТСХ, элементного анализа и масс-спектрометрии. В масс-спектрах III, IV присутствуют довольно интенсивные пики молекулярных ионов, распад которых (на примере соединения III,  $R=C_4H_9$ ) протекает по схеме:



Для соединения III,  $R=CH_3$  максимальным является пик иона с  $m/z$  121, образование которого связано с разрывом связи N-C с локализацией заряда в алкоксибензильной части. Ион с  $m/z$  121 далее выбрасывает  $CH_2O$  и  $CH_3$  с образованием ионов  $m/z$  91 и  $m/z$  106, соответственно. Для соединения III ( $R=C_4H_9$ ) наблюдается выброс  $C_4H_9$  с образо-

ванием  $m/z$  236, распад которого приводит к иону с  $m/z$  121. Здесь максимальным является ион с  $m/z$  107, который образуется из аналогичного иона  $m/z$  163, выбросом  $C_4H_8$  радикала. Следует отметить, что распада триазольного кольца не наблюдается.

Синтезированные соединения III—V испытаны *in vitro* в отношении чувствительного стафилококка, стрептококка и дизентерийной палочки. Эти соединения не влияли на рост подопытных микроорганизмов или задерживали его в концентрации 1 : 800—1 : 1600, т. е. в этих опытах они не проявили антибактериальной активности.

### Экспериментальная часть

ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», проявление—парми йода. Масс-спектры сняты на приборе МХ 1303 с прямым вводом образца при температуре на 30—40° ниже т. пл. веществ и 40 эВ.

Азотнокислые 1-амидино-4-(4-алкоксибензил)тиосемикарбазиды II получены по ранее описанному методу [9] (табл. 1). Система ТСХ: метанол—уксусная кислота (7 : 1).

Таблица 1

1-Амидино-4-(4-алкоксибензил)тиосемикарбазиды II

R	Выход, %	Т. пл., °С	$R_f^*$	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
				С	Н	N	S		С	Н	N	S
изо- $C_3H_7$	58	гигрск.	0,73	42,14	6,20	24,50	8,93	$C_{12}H_{20}N_6O_4S$	41,95	5,82	24,40	9,31
$C_4H_9$	54	192—194	0,74	43,63	6,22	23,21	9,15	$C_{12}H_{22}N_6O_4S$	43,56	6,19	23,45	8,94
изо- $C_4H_9$	57	191—193	0,77	44,00	6,50	23,85	8,51	$C_{13}H_{22}N_6O_4S$	43,56	6,19	23,45	8,94

\* Система ТСХ: метанол—уксусная кислота (7 : 1).

3-Амино-4-(4-метоксибензил)-5-меркапто-1,2,4-триазол (III,  $R = CH_3$ ). Смесь 0,01 моля 4-метоксибензилизоотиоцианата и 1,4 г (0,01 моля) азотнокислого амингуанидина в 10 мл ДМФА нагревают на кипящей водяной бане 5 ч, затем приливают 8 мл 3 н раствора едкого натра и продолжают нагревание при 115—120° 30 мин. По охлаждении реакционную массу выливают в холодную воду, подкисляют конц. соляной кислотой до кислой реакции. Образовавшийся кристаллический триазол отфильтровывают и перекристаллизовывают из этилового спирта. Выход 1,63 г (51%), т. пл. 180—181°. Найдено %: С 50,80; Н 5,42; N 23,30; S 13,39.  $C_{10}H_{12}N_4OS$ . Вычислено %: С 50,83; Н 5,12; N 23,71; S 13,57.  $R_f$  0,77, метанол-уксусная кислота (20 : 1).

3-Амино-4-(4-алкоксибензил)-5-меркапто-1,2,4-триазолы III. Смесь 0,015 моля II и 37 мл (0,11 моля) 3 н раствора едкого натра нагревают при 105—110° до растворения осадка (примерно 1 ч), выливают в холодную воду и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции. Выпавший желтоватый осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (табл. 2). Масс-спектр III,  $R = CH_3$ ,  $m/z$  (интенсивность, %): 237 (3), 236 (18); 120 (20), 121 (100), 107 (3), 106 (5),

Таблица 2

## 5-Меркапто(метилмеркапто)замещенные 1,2,4-триазолы III. IV

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>2</sub> <sup>*</sup>	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
					C	H	N	S		C	H	N	S
III	CH <sub>3</sub>	72	182—183	0,77	50,80	5,42	23,51	13,39	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> OS	50,83	5,12	23,71	13,57
III	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75	173—175	0,76	53,10	5,85	22,22	12,55	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS	52,78	5,64	22,38	12,81
III	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	81	144—146	0,75	54,24	6,30	20,98	11,88	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS	54,52	6,10	21,19	12,13
III	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	63	169—171	0,74	54,30	5,84	20,91	11,60	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS	54,52	6,10	21,19	12,13
III	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	53	162—164	0,76	56,06	6,78	20,38	11,62	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> OS	56,09	6,52	20,13	11,52
III	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	52	184—185	0,72	55,82	6,63	19,80	11,40	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> OS	56,09	6,52	20,13	11,52
IV	CH <sub>3</sub>	60	177—178	0,74	53,22	5,53	21,95	12,53	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS	52,78	5,64	22,38	12,81
IV	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60	175—176	0,73	54,22	5,80	21,38	12,49	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS	54,52	6,10	21,19	12,13
IV	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	62	181—182	0,78	56,10	6,40	21,36	11,88	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> OS	56,09	6,52	20,13	11,52
IV	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	53	158—160	0,76	55,71	6,42	20,40	11,76	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	56,09	6,52	20,13	11,52
IV	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	69	173—174	0,81	58,00	7,21	19,47	10,69	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> OS	57,51	6,89	19,16	10,97
IV	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	59	188—190	0,79	57,42	7,02	19,23	10,53	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> OS	57,51	6,89	19,16	10,97

\* Система ТСХ: метанол—уксусная кислота (20:1).

Таблица 3

## 2,5-Диацетиламинозамещенные 1,3,4-триазазолы V

R	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub> *	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
				C	H	N	S		C	H	N	S
CH <sub>3</sub>	75	183—185	0,68	51,80	5,41	17,74	9,68	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	52,49	5,03	17,49	10,01
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70	103—105	0,67	53,59	6,00	16,38	8,97	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	53,88	5,43	16,76	9,59
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	72	143—145	0,65	56,78	5,67	16,00	8,96	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	55,15	5,79	16,08	9,20
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	67	224—225	0,63	56,11	6,14	15,90	8,88	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	56,33	6,12	15,46	8,85

\* Система ТСХ: метанол—уксусная кислота (20:1).

91 (25). Масс-спектр III,  $R=C_4H_9$ ,  $m/z$  (интенсивность, %): 279 (12), 278 (43), 236 (25), 222 (3), 164 (18), 163 (72), 122 (15), 121 (65), 108 (55), 107 (100), 106 (5), 91 (25), 78 (12), 77 (14).

*3-Амино-4-(4-алкоксибензил)-5-метилмеркапто-1,2,4-триазолы IV.*  
К смеси 0,01 моля триазола III и 0,6 г (0,01 моля) едкого кали в 50 мл метанола при охлаждении холодной водой прикапывают 2 г (0,015 моля) йодистого метила и кипятят на водяной бане 1 ч. По охлаждении к прозрачному раствору добавляют 100 мл воды, образовавшийся белый осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этилового спирта (табл. 2).

Масс-спектр IV,  $R=CH_3$ ,  $m/z$  (интенсивность, %): 251 (4), 250 (21), 177 (3), 129 (3), 122 (14), 121 (100), 106 (8), 91 (10), 78 (7).  $R=C_3H_7$ , 279 (3), 278 (12), 236 (22), 149 (72), 134 (6), 121 (18), 107 (100), 91 (8), 78 (4).

*2,5-Диацетиламино-5-(4-алкоксибензиламино)-1,3,4-тиадиазолы V.*  
Смесь 0,05 моля II и 20 мл уксусного ангидрида кипятят 1,5 ч и выливают в холодную воду. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола (табл. 3).

ИК спектр V ( $R=C_2H_5$ ).  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1649, 1680 (C=O), 1685 (C=N), 3430 (NH). V ( $R=$ изо- $C_3H_7$ ), 1650, 1678 (C=O), 1685 (C=N), 3425 (NH), V ( $R=C_4H_9$ ), 1648, 1680 (C=O), 1683 (C=N), 3428 (NH).

ՏՆՂԱԿԱԼՎԱԾ 1, 2, 4-ՏՐԻԱԶՈՒՆԵՐԻ ԵՎ 1, 3, 4-ԹԻԱԴԻԱԶՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Բ. Ռ. ՉՈՎՍԵՓՅԱՆ, Լ. Ա. ՂՈՒՇՈՂՅԱՆ ԵՎ Վ. Ս. ՄԻՐԶՈՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է 1-ամիդինա-4-(4-արկօքսիբենիլ) թիոսեմիկարբազիդների ցիկլացման ռեակցիան, որը բերում է 1, 2, 4-տրիազոլների և 1, 3, 4-թիադիազոլների: Քննարկված են սինթեզված միացությունների մասս-սպեկտրները և հակամանրէային հատկությունները:*

## SYNTHESIS OF SUBSTITUTED 1,2,4-TRIAZOLES AND 1,3,4-THIADIAZOLES

T. R. OVSEPIAN, L. A. CUSHOGLIAN and V. S. MIRZOYAN

The cyclization reaction of 1-amidino-4-(alkoxybenzyl)-thiosemicarbazides leading to 1,2,4-triazoles and 1,3,4-thiadiazoles has been studied. The mass-spectra and the antibacterial properties of the synthesized compounds are discussed.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 3813400 (1974), США/John Terence, Arnott Boyle, Maidenhead, John Cristopher Saynders, Taplow Maidenhead — Изобр. за рубежом, 1974, т. 10, ч. 1, с. 103.
2. Пат. 2209760 (1974), Франция/Jean Casanova — Изобр. за рубежом, 1974, т. 15, ч. 1, с. 142.
3. Rao R. P., Singh J., Vijnana N. — Parishad Anusandhan Patrika, 1973, vol. 16, № 2, p. 73 [C. A., 1973, vol. 79, 105151].
4. Chubb F. L., Nissenbaum J. — Can. J. Chem., 1959, vol. 37, p. 1121.

5. Пат. 2818395 (1978), ФРГ—С. А., 1979, vol. 90, 152246f).  
6. Аветисян А. Х., Овсепян Т. Р., Степанян Н. О., Салонджян Л. Г.—Хим.-фарм. ж., 1981, т. 15, № 6, с. 69.  
7. Овсепян Т. Р., Аветисян А. Х., Енгоян А. П.—Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 5, с. 309.  
8. Ароян А. А., Овсепян Т. Р., Акопян П. Р.—Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 6, с. 493.  
9. Овсепян Т. Р., Петросян А. С., Ароян А. А.—Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 10, с. 843.

Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 142—146 (1988 г.)

УДК 541.64.542.852

## ИМИНЫ В КАЧЕСТВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

К. А. ОРДУХАНИЯН, А. Ц. КАЗАРЯН, А. Дж. БАРСЕГЯН, С. О. МИСАРЯН,  
С. О. ЗАХАРЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 14 V 1986

Методом ИК спектроскопии и вискозиметрии исследована эффективность ряда иминов: N-бензилиден- $\alpha$ -нафтиламина, ( $\alpha'$ -окси)-N-бензилиден- $\alpha$ -нафтиламина, N-бутилиден- $\alpha$ -нафтиламина в качестве стабилизаторов хлоропренового каучука при термо- и светостарении. Наиболее эффективны соединения, содержащие легко отщепляемый атом водорода. Совместно с фенольным антиоксидантом Агидолом-2 названные имины проявляют синергический эффект.

Рис. 1, табл. 3, библиографические ссылки 2.

Аминные антиоксиданты относятся к числу широко применяемых средств защиты от действия кислорода и озона. Наибольшее применение в практике имеют ароматические вторичные амины, эффективность которых возрастает в ряду заместителей: алкил < фенил < нафтил [1].

Для защиты от фотоокисления аминные антиоксиданты комбинируют с УФ абсорберами. В качестве комплексных стабилизаторов галогенсодержащих полимеров применяют алифатические амины или их смеси с другими, часто фенольными, соединениями [1]. Для стабилизации галогенсодержащих полидиенов и, в частности, хлоропренового каучука используются фенил- $\alpha$ - и - $\beta$ -нафтиламины.

Как известно, эффективность антиоксидантов зависит от типа полимера, а также от вида и количества стабилизирующей добавки. В предлагаемой работе исследовались  $\alpha$ -нафтиламин и имины, которые получаются взаимодействием нафтиламина с соответствующим альдегидом: N-бензилиден- $\alpha$ -нафтиламин, ( $\alpha'$ -окси)-N-бензилиден- $\alpha$ -нафтиламин, N-бутилиден- $\alpha$ -нафтиламин, N-изобутилиден- $\alpha$ -нафтиламин. Перечисленные соединения исследовались в качестве комплексных стабилизаторов хлоропренового каучука и резин на его основе в процессе термо- и светостарения.

Стабилизирующая добавка подавалась двумя способами:

1—при осаждении полимера из латекса из расчета 2 м. ч. на 100 м. ч. полимера.

2—в начале процесса полимеризации вместе с мономером подавалось 0,2 м. ч. (по мономеру) фенольного антиоксиданта Агидол-2, при осаждении—1,8 одного из перечисленных иминов.

Старение пленок полихлоропрена проводилось ускоренными методами: светостарение—облучением полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-4, термостарение—хранением в атмосфере воздуха при  $100 \pm 2^\circ$ .

За возникновением кислородсодержащих групп и скоростью процесса окисления наблюдали методом ИКС (поглощения карбонильных и карбоксильных групп) в области  $1720$  и  $1780 \text{ см}^{-1}$ . Эффективность антиокислительной добавки определялась по индукционному периоду окисления— $\tau$  и скорости процесса окисления— $\omega$  [2]. Вискозиметрией определялось изменение молекулярной массы полихлоропрена в зависимости от глубины старения. Определялись также физико-механические показатели резин. Для сравнения приводятся данные по старению образцов хлоропренового каучука Наирит П, стабилизированного фенил- $\beta$ -нафтиламином (неозон Д).

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты исследований кинетики окисления при УФ облучении и термостарении образцов полихлоропрена, стабилизированных по способу 1, представлены в табл. 1.

Кинетические характеристики старения полихлоропрена

Таблица 1

Стабилизатор, 2 м. ч.	100°		УФ облучение	
	$\tau$ , ч	$\omega = \text{tg } \alpha$	$\tau$ , мин	$\omega = \text{tg } \alpha$
1. $\alpha$ -Нафтиламин	7,0	0,45	80	0,80
2. N-Бензилиден- $\alpha$ -нафтиламин	5,5	0,90	75	0,85
3. ( $\alpha'$ -Окси)-N-бензилиден- $\alpha$ -нафтиламин	9,5	0,31	120	0,40
4. N-Бутилиден- $\alpha$ -нафтиламин	3,8	0,80	63	0,90
5. N-Изобутилиден- $\alpha$ -нафтиламин	3,0	0,90	50	1,20
6. Неозон Д	4,5	0,99	68	1,20

Наибольшую антиокислительную активность проявили ( $\alpha'$ -окси)-N-бензилиден- $\alpha$ -нафтиламин и  $\alpha$ -нафтиламин, которые имеют два необходимых для стабилизации структурных элемента—легкоотщепляемый водород в группах OH и NH и циклические структуры, рассеивающие энергию, воздействующую на макромолекулу.

N-Бутилиден- $\alpha$ - и N-изобутилиден- $\alpha$ -нафтиламины проявляют почти одинаковые стабилизирующие свойства, величины их индукционных периодов окисления сравнимы с неозоном Д. Исследования изменений молекулярной массы полихлоропрена (рис.) в процессе старения показали, что антиоксиданты 1 и 3 достаточно хорошо блокируют процессы структурирования и деструкции. В исследуемом временном интервале молекулярная масса образцов полихлоропрена, стабилизиро-

ванных соединениями 1 и 3, почти не изменяется (кр. 2), между тем как при стабилизации соединениями 4 и 5 сначала протекает процесс деструкции, затем структурирования и снова имеет место чередование деструкции и структурирования (кр. 1). Очевидно, данные соединения участвуют в реакциях передачи цепи по схеме:



Известны сочетания азотсодержащих соединений с фенольными антиоксидантами [1]. Мы исследовали эффективность сочетания изучаемых соединений с известным фенольным антиоксидантом Агидол-2. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические параметры старения полихлоропрена

Стабилизатор, 0,2 Агидол-2 + 1,8	100°		УФ облучение	
	$\tau$ , с	$\omega$	$\tau$ , мин	$\omega$
1. $\alpha$ -Нафтиламин	10	0,43	120	0,40
2. N-Бензилиден- $\alpha$ -нафтиламин	6	0,55	100	0,65
3. ( $\alpha'$ -Окси)-N-бензилиден- $\alpha$ -нафтиламин	18	0,30	150	0,35
4. N-Бутилиден- $\alpha$ -нафтиламин	8	0,62	160	0,45
5. N-Изобутилиден- $\alpha$ -нафтиламин	6	0,70	80	0,75
6. Неозон Д	8	0,45	90	0,40

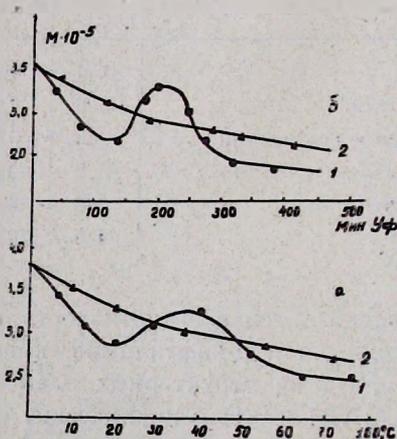


Рис. Изменение молекулярной массы полихлоропрена в процессе старения: а — термостарение, б — УФ облучение, 1 — полихлоропрен, стабилизированный N-бензилиден- $\alpha$ -нафтиламином, 2 — полихлоропрен, стабилизированный ( $\alpha'$ -окси)-N-бензилиден- $\alpha$ -нафтиламином

Как видно из данных таблицы, совместное применение азотсодержащих соединений с фенольным не только увеличивает индукционный период окисления, но и уменьшает скорость окислительного процесса,

что в основном определяется Агидолом-2, наклон кривых  $D_{1720} = f(t)$  мало зависит от структуры азотсодержащих соединений. По-данный в начале процесса полимеризации Агидол-2, с одной стороны, заранее купирует «слабые места» макромолекулы полихлоропрена, с другой, лучше распределяется в полимерной матрице.

Исследовалось также термостарение резин на основе хлоропрено-вого каучука марки Наирит П, стабилизированного азотсодержащими соединениями.

Резиновая смесь составлялась по следующему рецептору: Наирит П—100 м. ч., магнезия жженая—4, сера техническая—1, белила цинко-вые—5, тиурам Д—1, дифенилгуанидин техн.—1. Температура вулка-низации 143°, время 30 мин. Определялись коэффициенты старения, равные отношению полученной величины к исходной.

Таблица 3

Влияние стабилизатора в Наирите П на тепловое старение резин при 100°

Время ста- рения, сут	Коэффициент старения по изменению прочности						Коэффициент старения по изменению относительного удлинения					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1	1,03	0,97	0,99	0,90	0,90	0,98	1,00	0,98	1,02	0,90	0,89	0,99
2	0,95	0,87	0,97	0,80	0,89	0,97	0,94	0,88	0,99	0,81	0,78	0,93
4	0,93	0,75	0,80	0,61	0,70	0,90	0,91	0,78	0,90	0,69	0,69	0,88
6	0,70	0,68	0,73	0,60	0,56	0,70	0,87	0,66	0,80	0,60	0,63	0,74
8	0,63	0,60	0,70	0,54	0,50	0,60	0,75	0,53	0,70	0,56	0,58	0,69

В прсцессе термического старения изменение основных физических по-казателей резин на основе Наирита П со стабилизаторами № 1 и 3 протекает практически с той же скоростью, что и изменение показате-лей резин на основе Наирита П с неозоном Д. т. е. данные стабилиза-торы обеспечивают необходимую стабильность резиновых смесей.

Таким образом, для стабилизации хлоропреновых каучуков и ре-зин на его основе наиболее эффективны имины, содержащие в своей структуре легкоотщепляемый водород в аминной либо оксигруппе.

### ԻՄԻՆՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՔՆՐՈՐՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ԿԱՅՈՒՆԱՑՈՒՑԻՉՆԵՐ

Կ. Ա. ՕՐԴՈՒՆԱՆՅԱՆ, Հ. Յ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Զ. ԲԱՐՍԵՂՅԱՆ, Մ. Օ. ՄԻՍԱՐՅԱՆ,  
Ս. Հ. ԶԱՔԱՐՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱՂՎԱՍԱՐՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ին սպեկտրների և մածուցիկության հիման վրա ուսումնասիրված է իմին-ների շարքը, որպես քլորոպրենային կաուչուկների ջերմա- և լուսածերացման կայունացուցիչ: Առավել արդյունավետ է այն միացությունը, որը բացի օդա-կածև կառուցվածք ունեցող խմբերից, պարունակում է հեշտուկյամբ անջատ-վող ջրածնի ատոմ:

Ցույց է տրված, որ ֆենիլային հակաօքսիդանտի և Ազիրոլ-2-ի խառնուրդը հանդես է բերում սինթետիկ ազդեցութուն:

## IMINES AS THE COMPLEX STABILIZERS OF CHLOROPRENE RUBBER

K. A. ORDUKHANIAN, A. Ts. KAZARIAN, A. J. BARSEGHIAN,  
S. O. MISSARIAN, S. H. ZAKHARIAN, R. V. BAGDASSARIAN  
and G. T. MARTIROSIAN

The efficiency of imine series as heat and light aging stabilizers of chloroprene rubbers has been studied by IR absorption spectra, as well as by viscosimetry.

The most effective are the compounds containing the cyclic structure and readily eliminating hydrogen atom.

The mixture with phenolic antioxidant-Agidol 2-shows the synergism.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фойгт И. — Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л., Химия, 1972.
2. Петросян Р. А., Ордуханян К. А., Кадырова В. Х., Мукменева Н. А., Багдасарян Р. В., Кирпичников П. П. — ЖПХ, 1977, т. 50, № 8, с. 1894.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 146—151 (1988 г.)*

УДК 661.732.Л : 546.97 = 546.92

## ПРЕВРАЩЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕНЕЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(синтез гетерогенизированных водорастворимых  
металлокомплексных катализаторов)

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

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 11 XII 1985

Синтезированы гетерогенизированные водорастворимые металлокомплексные катализаторы.

Показано, что полученные катализаторы проявляют активность при восстановлении ненасыщенных соединений с помощью органических доноров водорода, а также при олигомеризации ацетиленовых соединений.

Табл. 4, библиограф. ссылок 4.

В ранее опубликованных работах нами были исследованы превращения олефиновых и ацетиленовых соединений в присутствии различных водорастворимых комплексов переходных металлов [1—3]. Все эти процессы осуществляются в гомогенных условиях в водной среде.

Наряду с целым рядом преимуществ, присущих гомогенному катализу, указанный процесс имеет ряд существенных недостатков, в частности, трудность отделения субстрата от катализатора, потери катализатора и др. Эти недостатки могут быть устранены путем закрепления гомогенных катализаторов на различных полимерных подложках. Полученные таким образом гетерогенизированные комплексные катализаторы состоят в себе преимущества гомогенного и гетерогенного катализаторов.

Представлялось интересным синтезировать закрепленные на носителях водорастворимые катализаторы и исследовать реакции ацетиленовых и других непредельных соединений в их присутствии. Методика получения гетерогенизированных водорастворимых катализаторов подробно приводится в экспериментальной части. Этой методикой были гетерогенизированы водорастворимые катализаторы  $(dpm)_3RhCl$ ,  $(dpm)_3Rh(CO)H$ ,  $(dpm)_3RuCl_2$ ,  $(dpm)_4Pt$ .

Синтезированные комплексы были исследованы в реакции каталитического восстановления непредельных соединений в водных средах, а также в превращениях ацетиленовых соединений в воде. Восстановление ненасыщенных соединений проводили в присутствии органических доноров водорода—муравьиной кислоты, формиатов, спиртов.

В табл. 1 приведены результаты по восстановлению гептена-1 муравьиной кислотой в присутствии гетерогенизированных комплексов переходных металлов.

Таблица 1

Катализатор	Т-ра. °С	Выход, %		
		HCOOH	HCOOH HCOONa	HCOONa
ГМК $(dpm)_3RhCl$	100	8	14	8
ГМК $(dpm)_3RuCl_2$	40	21	40	30
ГМК $(dpm)_4Pt$	100	—	следы	следы
ГМК $(dpm)_2Pd(H)Cl$	100	—	—	—
ГМК $(dpm)_3Rh(CO)H$	100	7	12	9
ГМК $(dpm)_2Rh(CO)Cl$	100	3	10	5

Гетерогенизированные металлокомплексные катализаторы были также использованы для восстановления непредельных соединений с функциональными группами. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Приведенные в табл. 1 и 2 результаты подтверждают возможность использования гетерогенизированных катализаторов для восстановления непредельных углеводородов, а также различных ненасыщенных соединений с функциональными группами. Попытка повторного использования катализатора после его отделения от субстрата и растворителя оказалась неудачной, что, вероятно, связано с отравлением катализатора в ходе реакции. Было исследовано влияние различных факторов на процесс восстановления. Так, использование наряду с муравь-

иной кислотой формиатов щелочных металлов в ряде случаев позволило повысить выходы продуктов восстановления. Сами формиаты щелочных металлов в отсутствие муравьиной кислоты также обладают восстановительной активностью, причем они часто активнее по сравнению с чистой муравьиной кислотой.

Таблица 2

Непредельный субстрат	Т-ра. °С	Продукт восстановления	Выход. %		
			HCOOH	HCOOH HCOONa	HCOONa
$\text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{HCH}$	100	$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}$	40	52	40
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}$	100	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}$	7	60	30
$\text{CH}_3\text{CH}=\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{HCH}$	100	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}$	20	44	20
$\text{C}_2\text{H}_5\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}_3$	100	—	—	—	—
$\text{CH}\equiv\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}_2\text{OH}$	100	—	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHOCOCCH}_3$	100	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCCH}_3$	2	16	3
$\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9$	100	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9$	следы	18	2

Было рассмотрено влияние некоторых добавок на выходы продуктов восстановления. Например, введение в реакционную систему небольших добавок диметилформамида приводит к увеличению выхода продукта восстановления. Сравнительные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние добавок ДМФА при восстановлении гексена-1 в присутствии  $\text{ГМК}(\text{dpm})_3\text{RhCl}$ . Температура 100°

Соотношение вода-ДМФА	Выход продукта. %		
	HCOOH	HCOOH HCOONa	HCOONa
Вода-ДМФА 1:1	18	37	27
Вода-ДМФА 1,5:0,5	12	24	14
Вода-ДМФА 1,75:0,25	10	14	9

Увеличение выхода продукта восстановления в данном случае, по-видимому, связано с улучшением растворимости непредельного субстрата по сравнению с его растворимостью в воде.

Было рассмотрено также влияние природы формиата щелочного металла. Найдено, что восстановительные активности формиатов калия и натрия приблизительно одинаковы.

Проведенные исследования показали, что при восстановлении ненасыщенных соединений муравьиной кислотой с использованием водорастворимых гетерогенизированных металлокомплексных катализаторов наблюдаются аналогичные закономерности, что и при восстанов-

лении с использованием аналогичных гомогенных водорастворимых катализаторов.

В то же время сопоставление данных, полученных при использовании гомогенных и гетерогенизированных водорастворимых катализаторов, показывают, что последние уступают в каталитической активности. Во всех случаях выходы продуктов восстановления ниже по сравнению с аналогичными опытами с использованием гомогенных водорастворимых катализаторов.

Гетерогенизированные металлокомплексные катализаторы были использованы в реакциях превращения ацетиленовых соединений в водных средах. Результаты по превращению фенилацетилена и пропаргильского спирта под действием водорастворимых ГМК в воде приведены в табл. 4.

Таблица 4

Превращение ацетиленовых соединений в воде  
в присутствии водорастворимых ГМК. Температура 100°

Катализатор	Непредельный субстрат	Выход продукта, %
ГМК(dpm) <sub>3</sub> RhCl	Фенилацетилен	14
ГМК(dpm) <sub>4</sub> Pt	Фенилацетилен	5
ГМК(dpm) <sub>2</sub> Pd(H)Cl	Фенилацетилен	5
ГМК(dpm) <sub>3</sub> RhCl	Пропаргильский спирт	следы

Превращение фенилацетилена в присутствии водорастворимых ГМК в воде приводит к образованию темно-коричневого олигомерного продукта, растворимого в ацетоне, ДМФА. Выход олигомера значительно ниже по сравнению с опытами, проведенными в присутствии аналогичных гомогенных водорастворимых катализаторов.

Полученные экспериментальные данные показали, что гетерогенизированные водорастворимые катализаторы в определенной мере уступают по каталитической активности аналогичным гомогенным катализаторам. Это, вероятно, связано с ограничением каталитических свойств комплекса в результате его закрепления на жесткой полимерной подложке, из-за чего возможность комплекса участвовать в тех или иных каталитических актах затрудняется.

### Экспериментальная часть

*Синтез гетерогенизированных металлокомплексных катализаторов.* Сополимер стирола и дивинилбензола, содержащий 2% дивинилбензольных звеньев, подвергали хлорметилированию по известной методике [4]. Далее полученный хлорметилованный сополимер фосфинировали с помощью фосфида лития в тетрагидрофуране. Для получения химически закрепленного катализатора на примере (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl к 3,2 г фосфинированного сополимера добавляли 3,2 г (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl в 40 мл бензола в токе азота. Реакционную смесь выдерживали 4 недели при комнатной температуре. По истечении этого времени смесь отфиль-

тровывали и гетерогенизированный катализатор тщательно промывали дегазированным бензолом до обесцвечивания фильтра. Получали бусинки бордового цвета, которые сушили в вакууме при 50°. Для получения водорастворимого аналога гетерогенизированный катализатор обрабатывали водорастворимым трифенилфосфином в тетрагидрофуране. Аналогично получены и другие катализаторы, использованные в реакциях.

*Гидрирование.* а). В двугорлую колбу, продуваемую азотом, помещали катализатор, муравьиную кислоту (формиат натрия), неопределенный субстрат в воде в соотношении 1:100:20 (в молях). Смесь перемешивали на магнитной мешалке. Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ на колонке, содержащей 15% полиэтиленгликольадипината на хромосорбе W.

б) В двугорлую колбу, продуваемую азотом, помещали катализатор, фенилацетилен (пропаргиловый спирт) в воде в соотношении 1:100 (в молях). Смесь при перемешивании на магнитной мешалке нагревали при 90° в течение 1 ч. По истечении времени реакции смесь помещали в делительную воронку и органическую фазу экстрагировали эфиром. Эфирную вытяжку сушили над MgSO<sub>4</sub>, фильтровали и отгоняли эфир.

#### ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ԱՆՑՈՂԻԿ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆԱՑՎԱԾ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Վ. Պ. ԿՈՒԿՈԼԵՎ, Ն. Ա. ԲԱԼՅՈՒՇԻՆԱ, Չ. Դ. ԷՎՈՅԱՆ,  
Վ. Ա. ՄԱԹՈՍՅԱՆ և Գ. Ա. ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ

*Սինթեզված են հետերոգենացված ջրալուծ մետաղակոմպլեքսային կատալիզատորներ: Ցույց է տրված, որ ստացված կատալիզատորներն ակտիվությամբ են ցուցաբերում չհագեցած միացությունները ջրածնի օրգանական կրողների ներկայությամբ վերականգնելու: Սինթեզված միացություններն ակտիվ են նաև ացետիլենային միացությունների օլիգոմերացման ռեակցիաներում:*

#### TRANSFORMATIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF HETEROGENIZED COMPLEXES OF TRANSITION METALS

V. P. KUKOLEV, N. A. BALLYUSHINA, Z. K. EVOYAN, V. A. MATCOSSIAN  
and G. A. CHUKHAJIAN

The heterogenized water-soluble metallocomplex catalysts have been synthesized. It has been shown that the catalysis show the activity in the reduction of unsaturated compounds by organic donors of hydrogen. The synthesized compounds are active in oligomerization reaction of acetylenic compounds as well.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чухаджян Г. А., Балюшина Н. А., Куколев В. П. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, с. 445.
2. Куколев В. П., Балюшина Н. А., Чухаджян Г. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, с. 689.
3. Чухаджян Г. А., Куколев В. П. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, с. 412.
4. Григорьев А. П., Федотова О. А. — Лабораторный практикум по технологии пластмасс. Высшая школа, 1977.

Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 151—154 (1988 г.)

УДК 647.872.3/874/875

## МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ С ИЗОЦИАНУРОВЫМИ ЦИКЛАМИ

### 1. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ 1,3-ДИОКСИМЕТИЛИЗОЦИАНУРАТА

Д. Н. ОГАНЕСЯН, А. Т. МҚРТЧЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 III 1986

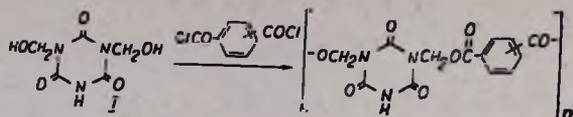
Осуществлен синтез полиэфиров, содержащих изоциануровые циклы в главной полимерной цепи, взаимодействием 1,3-диоксиметилизоцианурата и хлорангидридов ароматических дикарбоновых (терефталевая, изофталева) кислот методами межфазной, низко- и высокотемпературной поликонденсации. Исследовано влияние различных факторов на выход и свойства образующихся полимеров. Изучены некоторые свойства полученных полиэфиров.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Полимеры, содержащие триазиновый цикл в главной полимерной цепи, используются при создании композиционных материалов, обладающих комплексом ценных свойств. В этой связи определенный интерес могут представить бис-оксиалкильные производные изоциануровой кислоты в качестве поликонденсационных мономеров, однако систематические исследования в этом направлении почти не проводились.

В патенте США [1] указывается, что при взаимодействии трис-( $\beta$ -оксиэтил)изоцианурата с хлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот образуются полиэферы линейного строения, на основе которых получены композиционные материалы, обладающие повышенной прочностью, теплостойкостью и другими ценными свойствами.

Целью настоящей работы являлось получение полиэфиров из 1,3-диоксиметилизоцианурата, используемого в качестве поликонденсационного мономера впервые, и хлорангидридов терефталевой (ХТК) и изофталевой (ХИФК) кислот. Изучено влияние различных факторов (температура процесса, природа акцептора кислоты и растворителя) на процесс поликонденсации и свойства полученных при этом полимеров (табл.). Синтез полиэфиров осуществляли методами межфазной, низко- и высокотемпературной поликонденсации по схеме:



Данные таблицы показывают, что при межфазной поликонденсации соединения I с ХТК и ХИФК наиболее эффективной органической фазой является четыреххлористый углерод, а лучшим акцептором хлористого водорода—триэтиламин. Показано, что для успешного проведения поликонденсации необходим некоторый избыток триэтиламина, оптимальное количество которого 2,2—2,4 моля (рис.). Это, по-видимому, связано с тем, что щелочь требуется как для активации спирта, так и для связывания выделяющегося хлористого водорода [2]. Установлено, что дальнейшее превышение количества триэтиламина отрицательно влияет на реакцию вследствие ускоряющегося гидролиза хлорангидридных групп.

Таблица 1

Влияние температуры процесса, типа растворителя и акцептора хлористого водорода на выход и свойства полиэфира на основе I и ХТК (ХИФК) (концентрация исходных мономеров 0,1 моль/л, соотношение I : ХТК (ХИФК) : акцептор — 1 : 1 : 2,2 (2,4), соответственно

Температура процесса, °С	Растворитель	Акцептор HCl	Выход полимера, %	Т. разм. полимера, °С	[η] полимера в ДМФА при 20°, дл/г	Т. нач. разлож. полимера, °С	
0	четырёххлористый углерод	триэтиламин	I: ХТК				
10			31	115—125	0,11		
20	.	.	47	135—143	0,18		
			пиридин	30	163—171	0,12	
			едкий натр	52	159—169	0,21	
			триэтиламин	78	160—170	0,28	245
30	хлороформ	.	62	147—157	0,22		
	бензол	.	49	121—131	0,20		
	четырёххлористый углерод	.	37	165—172	0,22		
20	бензол	.	I: ХИФК				
			триэтиламин	88	157—169	0,24	220
			.	56	114—120	0,14	
	хлороформ	.	59	127—137	0,18		

Все полученные полиэфиры представляют собой порошки серого и светло-коричневого цвета, растворимые в ДМФА, ДМСО, диоксане, муравьиной кислоте, мало растворимые в обычных органических растворителях.

В ИК спектрах полиэфиров обнаружены поглощения в областях, характерных для изоцианурового кольца (765 см<sup>-1</sup>) и сложноэфирной группировки (1730, 1060, 1690 см<sup>-1</sup>).

## Экспериментальная часть

1,3-Диоксиметилизоцианурат синтезировали по [3]. ХТК и ХИФК получали по методу [4]. Используемые для поликонденсации растворители очищали общепринятыми методами [5].

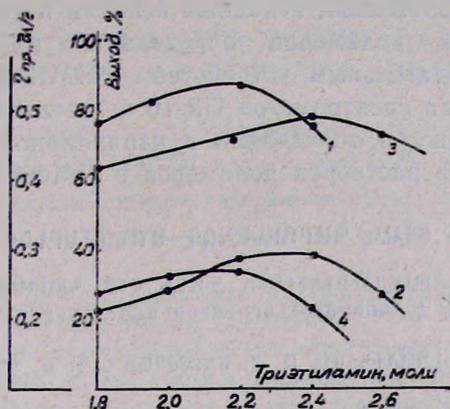


Рис. Зависимость приведенной вязкости и выхода полиэфиров I с ХТК и ХИФК от количества триэтиламина. Полиэфир на основе I и ХИФК: 1 — выход, 4 — вязкость; полиэфир на основе I и ХТК: 3 — выход, 2 — вязкость.

**Межфазная поликонденсация.** В колбу с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещали 0,1 молярный водный раствор I и расчетное количество триэтиламина. При перемешивании ( $\sim 1000$  об/мин) и температуре  $20^\circ$  быстро прибавляли 0,1 молярный раствор эквимолярного количества ХТК или ХИФК в  $\text{CCl}_4$  и продолжали перемешивание еще 15 мин при этой температуре. К образовавшейся эмульсии при работающей мешалке приливали 0,5 л ацетона. Образовавшийся полимер отфильтровывали, промывали на фильтре водой и ацетоном, очищали переосаждением из диметилформамидного раствора диэтиловым эфиром и сушили в вакууме водоструйного насоса при  $40^\circ$  до постоянной массы. Найдено %: N 13,8  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_7$ . Вычислено %: N 13,4.

**Низкотемпературная поликонденсация в растворителе.** В колбу с мешалкой и термометром помещали 0,1 молярный раствор I и соответствующее количество триэтиламина в  $\text{CCl}_4$ . При  $50^\circ$  и перемешивании ( $\approx 1500$  об/мин) быстро прибавляли эквимолярное количество ХТК, продолжали перемешивание при указанной температуре еще 45 мин. Выделение и очистку образовавшегося полимера проводили аналогично предыдущему. Выход полимера 81%, т. разм.  $152\text{--}162^\circ$ ,  $[\eta] - 0,29$ .

**Высокотемпературная поликонденсация в растворителе.** В поликонденсационную пробирку с газоподводящим капилляром помещали 0,6 молярный раствор I и раствор такой же концентрации ХТК или ХИФК в дигелилметане. Смесь нагревали на металлической бане 4 ч при  $170\text{--}190^\circ$  и 10 ч при  $190\text{--}220^\circ$ ; при более высокой температуре и продолжительности частично образуются нерастворимые продукты. В течение этого периода через реакционную массу пропускали медлен-

ный, очищенный от кислорода ток азота. После охлаждения смесь разбавляли 50 мл петролейного эфира и отфильтровывали. Очистку полученных полиэфиров осуществляли переосаждением из их диметилформамидных растворов диэтиловым эфиром. Выход полимера 85%, т. разм. 215—223°,  $[\eta]$ —0,31.

Температуры плавления исходных веществ и температуры размягчения полученных полимеров определяли на микронагревателе «Boitius» с наблюдательным устройством РНМК-05. ИК спектры полимеров снимали на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле. Характеристическую вязкость определяли в капиллярном вискозиметре Уб-белодс при 20° для растворов полимеров в ДМФА.

### ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՅԻՆ ՕՂԱԿ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

I. 1,3-ԴԻՕՔՄԻՄԵԹԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ շԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻԷՍՏԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Դ. Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա. Տ. ՄԿՐՏՅԱՆ Ե Վ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Իրականացվել է գլխավոր պոլիմերային շղթայում իզոցիանուրային օղակ պարունակող պոլիէսթերների սինթեզը 1,3-դիօքսիմեթիլիզոցիանուրատի և արոմատիկ դիկարբոնաթթուների (տերեֆտալաթթու, իզոֆտալաթթու) քլորանհիդրիդների փոխազդեցությամբ միջֆազային ցածր- և բարձրբերմաստիճանային պոլիկոնդենսացիայի մեթոդով: Հետազոտվել է տարբեր գործոնների ազդեցությունը ստացված պոլիէսթերների ելքի և հատկությունների վրա:

### ISOCYANURATE CYCLE CONTAINING MONOMERS AND POLYMERS

I. SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYESTERS ON THE BASIS OF 1,3-DIOXYMETHYLISOCYANURATE

D. N. OGANESSIAN, A. T. MKRTCHIAN and G. M. POGOSSIAN

The synthesis of polyesters containing isocyanurate cycles in the main chains by interaction of 1,3-dioxymethylisocyanurate with aromatic dicarboxylic acid chloroanhydrides under conditions of interface, as well as low- and high-temperature polycondensations has been realized. The influences of various factors on reaction yield and properties of the synthesized polymers have been investigated. Some properties of the polymers are described.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 3553215 (1971), США/Zalewski, Edmund J., Jordan, Manuel A. — С. А., 197К v. 74, 64891В
2. Коршак В. В., Виноградова С. В. — Неравновесная поликонденсация. М., Наука, 1972, с. 175.
3. Ерицян М. Л., Карамян Р. А. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 12, с. 938.
4. Стренсон У., Кембел Г. — Препаративные методы химии полимеров. М., ИЛ, 1963, с. 107, 150.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Туле Э. — Органические растворители. М., ИЛ, 1958, с. 519.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ МЕДИ, ЖЕЛЕЗА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ СМОЛ В ПРОЦЕССЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИХЛОР- -2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

Э. М. АСАТРЯН, Н. Л. СААКЯН, В. А. КОСТАНДЯН,  
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 3 IV 1986.

Изучены основные факторы, влияющие на процесс изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1).

Установлено, что в промышленной реакционной смеси существуют в среднем 0,005—0,006 вес. % ионов железа, которые повышают как степень изомеризации, так и количество смол. Найдены оптимальные условия, обеспечивающие заданную степень превращения 1,4-ДХБ-2 при минимальном образовании смол в указанных пределах изменения количества ионов железа.

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

Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии 1,0 вес. % по 1,4-ДХБ-2 (0,05% ионов меди) нафтената меди является одной из основных стадий промышленного получения хлоропрена из бутадиена. Кроме низкой скорости изомеризации (7,5%/ч), процесс не лишен ряда технологических недостатков, в частности, сопровождается образованием большого количества смолистых веществ, что приводит к существенным потерям ценных дихлорбутенов и затрудняет эксплуатацию оборудования. Поэтому исследование процесса изомеризации с целью выявления факторов, вызывающих образование побочных продуктов, и определение оптимальных условий проведения реакции является актуальной задачей.

Многочисленные анализы реакционной смеси промышленного процесса изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 показали наличие в ней ионов двухвалентного железа. Установлено, что среднестатистическое содержание ионов железа в реакционной зоне составляет 0,005—0,006 вес. % и они присутствуют в системе в виде хлористого железа. Кроме того, по результатам анализов реакционной смеси обнаружено наличие металлической меди, которая могла образоваться из-за электрохимической коррозии оборудования. Для экспериментального выявления роли ионов двухвалентного железа в изомеризации дихлорбутенов и образовании смол реализован ортогональный план ПФЭ (табл. 1).

В качестве независимых факторов, влияющих на степень превращения 1,4-ДХБ-2 и образование смол, были выбраны  $Z_1$ —температура ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $Z_2$ —содержание ионов меди (вес. %),  $Z_3$ —содержание ионов железа (вес. %).

Основной уровень, интервалы варьирования и границы области исследования приведены в табл. 2.

Таблица 1

Матрица планирования и результаты экспериментов

Матрица планирования							Результаты эксперимента	
$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1X_2X_3$	$Y_{3,4-ДХБ-1}$	$Y_{см}$
+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	22,05	1,740
-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	15,45	0,720
+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	20,05	1,680
-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	15,15	0,825
+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	13,90	0,099
-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	7,30	0,264
+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	13,70	0,055
-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	5,70	0,0167

где  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  — относительные температуры и концентрации ионов меди и железа, соответственно;  $Y_{3,4-ДХБ-1}$ ,  $Y_{см}$  — выходы 3,4-ДХБ-1 и смол, соответственно.

Таблица 2

Основной уровень и интервалы варьирования в области исследования

Факторы	$Z_1$ , °C	$Z_2$ , вес. %	$Z_3$ , вес. %
$Z_j^0$	110	0,021	0,021
$\Delta Z_j$	10	0,019	0,019

Область изменения независимых факторов соответствует диапазону изменения содержания ионов меди и железа в промышленном реакторе. Были определены коэффициенты уравнений регрессии и их ошибки. Значимость коэффициентов проверялась по критерию Стьюдента [1].

После отсева незначимых коэффициентов уравнения, прогнозирующие выход 3,4-ДХБ-1 и количество смол, имеют вид:

$$Y_{3,4-ДХБ-1} = 14,162 + 3,262X_1 + 0,512X_2 + 4,012X_3 - 0,387X_1X_3 + 0,388X_1X_2X_3 \quad (I)$$

$$Y_{см} = 0,664 + 0,148X_1 + 0,495X_3 + 0,179X_1X_3 - 0,113X_2X_3 \quad (II)$$

Адекватность уравнений (I) и (II) проведена по критерию Фишера [1].

Полученные уравнения позволяют определить выход 3,4-ДХБ-1 и количество смол в зависимости от температуры, содержания ионов меди и железа в реакционной смеси.

Расчеты показали, что при содержании ионов меди—0,05 вес. %, железа—в пределах 0,005—0,006 вес. % и температуре 120° выход 3,4-ДХБ-1 составляет 14,68—14,9%, а смол—0,35—0,365% по дихлорбутену.

При постоянном содержании ионов меди в реакционной смеси на уровне 0,05 вес. % и варьировании количеством ионов железа до 0,05 вес. % степень превращения 1,4-ДХБ-2 изменяется от 8,0 до 23,8%. Следует отметить, что уже при небольшом содержании ионов железа в реакционной смеси наблюдается резкое повышение скорости изомеризации (рис. 1). Ионы железа существенно повышают также количество образующихся смол и при 120° оно составляет от 0,1 до 1,47%.

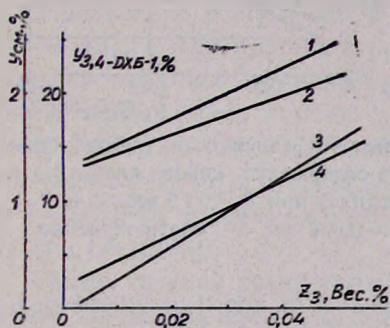


Рис. 1. Зависимость выхода 3,4-ДХБ-1 (1, 2) и смол (3, 4) от содержания ионов железа ( $Z_3$ ). 1— $Z_2=0,05$ , 2— $Z_2=0,001$ , 3— $Z_2=0,05$ , 4— $Z_2=0,002$  вес. %.

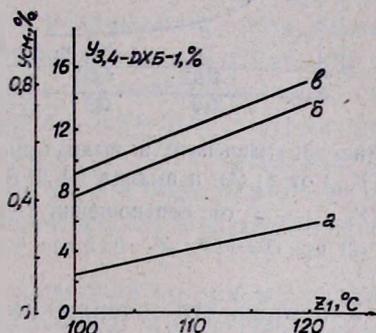


Рис. 2. Зависимость образования смол (а) при  $Z_2=0,15$  вес. % и 3,4-ДХБ-1 (б, в) от температуры при  $Z_2=0,002$  вес. % и  $Z_3=0,007$  вес. %, соответственно.

Интенсивность образования 3,4-ДХБ-1 и смол зависит как от температуры (рис. 2), так и от соотношения ионов железа и меди (рис. 3). На рис. 2 представлены рассчитанные по уравнениям (I) и (II) зависимости образования смол (а) и 3,4-ДХБ-1 (б, в) от температуры при содержании ионов меди в реакционной смеси 0,05 вес. % и железа—0,002 и 0,007 вес. %, соответственно. На рис. 3 приведены зависимости образования смол от суммарного содержания ионов железа и меди (1) и выхода 3,4-ДХБ-1 (2) относительно образующихся смол от соотношения ионов железа и меди ( $Z_3/Z_2$ ).

Как видно из рисунков, смолообразование вначале протекает интенсивно (кр. 1, рис. 3) и это приводит, соответственно, к резкому падению относительного выхода 3,4-ДХБ-1 (кр. 2). В дальнейшем с увеличением соотношения  $Z_3/Z_2$  скорость смолообразования падает.

На рис. 4 приведена зависимость образования смол от содержания ионов железа  $Z_3$  при  $Z_2=0,05$  вес. % (кр. а). Расчеты также показали, что существует предельное значение по содержанию ионов железа в реакционной смеси, т. е.  $Z_3=0,007$  вес. % изменение содержания ионов меди ( $Z_2$ ) не приводит к увеличению смол в реакционной смеси.

Были найдены оптимальные условия, обеспечивающие заданную степень превращения 1,4-ДХБ-2 при минимальном образовании смол в пределах изменения ионов железа в промышленном реакторе (0,005—0,006 вес. %):  $Z_1^{\text{опт}} = 107^\circ$ ,  $Z_2^{\text{опт}} = 0,021$  вес. %,  $Z_3^{\text{опт}} = 0,005325$  вес. %, при этом  $Y_{3,4\text{-ДХБ-1}} = 9,6\%$ , а  $Y_{\text{см}} = 0,09\%$ .

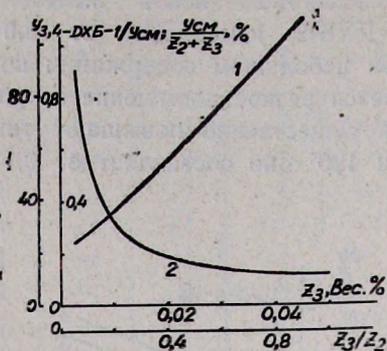


Рис. 3. Зависимость выхода смол ( $Y_{\text{см}}$ ) от  $Z_3$  (1) и выхода 3,4-ДХБ-1 ( $Y_{3,4\text{-ДХБ-1}}$ ) от соотношения  $Z_3/Z_2$  (2) при  $T=12^\circ$ ,  $Z_2=0,15$  вес. %.

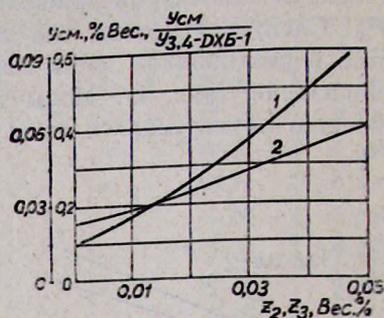


Рис. 4. Зависимость выхода смол от содержания ионов железа (1) и меди (2) при  $Z_2=0,15$  вес. % и  $Z_3=0,007$  вес. %, соответственно.

Учитывая, что содержание ионов железа в промышленном реакторе—независимый фактор, являющийся случайной величиной, используя его высокую каталитическую активность по сравнению с ионами меди был определен состав по нафтенату меди в зависимости от содержания ионов железа, обеспечивающих минимальное образование смол. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Расчетные значения содержаний ионов меди в реакторе в зависимости от количества ионов железа

T, °C	100		110		120	
	$Z_2$ , вес. %	$Y_{3,4\text{-ДХБ-1}}$ , %	$Z_2$ , вес. %	$Y_{3,4\text{-ДХБ-1}}$ , %	$Z_2$ , вес. %	$Y_{3,4\text{-ДХБ-1}}$ , %
0	0,050	4,80	0,0500	6,70	0,0500	8,6
0,001	0,0335	6,90	0,0400	10,50	0,0452	13,76
0,002	0,0308	6,97	0,0370	10,65	0,0413	13,92
0,003	0,0286	7,08	0,0326	10,72	0,0360	14,08
0,004	0,0262	7,20	0,0285	10,82	0,0295	14,26
0,005	0,0228	7,30	0,0234	10,87	0,0234	14,38
0,006	0,0195	7,45	0,0190	10,90	0,0170	14,52
0,007	0,0160	7,60	0,0120	10,92	0,0118	14,62
0,008	0,0114	7,70	0,0045	10,95	0,0012	14,66
0,009	0,0065	7,55	0	11,0	0	14,80
0,010	0,0012	7,50	0	11,20	0	14,96

Анализ полученных результатов показал, что хотя ионы железа обладают более сильным каталитическим действием на процесс изомеризации по сравнению с нафтенатом меди, однако они в то же время способствуют интенсивному смолообразованию, что согласуется с [2].

Поскольку ионы железа всегда присутствуют в реакторе, используя их каталитические свойства (табл. 3), возможно сократить затраты по нафтенату меди и уменьшить количество образующихся смол.

Таким образом, усовершенствование стадии изомеризации дихлорбутенов должно быть направлено к нахождению более активных катализаторов и к увеличению селективности процесса.

### Экспериментальная часть

Определение ионов меди и железа в реакционной смеси проводилось по [3]. В круглодонной реакционной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции термостатированием, снабженной термометром, хорошо охлаждающим обратным холодильником и мешалкой, при 100—120° перемешивали смесь 6,0 г 1,4-ДХБ-2 (степень чистоты 99,5%), 0—0,05 вес. % ионов меди в виде нафтената меди (по 1,4-ДХБ-2) и (или) 0—0,01 вес. % ионов железа в виде хлорида Fe (II) (по 1,4-ДХБ-2).

Анализ состава реакционной смеси проводили по данным газожидкостной хроматографии на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители—апиезон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W. Количественное определение компонентов реакционной смеси проводилось методом внутренней нормализации.

Определение количества образовавшегося осадка проводилось фильтрованием реакционной смеси после завершения реакции, промывкой эфиром, высушиванием и взвешиванием.

#### 1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԸ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ ԻԶՈՄԵՐԱՑՄԱՆ

ՊՐՈՑԵՍԻ ԽԵԺԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

ՊՂԼԶԻ, ԵՐԿԱԹԻ ԻՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ

ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Մ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Ն. Լ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Վ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԻՅԱՆ,

Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՅԱՆ Ե Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 1,4-դիքլոր-2-բուտենը (1,4-ԴԲԲ-2) 3,4-դիքլոր-1-բուտենի (3,4-ԴԲԲ-1) իզոմերացման արտադրական պրոցեսի վրա ներգործող հիմնական ազդակները:

Հաստատված է, որ արտադրական ռեակցիոն խառնուրդում երկաթի իոնների քանակությունը միջին հաշվով կազմում է 0,006 կշռային %, որը բարձրացնում է ինչպես իզոմերացման աստիճանը, այնպես էլ խեժագոյացումը: Գտնված են այն լավագույն պայմանները, որոնք ապահովում են 1,4-ԴԲԲ-2-ի փոխարկման աստիճանը նվազագույն խեժագոյացման և երկաթի իոնների նշված քանակության փոփոխման պայմաններում:

# A STUDY OF INFLUENCE OF TEMPERATURE AND COPPER AN IRON IONS PRESENCE ON RESIN FORMATION IN THE ISOMERIZATION PROCESS OF 1,4-DICHLOR-2-BUTENE TO 3,4-DICHLOR-1-BUTENE

E. M. ASATRIAN, N. L. SAAKIAN, V. A. KOSTANDIAN,  
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The main factors affecting the commercial isomerization process of 1,4-dichlor-3-butene to 3,4-dichlor-1-butene have been studied.

It has been established that the commercial reaction mixture contains on the average of 0.005—0.006% by weight of iron ions which increase both the isomerization degree and the resin amount. The optimum of conditions that provide the isomerization with minimal degree of resin output in the range of iron ions concentration have been found.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ахназарова Ф. Л., Кафаров В. В.—Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М., Высшая школа, 1978. с. 41, 49.
2. Pat. 2212384 (1937). USA/O. Nicodemus and, W. Schmidt — C. A., 1941, v. 35, p. 5134.
3. Хавезов И. П., Цалев Д. Л.—Атомно-абсорбционный анализ. Л., Химия, 1983, с. 89, 95.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 160—163 (1988 г.)*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547. 441

### СИНТЕЗ ГЛУТАРОВОГО ДИАЛЬДЕГИДА

К. Г. АКОПЯН, А. П. САЯДЯН, А. Г. ДЖОМАРДЯН,  
Г. Х. ГАРИБЯН и Н. М. МОРЛЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 3 VI 1986

Глутаровый диальдегид является хорошим сшивающим веществом при иммобилизации ферментов. Он применяется также в качестве антисептика, дубителя кожи и фотокиноплёнок, при стерилизации медицинских инструментов, обработке помещений, в которых содержатся животные. Обработка глутаровым альдегидом кожи, предназначенной для пересадки, придает ей стойкость к инфекции и уменьшает реакцию отторжения. Он является также полупродуктом для ряда физиологически активных препаратов и красителей.

Глутаровый диальдегид очень неустойчив. При стоянии он постепенно превращается в стекловидный полимер и через две недели в массе обнаруживается лишь 5—7% свободного диальдегида. Сравнительно стабильны его водные растворы с разными стабилизаторами.

В основном описаны методы синтеза глутарового диальдегида [1—4], выделение же и стабилизация отражены в меньшем числе работ. В основном его идентифицируют в виде кристаллических производных. В некоторых работах после перегонки его быстро растворяют в воде, но полученные «чистые» растворы нестабильны при хранении и поэтому требуется их дополнительная стабилизация, что часто нежелательно в случае применения растворов глутарового диальдегида.

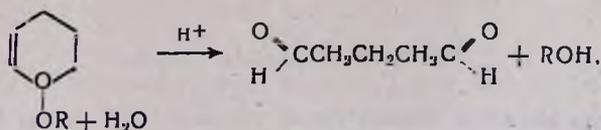
Одним из методов синтеза этого вещества является омыление 2-алкокси-5,6-дигидропиранов в присутствии минеральных кислот или уксусной кислоты при 20—200° [2]. Температура и концентрация кислоты зависят от размера заместителя во втором положении пиранового кольца. Применение концентрированных растворов минеральных кислот, высокой температуры и длительного нагревания приводит к осмолению реакционной массы и к незначительному выходу диальдегида.

По завершении синтеза глутаровый диальдегид экстрагируют большим количеством эфира, сушат, перегоняют и быстро растворяют в воде.

Нам предлагается новый, технологически очень удобный путь получения стабильных водных растворов глутарового альдегида.

В качестве катализатора гидролиза 2-алкоксипиранов мы предлагаем двухосновные органические оксикислоты.

Реакцию проводили кипячением водного раствора 2-алкокси-5,6-дигидропиранов-2 в присутствии катализаторов в течение 4—5 ч.



где  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$

Результаты экспериментов приведены в таблице.

Длительное нагревание и уменьшение количества воды приводят к осмолению реакционной массы и к понижению выхода и качества целевого продукта. Для сокращения времени гидролиза, повышения выхода и качества глутарового альдегида процесс был проведен при повышенной температуре.

Эксперименты показали, что при повышении температуры гидролиза от 98 до 120° продолжительность процесса сокращается до 30—40 мин. Соотношение воды к пирану было выбрано 5,5:6,1. Реакцию осуществили в лабораторном автоклаве емкостью 2 л. При 120° давление в автоклаве повышалось до 2 атм. Продолжительность процесса 25 мин при интенсивном перемешивании.

Гидролизат, содержащий примерно 7% глутарового диальдегида, 5—6% бутанола и примесь непрореагировавшего пирана, разделяли от бутанола на лабораторной ректификационной установке непрерывного действия.

Выход продукта 90—95% при применении любой органической двухосновной кислоты.

Катализаторы омыления остаются в водной среде. Опыты показали, что они являются также хорошими стабилизаторами для 25% водного раствора глутарового альдегида. Концентрация альдегида при хранении в течение 2 лет почти не изменилась.

Таблица

Гидролиз 2-алкокси-3,4-дигидропирана в присутствии дикарбоновых кислот (количество исходного пирана 0,2 М)

Катализатор	Кол-во катализатора, моли	Кол-во H <sub>2</sub> O, мл	Длительность процесса, ч	Выход, %
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> глутаровая к-та	0,01	50	5	50
" "	0,015	50	5	65
" "	0,015	40	5	60
" "	0,015	60	5	70
" "	0,015	50	4	60
" "	0,02	50	5	70
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> "	0,015	50	4	80
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> янтарная к-та	0,01	50	4	60
" щавелевая к-та	0,01	50	4	50
" адипиновая к-та	0,01	50	4	55
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> янтарная к-та	0,01	50	4	85
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> глутаровая к-та	0,01	60	5	70

### Экспериментальная часть

Для идентификации компонентов гидролизата использовали метод ГЖХ на хроматографе ЛХМ—72 с детектором по теплопроводности. Разделение проводили на гидрофобном носителе полихром, применяющемся для разделения водных фаз. Режим программирования от 70 до 140°. Номенклатура детектора 200°, испарителя 215°. Скорость программирования 5°/мин. Скорость газа-носителя 30 см<sup>3</sup>/мин.

Определение конечного вещества—глутарового альдегида—проводилось также хроматографически на носителе полихром в условиях, идентичных указанным для гидролизата. Целевой продукт чистый, без посторонних примесей.

*Синтез глутарового альдегида. Способ 1.* В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и термометром, помещают 0,2 моля 2-алкокси-3,4-дигидропирана, соответствующие количества двухосновных органических кислот и кипятят 4—5 ч. После охлаждения реакционной смеси отделяют масляный слой, экстрагируют дистиллированной водой, присоединяют к водному слою. Избыток воды упаривают под техническим вакуумом в роторном испарителе до получения 26% раствора, затем добавляют 1 г активированного угля, оставляют при комнатной температуре 1 ч и отфильтровывают. Полученный раствор стабилен в течение 2 лет.

**Способ 2.** В автоклав емкостью 2 л помещают 300 мл 2-алкокси-3,4-дигидропирана, 0,01 моля органической двухосновной кислоты, 1300 мл дистиллированной воды и нагревают при 120° 30—40 мин. Давление в автоклаве повышается до 2 атм. Гидролизат, содержащий примерно 7% глутарового альдегида, 5—6% бутилового спирта и некоторое количество непрореагировавшего пирана, отделяют от бутанола и одновременно упаривают на лабораторной ректификационной установке непрерывного действия. Сверху колонны выделяется гетероазеотроп бутанол-вода, который после охлаждения расслаивается в насадке Дина-Старка. Верхний бутанольный слой отбирается, а водный возвращается в колонну в виде флегмы. В водном слое получается 18% раствор альдегида, который упаривают под техническим вакуумом до получения 26% раствора. Его обрабатывают активированным углем вышеописанным методом и отфильтровывают. Выход составляет 90—95% с применением любой двухосновной органической кислоты.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 2.546.018 (1961), США/Smith C. W., Billard S. A. — С. А., 1962, в. 46, р. 5721.
2. Smith C. W., Norton D. C., Billard S. A. — J. Am. Chem. Soc., 1951, в. 73, р. 267.
3. Raymond J., Longley Jr., Emerson N. S. — J. Am. Chem. Soc., 1950, в. 72, р. 1079.
4. Пат. 47--26488 (1972), ЯП./Такаги Кадзуми и др — РЖХ 1974, 13 и 45 п.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 163—165 (1988 г.)*

УДК 547.361+547.315

### О РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ $\alpha,\alpha$ -ДИАЛКИЛАЛЛИЛКАРБИНОЛОВ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и **С. М. КОСЯН**

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VI 1986

Согласно теоретическому обобщению Ингольда, движущей силой региоселективности отщепления по правилу Зайцева является электромерный эффект [1]. Он отражается в том, что связь  $\gamma$ -C-R, а в случае алкильных заместителей даже  $\gamma$ -C-H, сопрягаясь с частично образующейся двсйной связью, приводит к снижению энергии переходного состояния и облегчению реакции в целом. Исходя из этого предполагалось, что при наличии в молекуле конкуренции между слабыми индукционными и электромерными эффектами заместителей должен превалировать электромерный эффект.

Однако после того, как было установлено, что аномальное депротонирование катионоидных частиц под влиянием  $p$ -электронов сосед-



отщепления протона. Полученные результаты становятся понятными, если принять, что в таких молекулах основным фактором, определяющим региоселективность отщепления, является не сопряжение и не протонная подвижность соседних с карбцентром атомов водорода, а способность электронов С-Н-связи к поляризации в направлении действия отщеплению нуклеофуга. Действительно, легко видеть, что в аллилкарбинилкарбокатионах двойная связь, наделенная некоторой электроноакцепторностью, уменьшает подвижность электронов рассматриваемой С-Н-связи. В результате затрудняются их участие в погонии положительного заряда соседнего карбокатионоидного центра, последующее депротонирование соседних с ними протонов и образование сопряженного диена.

### Экспериментальная часть

Диметил- и метилэтилаллилкарбинолы, а также диметилпропилкарбинол синтезированы по [3]. Их дегидратацию проводили по [3] в присутствии каталитического количества йода до полной отгонки всех легкокипящих веществ в один приемник. ГЖХ анализ проводили без дополнительной очистки продукта дегидратации на колонке, наполненной 15% ПЭГА на „Chromaton NAW“ и 15% „Apiezon L“ на „Chromaton NAW“.

Отнесение 1,3- и 1,4-диенов проводили как в [3] путем проверки их реакционной способности с малеиновым ангидридом.

В случае диметилаллилкарбинола соотношение 1,3- и 1,4-диенов равно 61 : 39, метилэтилаллилкарбинола—8 : 92. Дегидратация диметилпропилкарбинола дает смесь 1- и 2-изопентенов в соотношении 19 : 81.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Инзольд К. — Теоретические основы органической химии. М., Мир, 1973, гл. 9.
2. Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 37, № 2, с. 81.
3. Есафов В. И. — ЖОХ, 1952, т. 22, № 1, с. 604.
4. Фаворская Т. А., Фридман Ш. А. — ЖОХ, 1960, т. 20, с. 413.
5. Реформатский С. — ЖРХО, 1883, т. 13, 139, с. 518.
6. Слободин Я. М. — ЖОХ, 1938, т. 8, с. 241.
7. Петров А. Д., Власов В. В., Станкевич Е. Н., Тихонова Е. Е., Козлов С. Н. — ЖОХ, 1939, т. 9, с. 2138.
8. Горин А., Данилина М. И., Васильева Ф. А. — ЖОХ, 1947, т. 17, с. 2095.
9. Farmer, Worren — J. Chem. Soc., 1931, p. 3221.

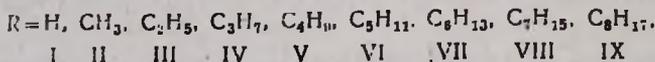
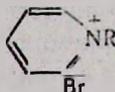
## АБСОРБЦИЯ БРОМА ИЗ БРОМОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ БРОМИСТЫМИ СОЛЯМИ N-АЛКИЛПИРИДИНИЯ

А. Т. БАБАЯН, Г. Л. ГАБРИЕЛЯН, Л. А. БАБАЯН, Ю. Б. ЛЕБЕДЕНКО  
и А. И. ОВЧИННИКОВ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван  
Всесоюзный научно-исследовательский институт  
йодобромной промышленности, Саки

Ранее нами была установлена возможность поглощения брома из бромовоздушной смеси (БВС) и образования полибромидных комплексов моно- и диаммониевыми солями [1].

В настоящей работе исследованы абсорбционные свойства бромистых солей N-алкилпиридиния общей формулы:



Исследования показали, что водные растворы солей I—IX поглощают бром из БВС с образованием твердых или жидких полибромидных комплексов Ia—IXa [2]. Выявлено, что образование комплекса, его физическое состояние и состав зависят от содержания брома в БВС (табл. 1). Изученные комплексы не устойчивы. При термической обработке (90—95°) бром десорбируется, исходная соль при этом регенерируется. Идентичность регенерированной соли с исходной установлена отсутствием депрессии температур плавления их смешанной пробы, УФ, ИК и ПМР спектрами.

Соли N-алкилпиридиния прошли стендовые испытания во ВНИИ-йодоброме в качестве абсорбентов брома. Как видно из табл. 2, соли пиридиния как поглотители брома обладают лучшими свойствами, чем традиционные абсорбенты. На основе проведенных исследований во ВНИИ-йодоброме разрабатывается принципиально новая схема получения брома с использованием бромистых солей N-алкилпиридиния в качестве поглотителей брома. По новой схеме исключаются дополнительные затраты химических реагентов на стадии выделения брома из концентратов, обеспечивается возможность организации производства брома по безотходной технологии.

### Экспериментальная часть

*Лабораторная методика поглощения брома из БВС бромистыми солями N-алкилпиридиния.* Через 1N водный раствор бромистой соли алкилпиридиния при температуре 20° со скоростью 1 л/мин пропускали

БВС, содержащую 3—4 г/м<sup>3</sup> молекулярного брома. Образовавшийся жидкий, не смешивающийся с водой полибромид отделяли от водной фазы. Регенерацию исходной соли проводили по [1]. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Абсорбция брома бромистыми солями N-алкилпиридиния из БВС различной концентрации

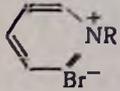
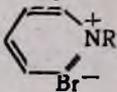
Исходная соль 	Массовая концентрация Br <sub>2</sub> в БВС 3—4 г/м <sup>3</sup>		Массовая концентрация Br <sub>2</sub> в БВС 15—20 г/м <sup>3</sup>	
	массовая доля брома в комплексе, %	физическое состояние комплекса	массовая доля брома в комплексе, %	физическое состояние комплекса
R = H	—	Комплекс не образуется	52	Мелкодисперсный осадок
CH <sub>3</sub>	46	Мелкодисперсный осадок	64	Маслянистая жидкость
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50	Маслянистая жидкость	63	То же
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	48	То же	60	"
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	46	"	52	"
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	44	Маслянистая жидкость	62	Маслянистая жидкость
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	42	"	58	"
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	40	"	45	"
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	38	"	40	"

Таблица 2

Абсорбционные свойства бромистых солей N-алкилпиридиния и традиционных поглотителей брома

Абсорбент 	Степень абсорбции, %	Насыщенность комплекса бромом	
		массовая доля, %	массовая концентрация, г/л

Лабораторные исследования\*

R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	90,80	46
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	94,00	44
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	99,50	42
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	99,90	40
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	99,90	38

Стендовые испытания\*

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53,50	46,0	790
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	98,40	45,20	780
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	99,20	40,40	700
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	99,80	38,00	655
Смесь кислот	96,00—96,50		220
NaOH	99,50—99,80		210
FeBr <sub>2</sub>	97,50—99,00		200

\* Массовая концентрация брома в БВС 3—4 г/м<sup>3</sup>.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Габриелян Г. Л., Бабаян Л. А., Бабаян А. Т.—Арм. хим. ж., т. 39, 1986, № 9, с. 596.
2. Бабаян А. Т., Габриелян Г. Л., Бабаян Л. А., Рило Р. П., Овчинников А. И., Саяпина Н. Н., Бальных В. Д.—Авт. свид. № 1143689. СССР.—Бюлл. изобр. № 9 (1985 г.).

*Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 168—171 (1988 г.)*

УДК 542.944.6 : 547.313.4'113

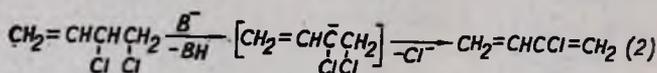
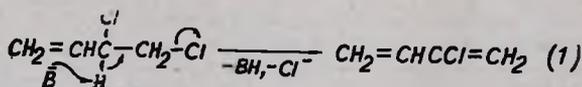
### О РАДИКАЛЬНОМ НАПРАВЛЕНИИ РЕАКЦИИ ПРИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИИ 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН

Г. С. ГРИГОРЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН, В. О. КИРАКОСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН  
и Г. Т. МАРТИРОСЯН

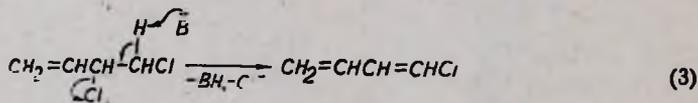
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 13 V 1986

Дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1) основаниями хорошо известно и лежит в основе промышленного способа получения хлоропрена из бутадиена [1]. Реакции приписывается механизм E2 (1) с некоторым участием E1cB (2) [2, 3].



Основным побочным продуктом реакции является α-хлоропрен (до 5%), который образуется в результате отрыва протона от C<sub>4</sub> (3) [4].



Механизм (3) подтверждается данными работы [5] об увеличении выхода α-хлоропрена при возрастании температуры реакции, т. к. при высоких температурах различие в подвижности аллильного протона у C<sub>3</sub> и алкильного у C<sub>4</sub> уменьшается. Образование α-хлоропрена через изомеризацию 3,4-ДХБ-1 в 1,4-дихлор-2-бутен (1,4-ДХБ-2) и дегидрохлорирование последнего незначительно, т. к. скорость изомеризации в отсутствие катализаторов и скорость дегидрохлорирования 1,4-ДХБ-2 очень малы [4, 6]. В целом образование β-хлоропрена при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 основаниями достаточно селективно (≥94%) [4], что обуславливает экономичность промышленного производства хлоропрена.

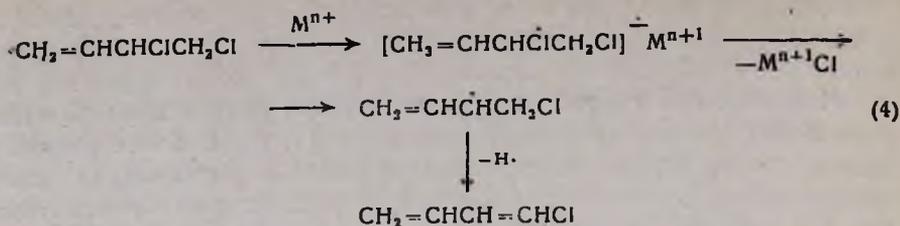
В настоящей работе рассматриваются факты, свидетельствующие, что при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 в определенных условиях существенная роль принадлежит радикальной реакции элиминирования HCl.

Известно, что пиролиз хлоруглеводородов сопровождается отщеплением HCl по радикальному механизму [7, 8]. В более мягких условиях дегидрохлорирование дихлорэтана в винилхлорид инициируется хлором, кислородом и другими радикальными инициаторами [9]. На примере дегидробромирования трибромпропана в бромаллен показано инициирующее влияние различных фенолов, спиртов, сульфид-иона и других соединений, активных в реакциях одноэлектронного переноса [10, 11], причем в отсутствие этих добавок реакция не идет [12]. По нашему мнению, этот факт указывает на существование радикальной промежуточной стадии в реакции дегидробромирования трибромпропана.

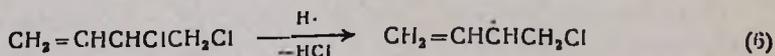
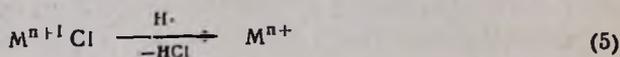
При каталитическом дегидрохлорировании на комплексах палладия и лантанидов выходы  $\alpha$  и  $\beta$ -хлоропренов одного порядка [13, 14]. Облучение 3,4-ДХБ-1 УФ светом при комнатной температуре приводит к образованию смеси  $\alpha$  и  $\beta$ -хлоропренов в соотношении 3 : 1, причем 1,4-ДХБ-2 отсутствует, что указывает на образование  $\alpha$ -хлоропrena непосредственно из 3,4-ДХБ-1 [15]. При катализируемом  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 выход  $\alpha$ -хлоропrena в 10 раз превышает выход  $\beta$ -хлоропrena (15 и 1,5%), однако при этом отмечается образование до 60% 1,4-ДХБ-2 [16]. В то же время при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 на цеолитах (280—300°) наблюдается образование  $\alpha$ -хлоропrena без примеси  $\beta$ -хлоропrena и 1,4-ДХБ-2 [17]. Ионные механизмы элиминирования HCl основаниями (1—3) не могут объяснить факт преимущественного образования  $\alpha$ -хлоропrena при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1. Следовательно, на основании литературных данных можно допустить, что дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 может происходить по радикальному направлению. Изучение этого вопроса облегчено тем, что радикальное дегидрохлорирование происходит с преимущественным образованием  $\alpha$ -хлоропrena.

Для проверки предположения о радикальном маршруте при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 осуществлены эксперименты в присутствии радикальных инициаторов: в токе воздуха или в присутствии 5 вес.% по 3,4-ДХБ-1 порошка железа, перекиси бензоила и гидроперекиси кумола. В результате наблюдается образование соответственно 0,4, 0,6, 1,4 и 2,0%  $\alpha$ -хлоропrena, при этом  $\beta$ -хлоропрен и 1,4-ДХБ-2 в продуктах реакции не обнаруживаются, а в контрольном опыте 3,4-ДХБ-1 изменению не подвергается.

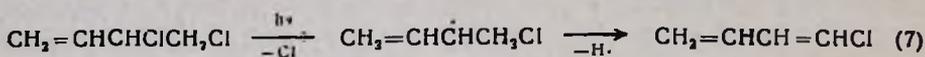
Радикальное дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 с преимущественным образованием  $\alpha$ -хлоропrena [13, 14, 16, 17], по-видимому, происходит с первичным разрывом аллильной связи C—Cl. Однако в этом случае следует допустить образование комплекса с переносом заряда [7, 18] и последующий гетеролитический распад этого анион-радикального интермедизта (4).



Атом водорода, вероятно, восстанавливает катализатор (5), либо участвует в продолжении цепи аномального радикального дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 (6).



В соответствии с реакциями (4—6) преимущественное образование  $\alpha$ -хлоропрена при УФ облучении 3,4-ДХБ-1 [15] представляется очевидным, т. к. первичным фотохимическим актом, по-видимому, является гомолитический разрыв связи С—Сl в аллильном положении с последующим отрывом H $\cdot$  в положении С $_4$  (7).



Менее вероятен первоначальный разрыв связи С—Сl в 4-положении с образованием  $\beta$ -хлоропрена, что и наблюдается в экспериментах [15].

Участие радикального маршрута при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 диктует необходимость использования в производственных условиях эффективных ингибиторов радикальных реакций, удаления кислорода и следов переходных металлов, а также целесообразность подбора инертного оборудования в процессах изомеризации и ректификации производства хлоропрена из бутадиена.

### Экспериментальная часть

В круглодонной колбе с нисходящим холодильником, в среде азота перемешивали 3 и 0,4 моля 3,4-ДХБ-1 с чистотой не менее 99,9% при 110°. Опыты с радикальными инициаторами проводили в токе воздуха (скорость подачи 20 мл/мин) или в присутствии 5 вес. % (по 3,4-ДХБ-1) порошка железа, перекиси бензоила и гидроперекиси кумола. Анализ продуктов реакции проводили по ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры колонок 3000  $\times$  3 мм, температура 100°, наполнитель—полиэтиленгликоль-адипинат 10% на диатомитовом кирпиче).

1. *Мартirosян Г. Т., Малхасян А. Ц.* — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1985, т. 30, № 3, с. 263.
2. *Tomiyaga S., Nakamura T., Aray C., Kuniyugi T.* — J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sec., 1971, vol. 74, № 2, p. 199.
3. *Ревякин В. А., Леванова С. В., Родова Р. М., Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц., Мартirosян Г. Т.* — ЖПХ, 1984, т. 52, № 12, с. 2723.
4. *Григорян Г. С.* — Исследование реакции водно-щелочного дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена в хлоропрен. Автореферат дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ИОХ АН АрмССР, 1985.
5. *Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Миракян С. М., Мартirosян Г. Т.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 5, с. 404.
6. *Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Мартirosян Г. Т.* — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 9, с. 595.
7. *Параскевов В. Г., Пименов И. Ф., Трегер Ю. А., Дасаева Г. С., Логвинов А. С.* — Кин. и кат., 1981, т. 22, № 2, с. 528.
8. *Трегер Ю. А.* — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1985, т. 30, № 3, с. 242.
9. *Аветьян М. Г., Сонин Э. В.* — IV Всес. научн. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлороорганических продуктов» (Баку, 18—20 июня 1985 г.). Тез. докл., Баку, АЗИНЕФТЕХИМ, т. 1, с. 176.
10. *Хидекель М. Л., Тодрес З. В.* — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, № 5, с. 486.
11. *Анненкова В. З., Антоник Л. М., Вакульская Т. И., Воронков М. Г.* — ЖОрХ, 1981, т. 21, № 10, с. 2219.
12. *Кургиян К. А., Аракелова С. В., Калайджян А. Е.* — ЖОрХ, 1985, т. 21, № 11, с. 2328.
13. Авт. свид. 775101 (1980), СССР/Усов Ю. Н., Хидекель М. Л., Пиркес С. Б., Вайстуб Т. Г., Болотов И. М., Лапицкая А. В., Медокс Л. С., Герасимова Л. А. — РЖХ, 1981, 14Н13П).
14. Авт. свид. 923587 (1982), СССР/Усов Ю. Н., Веденева А. Г., Бучкина Т. Г., Пиркес С. Б., Макушова Г. Н., Богданова Н. А. — РЖХ, 1983, 7Л233П).
15. *Гаспарян Л. А., Манукян Т. К., Малхасян А. Ц., Мартirosян Г. Т.* — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 461.
16. Пат. 1445708 (1966); Фр./J. M. Gullhamon, P. Verrier — С. А., 1967, vol. 66 p. 55016.
17. *Чухиджян Г. А., Куколев В. П., Балюшина Н. А., Матосян В. А.* — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 307.
18. *Крылов О. В.* — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, № 5, с. 588.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 171—174 (1988 г.)*

УДК 547.841

## СИНТЕЗ НОВЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛОВ НА БАЗЕ α-АЛКИЛ-γ-ВАЛЕРОЛАКТОНОВ

С. М. АКОПЯН и М. Г. ЗАЛИНЯН

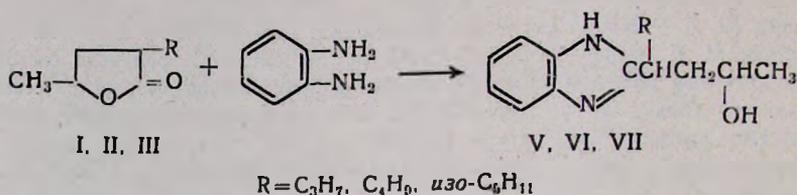
Институт народного хозяйства, Ереван

Поступило 30 IX 1986

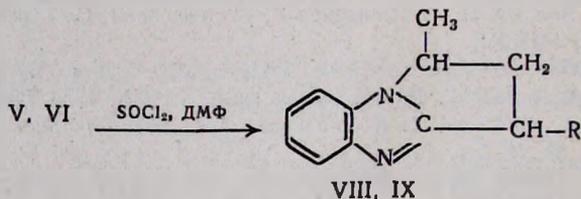
Известно, что большинство соединений, содержащих лактонное и пирролидоновое кольца, проявляют повышенную бактерицидную, бактериостатическую активность, пролонгирующие свойства, влияют на

давление крови, употребляются при гипертонии и ишемической болезни [1—5]. Интерес к этим системам велик и потому, что они являются базой для синтеза ценных гетероциклических соединений [6—9], в частности, бензимидазолов, триазолов. В литературе известно лишь взаимодействие  $\gamma$ -бутиролактона с *o*-фенилендиаминном, приводящее к 2-замещенному бензимидазолу [7]. Между тем, влияние заместителей на ход термической конденсации и биоактивность играют немаловажную роль.

Исходя из сказанного изучена конденсация *o*-фенилендиамина с  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -валеролактонами [10] в среде соляной кислоты. Установлено, что в отличие от незамещенного лактона [7] замещенные требуют для завершения реакции меньше времени—2,5—3 ч вместо 5,5—6 ч, при этом выходы более высокие.



Хлорирование соединений V, VI под действием  $SOCl_2$  в диметилформамиде (ДМФ) приводит к замыканию нового пятичленного цикла с образованием 2-метил-4-алкилпирролидино[1,2-а]бензимидазолов.



### Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометре «Tesla-BS 467», внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры сняты на масс-спектрометре МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при температуре на  $50^\circ$  ниже температуры плавления вещества. ИК спектры сняты на приборе UR-20. Чистота контролировалась методом ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия второй степени активности.

2-(3-Гидрокси-1-алкилбутил)бензимидазолы (V—VII). Смесь 0,03 моля  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -валеролактона, 0,02 моля *o*-фенилендиамина и 30 мл 6 н соляной кислоты кипятилась с обратным холодильником 2—3 ч. После охлаждения смесь нейтрализовалась водным аммиаком. Выделившееся кристаллическое вещество промыто водой, перекристаллизовано из этанола (табл.). Полученные 2-(3-гидрокси-1-алкилбутил)бензимидазолы—светло-желтые или бесцветные кристаллы кубической формы.

2-Метил-4-пропилпирролидино[1,2-а]бензимидазол (VIII). В смесь 4,6 г (0,02 моля) 2-(3-гидрокси-1-пропилбутил)бензимидазола и 20 мл

Таблица 1

## 2-(3-Гидрокси-1-алкил (этил)бензими)этанол

R	Выход, %	Т. пл., °С	Т. пл. гидрохлорида, °С	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub> *	ИК, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$		ПМР в $\text{CF}_3\text{COOH}$ $\delta$ , м. д.	Масс-спектр, m/z
				С	Н	N	С	Н	N		NH	OH		
$\text{C}_3\text{H}_7$	66	108—109	205—207	72,00	7,92	13,13	71,88	7,83	12,93	0,47	3250	3450	7,35 м (4H) 4,53 с (OH)	M <sup>+</sup> 232 (28), 200 (15), 189 (23), 187 (18), 214 (20), 190 (34), 45 (60), 145 (100)
$\text{C}_4\text{H}_9$	67	117	197—198	73,00	8,53	12,36	72,72	8,22	12,12	0,43	3225	3510	7,76 м (4H) 4,61 с (OH)	
<i>изо</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}$	64	112—113	201—202	73,37	8,54	11,81	73,46	8,57	11,42	0,46	3245	3455		

\* Элюент—этанол—уксусная кислота—вода, 4:2:1.

ДМФ при 8—12° приливают по каплям 4,16 г (0,035 моля)  $\text{SOCl}_2$ . Реакционную массу в течение 8—10 ч нагревают до 110°. Затем охлажденный неочищенный продукт (кристаллы) промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Выход 2,5 г (58%). Т. пл. 121—122°. Найдено %: С 78,5; Н 8,41; N 13,08.  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2$ . Вычислено %: С 78,71; Н 8,38; N 13,35. В ИК спектре характерная частота NH группы не наблюдается.

2-Метил-4-бутилпирролидино[1,2-а]бензимидазол (IX). Получен аналогичным способом из 2-(3-гидрокси-1-бутилбутил)бензимидазола. Выход 2,6 г (57%). Т. пл. 128—130°. Найдено %: С 78,94; Н 8,77; N 12,28.  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2$ . Вычислено %: С 79,03; Н 8,68; N 12,33. Масс-спектр,  $M^+$  228(12)\*, 171(18), 172(28), 144(100), 130(42). Из-за нерастворимости VIII и IX их ПМР спектры не сняты.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 3294795 (1966), США;—С. А. 1967, 66, 55515.
2. Gous E., Higuchi T. — J. Am. Pharm. Assoc., 1967, v. 46, № 3, p. 458.
3. Randal D., Smolin E. — J. R. Copes Natur, 1973, v. 244, № 2, p. 369.
4. Пат. 85825 (1952), Герм. С. А. 1958, 52, 5477 с.
5. Акопян С. М. — Синтез и превращения  $\gamma$ -лактонов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ЕГУ, 1978, 19 с.
6. Ried W., Valentln J. — J. Chem. Ber., 1969, Bd. 101, № 6, s. 2106.
7. Mosby W. L. — J. Org. Chem., 1959, v. 24, № 3, p. 419.
8. Ehrenstein W., Warmhoff H., Korte F. — Tetrah., 1970, v. 26, № 16, p. 3993.
9. Freedman A. R., Payne D. S., Day A. R. — J. Heter. Chem., 1966, № 3, p. 257.
10. Аракелян С. В., Акопян С. М., Титанян С. Г., Дангян М. Т. — Уч. зап. ЕГУ, 1972, № 1, с. 1122.

Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 174—176 (1988 г.)

УДК 542:547

### СИНТЕЗ СЦИНТИЛЛИРУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 4-АЛКИЛБИФЕНИЛОВ

С. А. ВАРТАНЯН, Е. А. АРАРАТЯН, Д. А. ТОВМАСЯН и Э. В. ПИРУЗЯН

Ереванский физический институт

Поступило 20 I 1984

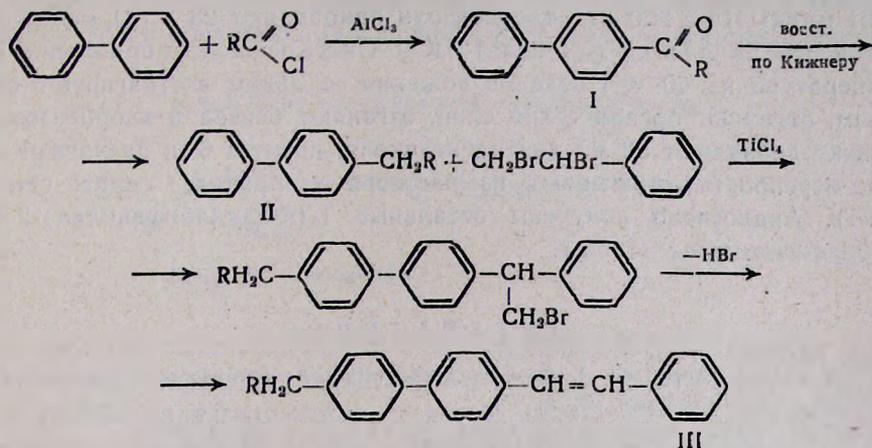
Известно, что в сцинтиллирующих соединениях существенное влияние оказывают заместители в ароматических ядрах. Как правило, электроакцепторные заместители резко снижают активность вплоть до полного гашения и, наоборот, электронодонорные повышают ее. В работах [1—3] подробно исследовано влияние электронодонорных заместителей на сцинтилляционную активность.

Ранее разработанные нами способы получения стильбенов и бис-стильбенов [4—6] позволяют синтезировать новые ряды этих соеди-

\* Здесь и далее в скобках приведены относительные интенсивности пиков в % к максимальному пику.

нений. Для этого достаточно иметь производные ароматических углеводородов с электронодонорными группами и дибромстирол. Известно, что кватерфенил является одновременно хорошим активатором и сместителем в изготовлении пластических сцинтилляторов (ПС) на основе полистирола. Однако ввиду сложности синтеза он не нашел практического применения.

Синтезированные нами 1-(*n*-алкилбифенилил)-2-фенил-*транс*-этилены имеют такую же сопряженную систему  $\pi$ -электронов, что и кватерфенил. В отличие от кватерфенила в их синтезе используются легкодоступные вещества, а электронодонорные группы улучшают сцинтилляционные свойства этих соединений. Синтез 1-(*n*-алкилбифенилил)-2-фенил-*транс*-этиленов проведен по схеме:



где R=CH<sub>3</sub> (а), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (б), *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (в), *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (г).

Полученные соединения имеют более высокий сцинтилляционный выход (~20%) по сравнению с ПС с использованием 1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)]бензола (ПОПОП).

Некоторые из них в пластических сцинтилляторах проявляют свойства как активаторов, так и сместителей.

В таблице приведены данные элементного анализа, выходы и физические константы.

Таблица

1-(*n*-Алкилбифенилил)-2-фенил-*транс*-этилены

Соединение	R	Выход, %	Т. пл. °С	Поглощение в спектре люминесценции, н.м	Найдено, %		Вычислено, %	
					С	Н	С	Н
IIIа	CH <sub>3</sub>	45	215—216 (бензол: изопропил. спирт, 1:2)	440	92,9	7,2	92,95	7,04
IIIб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	24	213—214 (изопропил спирт: диоксан <sup>2</sup> 5:1)	430	92,68	7,5	92,61	7,38
IIIв	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	15	194 (диоксан)	430	92,04	7,77	92,3	7,69
IIIг	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	32	213—214 (петрой. эфир)	430	92,13	7,59	92,3	7,69

## Экспериментальная часть

1-(*n*-Этилбифенилил)-2-фенил-транс-этилен (IIIa). К 190,77 г (1,429 моля) хлористого алюминия в 150 мл хлорбензола при комнатной температуре прикапывают смесь 150 г (1 моль) дифенила и 86,35 г (1,1 моля) ацетилхлорида (600 мл). Смесь нагревают на водяной бане при 80° 1 ч, затем повышают температуру до 105° и нагревают еще 3—4 ч. По окончании реакции смесь разлагают водой со льдом, прибавляя несколько капель HCl. После декантирования осадок кристаллизуют из раствора изопропил. спирт: вода (1:1,2). Выход Ia 150 г (78%), т. пл. 117—119°. Полученный Ia восстанавливают в 4-этилбифенил (IIa) с выходом 92%, т. пл. 33,5°. Затем к раствору 40 г (0,21 моля) IIa в 200 мл хлорбензола прибавляют 28 г (21 моля) дибромистирола и 11 мл (0,1 моля) TiCl<sub>4</sub>. Смесь оставляют при комнатной температуре на 60 ч. После разложения со льдом экстрагируют бензолом, отделяют органический слой, отгоняют бензол и хлорбензол. К остатку добавляют 50 мл диэтиленгликоля, кипятят 6 ч, разлагают водой, перекристаллизовывают из раствора изопропил. спирт: бензол (2:1). Аналогично получены остальные 1-(*n*-алкилбифенилил)-2-фенил-транс-этилены (табл.).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гундер О. А., Корюнова А. Ф. — Сцинтилляторы и органические люминафоры. Харьков, 1974, вып. 3, с. 74.
2. Sandlew S. R., Loshzck S. — J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 39.
3. Sandlew S. R., Loshzck S. — J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 446.
4. Варганян С. А., Варганян А. Г., Тарвердян М. М., Хрлякян С. П. — Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминарформы. Харьков, 1969, вып. 5, ч. 1, с. 127.
5. Варганян С. А., Араратян Е. А., Варганян А. Г. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, с. 948.
6. Варганян С. А., Варганян А. Г., Бирамян С. П., Араратян Е. А., Тарвердян М. М., Говмасян Д. А. — Арм. хим. ж., 1973, с. 26, с. 335.

Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 176—178 (1988 г.)

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 546.18+547.314.2

### АЛКИЛЬНАЯ МИГРАЦИЯ И ФРАГМЕНТАЦИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИБУТИЛФОСФИНА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ В ВОДЕ

Из литературы известно, что взаимодействие трифенилфосфина с фенилацетиленом в присутствии воды приводит к дифенил-1,2-дифенилэтилфосфиноксиду, образующемуся в результате фенильной миграции либо в промежуточном трифенилстирилфосфонийгидроксиде, либо в циклическом промежуточном Виттига [1, 2].



Для *транс*-изомера,  $\delta$ , м. д.: 0,878, 3H, т.,  $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$  7,3 Гц,  $\text{CH}_3$ ; 1,418, 2H, т. кв.,  $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$  6,5 Гц,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ; 2,109. 2H, т. д.,  $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}}$  5,9 Гц,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ; 6,167, 1H, д. т.,  $^3J_{\text{CHCH}}$  15,8 Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ; 6,307, 1H, д. т.,  $^4J_{\text{CH}_2\text{CH}} < 1,2$  Гц,  $=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ; 7,1—7,4. 5H, м.,  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

Спектры ЯМР<sup>1</sup>H сняты на спектрометре „Bruker-200-SY“ с частотой 200,13 МГц.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Allen D., Tebby J. C., Williams D. H. — Tetrah. Lett., 1965, № 28, p. 2261.
2. Allen D. W., Tebby J. C. — Tetrah., 1967, v. 23, № 6, p. 2795.
3. Гаспарян Г. Ц., Петровский П. В., Паносян Г. А., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1987, т. 57, № 8, с. 1914.

М. Ж. ОВАКИМЯН,  
С. К. БАРСЕГЯН,  
Г. Ц. ГАСПАРЯН,  
П. В. ПЕТРОВСКИЙ,  
М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987