

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

Կ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Գ Ա Խ Ա Կ Ո Լ Ե Վ Ի Ա Խ

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղամյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Գալստյան
Ա. Հ. Խեմիկան (գլխ. Խմբագիր ակադեմիկոս), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. Խմբագրի
ակադեմիկոս), Ա. Ս. Նորավյան, Ի. Ա. Վարդանյան, Ա. Հ. Վարդանյան
(գլխ. Խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Լ. Ա. Ակոպյան, Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Օ. Բադանյան, Ի. Ա. Վարդանյան,
Ս. Ա. Վարդանյան (глав. редактор), Գ. Օ. Գրигорյան, Վ. Վ. Դօվլատյան,
Մ. Գ. Ինձյուկյան (зам. глав. редактора), Ա. Ա. Մանտաշյան,
Ս. Գ. Մացոյան (зам. глав. редактора), Ա. Ս. Նորավյան, Ա. Գ. Խաչատրյան

Ֆիզիկական ֆիզիա

Հակոբյան Վ. Ս. — Թիմիական ռեակցիաների ստեխիումետրիական զուգակիցները
դաշնելու մեթոդի մասին

463

Ա. Առաջանական ֆիզիա

Եղիգարյան Ա. Ա., Մարտիրոսյան Ս. Հ. — Ցինկի անօդով ակումուլյատորներում
գենդրիտագոյացման պրոցեսի վրա մի շաբաթ ԱԱՆ-երի պազեցության
ուսումնակիրությունը

478

Օգտանական ֆիզիա

Մինասյան Տ. Տ., Փանոսյան Հ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Զնագեցած միացությունների և առաջինքիաների: CXLI. Դիվինիլուցեաիլենյին կարբինոների. Նշանց
օքսո-և ացետօքսի ածանցյալների սինթեզ

478

Ավազյան Ս. Գ., Մարտիրոսյան Ն. Գ., Օսկանյան Է. Ս. — 3-միոր-3-ցիլունիքսան-
1,2-ցիկլոպրոպանթրվի անհիդրիդի սինթեզ և մի շաբաթ փոխարկումները
Մանուչարյան Գ. Ի., Ասաւորյան Ա. Ս., Թոսումյան Հ. Հ., Վարդանյան Ս. Հ. —

482

2,2-Դիմեթիլ-5-(3',4'-անդակալված բնագիլիցին) ստերանիդրո-4-պիրա-
նոնների սինթեզն ու փափարկումները

487

Խոռոչայան Շ. Հ., Ղավալյան Վ. Բ., Հասրայրյան Գ. Վ., Սիմոնյան Է. Խ., Դար-
բինյան Է. Գ., Մացյուն Ս. Գ. — 1-և 2-մեթիլ-5-ցինիլաետրազոլների հա-
մապուլիմեթրացումը բլորոպարենի հետ

491

Արքարյան Հ. Ս., Ղավալյան Վ. Բ., Էլիազյան Գ. Ա., Հասրայրյան Գ. Վ., Դար-
բինյան Է. Գ. — Իզոմեր 1-ցինիլ-3-մեթիլ-4-ֆորմիլ- և 1-ցինիլ-5-մեթիլ-
4-ֆորմիլպիրազոլների սինթեզն ու պոլիմեթրացումը

496

Մատնիշյան Հ. Ա., Ռաշինյան Լ. Հ., Ավանեսյան Շ. Կ., Առաքելյան Է. Ռ., Վահան-
սարյան Ա. Ս. — Լուծելի աղղեցությունը պոլիացետիլենի կառուցվածքի
և համարկությունների վրա

501

Զուրբյան Ն. Ժ., Կոբրյանսկի Վ. Մ., Նահապետյան Տ. Օ., Մովսիսյան Է. Ա.,
Մատնիշյան Հ. Ա. — Պոլիացետիլենի լուծելի կոմպոզիցիաներ

506

Մարգարյան Կ. Ս., Մարգոսյան Ս. Հ., Պողոսյան Գ. Մ., Վասիլի Յու. Բ. — Էլեկտրա-
պոլիմեթրային պաշտպանիչ թողանթներ ակրիլամիդի և որիակրիլու-
ներունիդրո-սիմ-արիազինի հիման վրա

511

Կարճ հաղորդաւմներ

Դալաթիշվիլի Ա. Ի. — Զնարակային բազազրություններ Անդրկովկասի լեռնային
ապարների հիման վրա

516

Առաքելյան Ա. Ս., Զանինյան Ա. Ա., Գևորգյան Ա. Ա. — Արոմատիկ ածխաջրա-
մինների կատալիտիկ ալկիլացումը բնագիլային հալոգենեդներով երկա-
թի (III) բլորիդի բյուրեզահիդրատների ներկայությամբ

519

Հարօւրյունյան Վ. Ս. — Հետազոտություններ կետոլակտոնների և կետոթթունների
բնագավառում: XIX. 2-(3'-Օքսոբուտիլ)-4-անդակալված-4-պենտանուրիդ-
ների ստացման ժամանակ

522

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Физическая химия

- Акопян В. С.* — О методе нахождения стехиометрических коэффициентов химических реакций

463

Неорганическая химия

- Едигарян А. А., Мартиросян С. А.* — Исследование влияния ряда ПАВ на процесс дендритообразования в аккумулягорах с цинковым анодом

473

Органическая химия

- Минасян Т. Т., Паносян Г. А., Баданян Ш. О.* — Реакции непредельных соединений. CXLI. Синтез дивинилацетиленовых карбинолов, их оксо- и ацетоксипроизводных

478

- Авагян С. П., Мартиросян Н. Г., Восканян Э. С.* — Синтез и некоторые превращения ангидрида 3-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты

482

- Манучарян Г. И., Асатрян А. С., Тосунян А. О., Вартиянян С. А.* — Синтез и превращения 2,2-диметил-3-(3',4'-замещенных белзилиден)/тетрагидро-4-пиранонов

487

- Харатян В. Г., Гапалин В. Б., Асратян Г. В., Симонян Л. Х., Дарбянян Э. Г., Мацоян С. Г.* — Сополимеризация 1- и 2-метил-5-винилтетразолов с хлорпреном

491

- Аттарян О. С., Гавалян В. Б., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Дарбянян Э. Г.* — Синтез и полимеризация изомерных 1-винил-3-метил-4-формил- и 1-винил-5-метил-4-формилпиразолов

496

- Матнишян А. А., Рашидян Л. Г., Асанзян Ш. К., Аракелова Э. Р., Вагансарян А. С.* — Влияние растворителя на структуру и свойства полиацетилена

501

- Зурабян Н. Ж., Кобрянский В. М., Нагапетян Т. О., Мовсисян Э. А., Матнишян А. А.* — Растворимые композиции полиацетилена

506

- Маргарян К. С., Саргсян С. А., Погосян Г. М., Васильев Ю. Б.* — Электрополимерное защитное покрытие на основе акриламида и триакрилонилгексагидро-*си.им*-триазина

511

Краткие сообщения

- Далакишвили А. И.* — Глазурные составы на базе горных пород Закавказья

516

- Аракелян А. С., Джанинян А. А., Геворгян А. А.* — Каталитическое алкилирование ароматических углеводородов бензильными галогенидами под влиянием кристаллогидратов хлорного железа

519

- Арутюнян В. С., О Ми Нам, Коцикян Т. В., Маркарян Т. Ю., Аветисян А. А.* — Исследования в области кетолактонов и кетокислот. XIX. Способ получения 2-/(3'-оксобутил/)-4-замещенных-4-пентанолидов

522

C O N T E N T S

Physical Chemistry

- Hakopian V. S.* — On a Method of Determination of Stoichiometric Coefficients of Chemical Reactions 463

Inorganic Chemistry

- Yedigaran A. A., Martirossian S. H.* — An Investigation of Some Surfactants Influence on Dendriteformation Process in Accumulators with Zinc Anodes 473

Organic Chemistry

- Minassian T. T., Panosyan H. A., Badalian Sh. H.* — Reactions of Unsaturated Compounds. CXLI. Synthesis of (Divinylacetylenic Carbinoles, Their Oxo- and Acetoxyderivatives 478

- Avagyan S. P., Martirossian N. G., Voskanian E. S.* — Synthesis and Some Transformations of 3-Chloro- Δ^4 -Cyclohexene-1,2-Dicarboxylic Acid Anhydride 482

- Manucharian G. I., Assatryan A. S., Tossunian H. H., Vartanian S. H.* — Synthesis and Transformations of 2,2-Dimethyl-5-(3',4'-Substitutedbenzylidene)Tetrahydro-4-Pyranones 487

- Kharatian V. H., Ghavalian V. B., Hasratian G. V., Simonian L. Kh., Darbinian E. G., Matsoyan S. G.* — Copolymerization of 1- and 2-Methyl-5-Vinylfurazoles with Chloroprene 491

- Attaran H. S., Ghavalian V. B., Ellazian G. A., Hasratian G. V., Darbinian E. G.* — Synthesis and Polymerization of 1-Vinyl-3-methyl-4-Formyl- and 1-Vinyl-5-methyl-4-formylpyrazoles 495

- Matnishian H. A., Rashidian L. H., Avanzian Sh. K., Arakelova E. R., Vahansarian A. S.* — Influence of the Solvent Nature on Structure and Properties of Polyacetylene 501

- Zurabian N. Zh., Kobtansky V. M., Nahapetian T. O., Mousissian E. A., Matnishian H. A.* — Soluble Polyacetylene Compositions 506

- Margarian K. S., Sargssian S. H., Poghossian G. M., Vassilyev Yu. B.* — Electropolymeric Protective Coating on the Basis of Acrylamide and Triacryloylhexahydro-symm-triazine 511

Short Communications

- Dalakishvili A. I.* — The Glazed Compositions on the Basis of Transcaucasian Rocks 516

- Arakelian A. S., Janinian A. A., Guevorkian A. A.* — The Catalytic Alkylation of Aromatic Hydrocarbons by Benzyl Halides under the Influence of Crystallohydrates of Ferric Chlorides 519

- Harutyunian V. S., O Mi Nam, Ghochikian T. V., Markarian T. Yu., Averissian A. A.* — Investigations in the Field of Ketolactones and Ketoacids. XIX. The New Method of Synthesis of 2-(3-oxobutyl)-4-Substituted-4-Pentanolides 522

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+546.227+547.286

О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ДИМЕТИЛ- и ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИДОВ С
ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

А. Г. ХАЧАТРЯН, Ш. А. МАРКАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Бреванский государственный университет

Поступило 22 IX 1987

Показано, что конечными продуктами окисления диалкилсульфоксидов персульфатом в водном растворе являются сульфоны. Кинетические порядки реакций по компонентам равны единице. Значения константы скорости второго порядка зависят от концентраций сульфоксидов. Предлагается нерадикальный механизм реакций.

Рис. 2, табл. 3, библ. ссылок 10.

О кинетике и механизме взаимодействия сульфоксидов с персульфатом калия в литературе существуют противоречивые мнения [1—4]. Левитом [1] установлено, что скорость окисления диэтил- и дифенилсульфоксидов увеличивается с ростом концентраций последних и, начиная со значений 0,01 моль/л, стремится к постоянной величине. Однако Берманом [3] показано, что даже до концентраций 0,2 моль/л диэтилсульфоксида порядок по сульфоксиду равен единице. В случае диметилсульфоксида такой же порядок сохраняется и при более высоких его концентрациях [4]. В качестве первичного акта этого взаимодействия в работе [1] принят гетеролитический распад персульфат-иона, что, однако, подвергнуто критике в [5].

В данном сообщении приводятся результаты исследования реакций персульфата калия (ПК) с диметилсульфоксидом (ДМСО) и диэтилсульфоксидом (ДЭСО). Кинетику реакций изучали не только по уменьшению концентрации персульфата (йодометрически), но и по образованию основного продукта сульфона в спектрах ЯМР-¹Н. Полученные кинетические закономерности объяснены с учетом специфического свойства сульфоксидов образовывать самоассоциаты [6].

Экспериментальная часть

Персульфат калия очищался 5-кратной перекристаллизацией из бидистиллята [7]. Диалкилсульфоксиды (R_2SO) очищались по методике, описанной в [6]. Опыты проводились в небуфферированных растворах, чтобы не искажать картину взаимодействия ПК+сульфоксид присутствием других веществ. Нами показано, что образующаяся слабокислотная среда в результате реакций персульфата калия с органическими веществами не влияет на механизм реакций.

Спектры ЯМР-¹Н записаны на спектрометре «ТЕСЛА BS 497» (100 МГц). Растворитель D_2O , температура измерений 333, 353 К. Об-

разцы помещены в запаянные ампулы, которые предварительно были обезгажены продувкой аргоном. Точность измерений интенсивностей сигналов контролировалась по остаточному сигналу воды и по 3-кратной записи интегральных кривых.

Результаты и обсуждение

Кинетические кривые расходования персульфата в реакциях с диалкилсульфоксидами в водных растворах при 333 К и в анаэробных условиях приведены на рис. 1. Надо учесть, что скорость термического распада одного персульфата в воде при этой температуре мала и ее можно пренебречь. Как видно из этого рисунка, а также из табл. 1, начальные скорости реакций увеличиваются с повышением концентрации сульфоксидов и не достигают максимального значения вплоть до 1,0 моль/л.

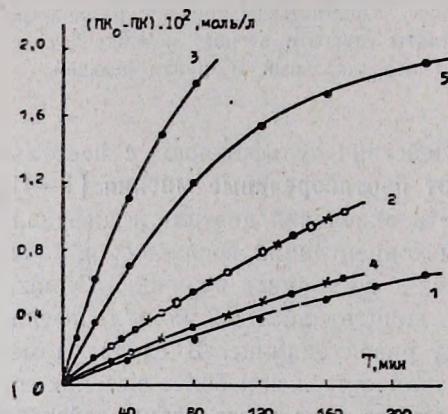


Рис. 1. Кинетические кривые расходования персульфата при 333 К в системах ПК + ДЭСО (1, 2, 3) и ПК + ДМСО (4, 5) при разных начальных концентрациях сульфоксидов [ДЭСО] = 0,05 (1), 0,1 (2), 1,0 (3), [ДМСО] = 0,1 (4), 1,0 (5) и [ПК] = 0,02 моль/л. На кр. 2 показаны также данные по влиянию K_2SO_4 (○), RNO (×) и аэробной среды (□), а на кривой 4 — влияние RNO (×).

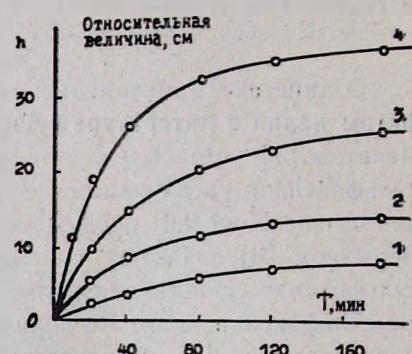


Рис. 2. Увеличение сигнала ЯМР диметилсульфона при 353 К в реакции ПК + ДМСО в D_2O при условиях $[ДМСО] = 0,1$, $[ПК] = 0,02$ (1), 0,04 (2), 0,06 (3) и $[ДМСО] = 0,5$, $[ПК] = 0,06$ моль/л (4).

Однако следует отметить, что от концентраций сульфоксидов начальная скорость увеличивается нелинейно и отклоняется в сторону уменьшения.

Кинетические данные, относящиеся к реакции ПК + ДМСО с различными начальными концентрациями последнего (0,01, 0,04 и 0,10 моль/л) и при 353 К, показали, что и при этой сравнительно высокой температуре не наблюдается запределивания скорости реакции.

Важным фактором является то, что скорость реакции ПК + сульфоксид не зависит от добавленных извне количеств сульфата калия (рис. 1, кр. 2). Это свидетельствует об отсутствии в системе акта гетеролитического распада персульфат-иона.

На рис. 2 приведены кинетические кривые накопления диметилсульфона (Me_2SO_2), полученные методом ЯМР в реакции ПК с ДМСО. Здесь видно, что с увеличением исходной концентрации как сульфоксида, так и персульфата, количество образовавшегося сульфона стремится к запределиванию: оно не проходит через максимум, как можно было ожидать, если бы сульфон являлся промежуточным продуктом и дальше окислялся бы персульфатом. Кроме этого, когда при 353 К к продуктам реакции ПК + ДМСО добавляется большое количество персульфата, то со временем не наблюдается уменьшения сигнала ЯМР сульфона. Эти факты свидетельствуют об отсутствии взаимодействия между сульфоном и персульфатом.

Таблица 1
Значения начальных скоростей (V_0), определенные из начальных участков кривых рис. 1

Сульфоксид	ДЭСО			ДМСО	
Конц., моль/л	0,05	0,1	1,0	0,1	1,0
$V_0 \cdot 10^4$, моль/л·мин	0,39	0,68	3,35	0,49	1,94

Данные, приведенные на рис. 1, хорошо удовлетворяют кинетическому уравнению второго порядка как в случае ДЭСО, так и ДМСО. Можно предположить, что порядки как по персульфату, так и по сульфоксиду, равны единице.

С помощью кривых 1—5 рис. 1, выпрямленных в координатах $\lg \{([R_2\text{SO}]_0 - x)/([ПК]_0 - x)\}$ — время [8], определили константы скоростей реакций ПК + ДЭСО и ПК + ДМСО, значения которых приведены в табл. 2.

Таблица 2
Значения констант скорости второго порядка (к)

Сульфоксид	ДЭСО			ДМСО	
Конц., моль/л	0,05	0,1	1,0	0,1	1,0
$k \cdot 10^2$, $\text{M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	3,88	3,18	2,13	2,25	1,30

Обращает на себя внимание тот факт, что с повышением концентрации сульфоксида значения констант указанных реакций уменьшаются. Наблюдаемый эффект можно объяснить на основе наличия равновесия:

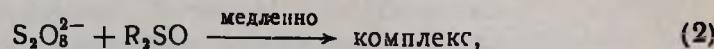


которое в действительности существует в растворах [9]. С увеличением исходной концентрации сульфоксида равновесие смещается вправо, и концентрация мономерной формы сульфоксида, являющейся активной по отношению к персульфату, будет уменьшаться.

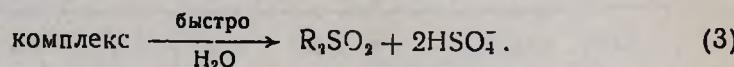
С целью установления механизма протекания реакций изучено влияние акцепторов радикалов — кислорода и азотокисного стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (RNO). С по-

мощью специальной методики удаления из реакционной среды кислорода воздуха [7] показано, что он не оказывает влияния на скорость протекания реакции (рис. 1, кр. 2). Радикал RNO, являющийся эффективным ингибитором радикально-цепных процессов, в частности, для окисления спиртов персульфатом калия [10], также не влияет на скорость реакции (рис. 1, кр. 2).

Из вышеприведенных экспериментальных данных можно сделать заключение, что реакция взаимодействия диалкилсульфоксидов с персульфатом калия в водных растворах протекает по нерадикальному механизму. Образуется промежуточный комплекс между персульфат-ионом и молекулой сульфоксида (лимитирующая стадия):



который далее разлагается на продукты реакции:



Существование комплекса показано спектрофотометрически в работе [1].

Методом ЭПР установлено, что стабильный радикал RNO, не оказывающий замедляющего действия на окисление сульфоксидов, медленно расходуется в системе ПК+ДМСО (табл. 3), чего не наблюдается в реакции ПК+ДЭСО. Очевидно, в случае диметилсульфоксида наряду с нерадикальным механизмом имеется малая доля (~5%) радикального пути взаимодействия.

Таблица 3
Уменьшение высоты ($-\Delta h$) сигнала ЭПР стабильного радикала RNO в системе ПК + ДМСО + H_2O по сравнению с системой ПК + H_2O .
T = 333 K

t, мин	0	5	10	15	20	25	30
$-\Delta h, \text{ см}$	0	1,2	1,8	2,2	2,4	2,8	3,0

Таким образом, изученные диалкилсульфоксиды окисляются персульфатом калия в основном нерадикальным механизмом.

ԿԱՐՈՒՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒՈՒՁԱՏԻ ՀԵՏ ԴԻՄԵՐԻ ԵՎ ԴԻՖԻԼՍՈՒԻՆՁԱՔԱՔՈՒՄՆԵՐԻ
ՓՈԽԱԶԴՐԵՑՈՒԹՅԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Ն. Մ. ՔԵՎԵՐՅԱՆ

Յուլյ է տրված, որ զրային լուծույթում պերսուուֆատով դիալկիլսուլֆօքսիդների օքսիդացման վերջանյութերը սուլֆոններն են: Ուսակցիաների կինետիկական կարգերը ըստ բաղադրիչների հավասար են մեկի: Երկրորդ կարգի արագության հաստատունի արժեքները կախված են սուլֆօքսիդների կոնցենտրացիաներից: Առաջարկված է ուսակցիաների ոչ ուղիկալային մեխանիզմ:

KINETICS AND MECHANISMS OF THE INTERACTION
OF DIMETHYL- AND DIETHYLSULFOXIDES WITH
POTASSIUM PEROXYDISULFATE

A. G. KHACHATRIAN, Sh. A. MARKARIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been established that the reaction of the oxidation of dialkilsulfoxides with potassium persulfate in aqueous solutions is second order, first for each component. The products of the oxidation of sulfoxides are the corresponding sulfones. A non-radical mechanism has been assumed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Levitt L. S. — J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 1177.
2. Levitt L. S. — J. Phys. Chem., 1985, v. 89, p. 2965.
3. Behrman E. J. — J. Phys. Chem., 1985, v. 89, p. 2961.
4. Rahkonen T., Tommila E. — Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, p. 2573.
5. Wilmarth W., Haim A. — Peroxide Reaction Mechanisms, N.-Y., 1962, p. 217.
6. Markarian S. A., Grigorian K. R., Simonian L. K. — J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 1987, v. 83, p. 1189.
7. Хачатрян А. Г., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 6, с. 485.
8. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. — Курс химической кинетики. М., 1974, с. 148.
9. Маркарян Ш. А., Давтян В. С., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 343.
10. Бейлерян Н. М., Хачатрян А. Г., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 7, с. 575.

Армянский химический журнал, т. 41, № 9, стр. 535—542 (1988 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.736.6

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МИКРОСТРУКТУРЫ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ
ФОРМ АМОРФНОГО ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ

Г. Ш. ОВСЕПЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН, Ж. В. ГАБРИЕЛЯН и Э. Б. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 X 1986

Методом электронной микроскопии изучена микроструктура образцов аморфного гидрометасиликата кальция различной степени карбонизации (содержание CaCO_3 в образцах составляет $\sim 5,23, 34, 45$ и 57 масс.-%).

Выявлены структурные изменения в процессе карбонизации гидрометасиликата кальция и установлен характер распределения новообразований в карбонизированных формах силикатного материала.

Рис. 3, библ. ссылок 13.

Карбонизация как способ повышения адсорбционной активности гидросиликатов кальция широко применяется для получения высокоэф-

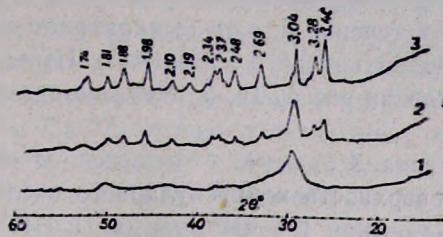
фективных адсорбентов и наполнителей [1—4]. Вместе с тем, до настоящего времени нет четких представлений о тех изменениях в структуре гидросиликатов кальция, которые вызывает карбонизация. Выводы, сделанные в [1, 3, 5], по сути дела, лишь констатируют факт образования аморфной двуокиси кремния и карбоната кальция, что является следствием естественного хода реакции (например, в случае гидрометасиликата кальция $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \downarrow \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), но не отвечают на вопросы, связанные с изменением структуры исходного материала в процессе карбонизации и взаимосвязью новообразований.

Цель настоящей работы—используя возможности электронной микроскопии, получить конкретную информацию о перестройке структуры гидрометасиликата кальция в процессе карбонизации.

Объекты исследования: образец 1—исходный гидрометасиликат кальция, полученный по способу [6] (содержит 2,1 масс. % CO_2 , $\text{C/S} \approx 0,94$, поверхность— $180 \text{ m}^2/\text{г}$, объем пор— $0,98 \text{ cm}^3/\text{г}$) и его карбонизированные формы. Условия карбонизации следующие. В реактор емкостью 1 л заливали водную суспензию исходного гидрометасиликата кальция ($\text{Ж} : \text{T} = 2 : 1$, $t = 50—55^\circ$) и при непрерывном перемешивании снизу подавали ток CO_2 со скоростью 15 л/ч. Через определенные промежутки времени (5, 10, 30 и 60 мин—установлены экспериментально) из реактора, не прекращая процесса карбонизации, отбирали часть суспензии. Суспензию отфильтровывали, осадок сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, а затем при $110—120^\circ$ [6] и определяли хим. состав по [7]. Таким образом были получены образцы, содержащие $\sim 10, 15, 20$ и 25 масс. % CO_2 (эквивалентно $\sim 23, 34, 45$ и 57 масс. % CaCO_3) с поверхностью $215, 240, 200, 205 \text{ m}^2/\text{г}$ и объемом пор $0,98; 0,95; 0,80; 0,60 \text{ cm}^3/\text{г}$ (образцы 2, 3, 4 и 5, соответственно; поверхность— $S \text{ m}^2/\text{г}$, рассчитывали из низкотемпературных изотерм адсорбции криптона, объем пор— $V \text{ cm}^3/\text{г}$ —по поглощению паров бензола [8]).

Основной метод исследования—просмотр в электронном микроскопе самооттененных платиной угольных реплик [9]. Этот способ получения угольных реплик с порошкообразных материалов предусматривает операцию по очистке поверхности реплики от приставших частиц объекта исследования. Для этого обычно реплику (частицами вниз) выдерживают на поверхности соответствующего растворителя. Хорошей системой растворителей для CaSiO_3 является смесь $\text{HF} : \text{H}_3\text{BO}_3 = 2 : 1$. Карбонизированные формы гидрометасиликата кальция, помимо SiO_2 , содержат и карбонат кальция. По данным рентгенофазового анализа, карбонизация образца 1 сопровождается образованием кальцита ($3,04; 2,29; 1,88 \text{ \AA}$) и арагонита ($3,40; 3,28; 2,69; 1,98 \text{ \AA}$) [10] (рис. 1). Поэтому для этих образцов была применена последовательная обработка поверхности реплики смесью плавиковой и борной кислот, соляной (растворитель кальцита) и уксусной (растворитель арагонита) кислотами [11]. В ряде случаев для исключения определенного компонента из состава силикатного материала проводили предварительную обработку образца соответствующим специфическим растворителем, а

затем лишь получали реалику этого образца. Это давало возможность идентифицировать компоненты на электронно-микроскопических снимках.



Фиг. 1. Фрагменты дифрактограмм исходного (1) и карбонизированных образцов аморфного метасиликата калиция, содержащих ~34 (2) и 57 (3) масс. % CaCO_3 .

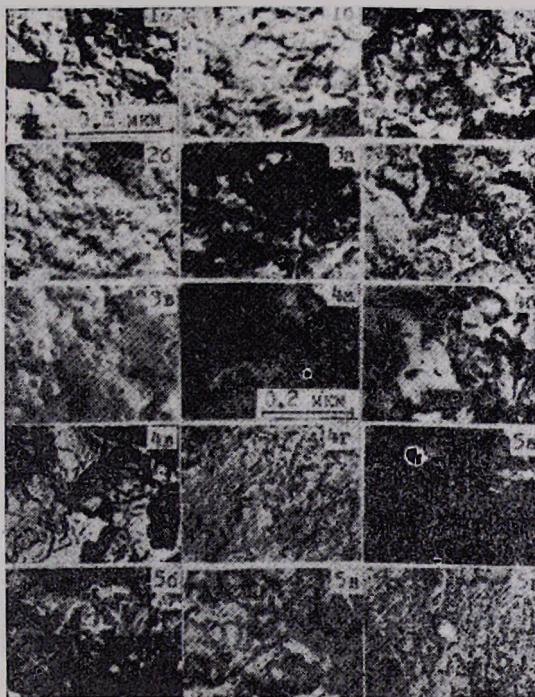


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки самооттененных Pt угольных реплик образцов аморфного гидрометасиликата кальция различной степени карбонизации: 1) а — исходный (образец 1), б — образец 1, обработанный HCl; 2) а — образец 2, б — образец 2, обработанный HCl; 3) а — образец 3, б — образец 3, обработанный HCl, в — образец 3 последовательно обработан HCl и CH_3COOH ; 4) а — образец 4, б — реплика (а) выдержан в HCl, в — реплика (б) выдержан в CH_3COOH ; г — образец 4 обработан HCl и CH_3COOH ; 5) а — образец 5, б — реплика (а) выдержан в HCl, в — реплика (б) выдержан в CH_3COOH , г — образец 5 обработан HCl и CH_3COOH .

На рис. 2 приведены типичные микрофотографии Pt-угольных реплик образцов 1—5. Исходный гидрометасиликат кальция имеет четко

выраженное корпскулярное строение скелета, характерное для аморфных структур. Карбонат кальция (5 масс.%) находится в корпскулярном скелете образца 1 в виде локально сосредоточенных агрегированных включений (темное наложение на рис. 2, 1а). Травление образца 1 в соляной кислоте в течение 5 мин не оказывает существенного влияния на морфологию силикатного материала. Из его состава, как это видно при сопоставлении рис. 2, 1а, б, лишь выводится примесное включение—кальцит.

Структура образца 2 заметно отличается от исходного состояния (рис. 2, 2а)—вся поверхность корпскулярного скелета покрыта густой сеткой точечных включений (не растворимая в $\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$ составляющая образца), которые образуют своеобразную пленку на поверхности корпскул и более плотные отложения в зазорах между контактирующими корпскулами. Пленочное наслаждение агрегирует множество корпскул в крупные микрообъемы, между которыми просматриваются участки относительно «чистой» поверхности. Это тонкодисперсное наслаждение легко разрушается при последовательном травлении в соляной кислоте. При этом выявляется корпскулярная структура силикатной составляющей, аналогичная структуре образца 1 (рис. 2, 2б). При переходе к образцу 3, т. е. при увеличении содержания CaCO_3 до ~34 масс.%, толщина пленочного наслаждения заметно увеличивается (рис. 2, 3а). Обработка образца 3 соляной кислотой дает возможность лишь частично удалить это наслаждение (рис. 2, 3б). Полная очистка корпскулярного скелета силикатной составляющей от CaCO_3 достигается после дополнительной обработки образца 3 уксусной кислотой (рис. 2, 3в). CaCO_3 , согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1, 2), имеется в образце 3 (в образце 2 арагонит практически отсутствовал). В «чистом» виде, т. е. после исключения CaCO_3 (предварительное травление образца 3 в HCl и CH_3COOH), силикатная составляющая образца 3 имеет рыхлоупакованную структуру, отмечаются и участки тонкодисперсной плотноупакованной структуры.

Реплика, снятая с образца 4 (~45 масс. % CaCO_3), непроницаема даже для электронного пучка с ускоряющим напряжением 100 кВт. Это свидетельствует о значительном увеличении толщины не растворимого в $\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$ слоя, т. е. слоя карбоната кальция (рис. 2, 4а). Сквозь это наслаждение на отдельных участках реплики просматриваются отдельные агрегированные образования размером 200—1000 Å, наблюдаются и локальные просветы—участки, относительно свободные от карбонатного покрытия. Количество и протяженность последних не превышают 1—3% от общей поверхности реплики. Микрофотография части этой же реплики, дополнительно обработанной соляной кислотой, показывает (рис. 2, 4б), что в объеме наслаждения имеются удлиненные кристаллы кальцита [11] и множество других, устойчивых при этой обработке образований. Четкая, характерная для арагонита слоисто-призматическая структура [11] выявляется после дополнительной обработки этой же реплики уксусной кислотой (рис. 2, 4в). Силикатная составляющая образца 4 (в основном, это аморфная двуокись кремния, т. к. степень карбонизации образца составляет ~70%) имеет тонко-

дисперсное корлускулярное строение скелета—размер корпускул 50—150 Å, с включениями микрообластей более плотноупакованной массы (рис. 2, 4 г; по сравнению с образцом 3—рис. 2, 3в, размер частиц в этих микрообластях несколько больше). Аналогичная картина наблюдается при просмотре реплик, полученных с образца 5 (последовательность обработки реплики та же, что и в случае образца 4—рис. 2, 5 а-г).

Известно, что карбонизация различных гидросиликатов кальция с образованием SiO_2 и CaCO_3 является следствием выщелачивания поверхностных, а затем и межслоевых ионов кальция [5, 12]. В растворе, насыщенном CO_2 , сразу же образуется и выпадает на твердую фазу осадок CaCO_3 . Такой твердой фазой в данной системе является корлускулярный скелет аморфного гидрометасиликата кальция, обогащенный с поверхности в той или иной мере в зависимости от степени карбонизации двуокисью кремния (поликонденсация концевых $=\text{Si}-\text{OH}$ -групп в местах выхода Ca^{+2} -ионов). Быстрое протекание реакции взаимодействия Ca^{+2} и HCO_3^- ионов предотвращает возможность повторного образования каких-либо гидросиликатов кальция. Поэтому в своем конечном или близком к нему состоянии силикатная составляющая должна представлять собой гидратированную форму аморфного SiO_2 .

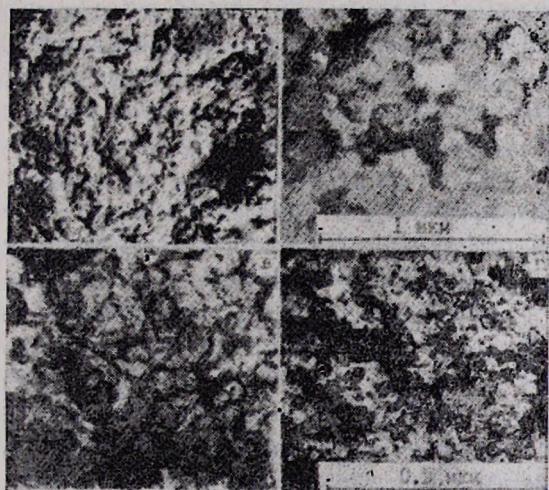


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки самооттененных Pt угольных реплик исходного аморфного гидрометасиликата кальция (а) и его карбонизированных форм: б — образец 3 (~34 масс. % CaCO_3), в — образец 4 (~45 масс. % CaCO_3) и г — образец 5 (~57 масс. % CaCO_3). Для получения прозрачных реплик проводили травление $\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$, HCl и CH_3COOH .

Исходя из вышеизложенных представлений, а также электронно-микроскопических снимков, в том числе и приведенных на рис. 3 (очистка поверхности реплик путем последовательной обработки $\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$, HCl и CH_3COOH , что позволило получить прозрачные отпечатки рельефа исследуемых образцов), можно сделать следующее заключение. Карбонат кальция осаждается, прежде всего, как это видно из рис. 2,

2а, в зазорах между контактирующими корпускулами—в объеме пор а затем постепенно покрывает поверхность микрообъемов (на рис. 2, 3а, рис. 3б из-под покровного слоя на поверхности микрообъемов про-сматривается корпускулярный скелет). Агрегация корпускул вызвана по-видимому, и осаждением кремниевых кислот. На это, в частности, указывает образование микрообластей с более тонкодисперсной струк-турой (рис. 2, 3в, 4г, 5г). Толщина карбонатного наслоения, вплоть до ~ 34 масс.% содержания CaCO_3 в образцах, небольшая. Если принять условие о равномерном распределении карбоната кальция по поверх-ности корпускулярного скелета ($S \approx 200 \text{ м}^2/\text{г}$), то при значении $\delta_{\text{CaCO}_3} = 2,9 \text{ см}^3/\text{г}$ [11] толщина слоя составит $\sim 7 \text{ \AA}$. (в действительности, не-сколько больше в зазорах между контактирующими корпускулами и микрообъемами). В таком слое карбонат кальция находится, по-види-мому, в чрезвычайно тонком, близком к коллоидальной дисперсности состоянии, т. к. на микрофотографиях образцов 2 и 3 кристаллические новообразования не просматриваются. Четко выраженная кристалли-ческая структура выявляется при значительном увеличении объема CaCO_3 —образцы 4 и 5, и представлена она кальцитом и арагонитом (рис. 1, 3, 2, 4 б, в, 5б, в).

Перераспределение вещества при карбонизации гидрометасиликата кальция вызывает постепенное сокращение объема пор—от $0,98 \text{ см}^3/\text{г}$ (образец 1) до $0,95; 0,90; 0,80$ и $0,60 \text{ см}^3/\text{г}$ (образцы 2, 3, 4 и 5, соот-ветственно); тем большее, чем больше кальция вышло из объема корпус-кул и осело в виде CaCO_3 на поверхности и в объеме пор корпускуляр-ного скелета силикатной составляющей. Наиболее существенное сокра-щение V пор отмечается после достижения достаточно полного покры-тия поверхности слоем CaCO_3 —образец 4 и далее.

Зависимость поверхности от степени карбонизации силикатного ма-териала несколько иная. Увеличение содержания CaCO_3 до ~ 34 масс.% вызывает рост S от $180 \text{ м}^2/\text{г}$ (образец 1) до $240 \text{ м}^2/\text{г}$ (образец 3). При по-следующей карбонизации поверхность уменьшается до $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$ (образцы 4 и 5).

Известно, что адсорбция криптона обусловлена дисперсионным взаимодействием (однородное распределение электронной плотности в молекуле) с силовыми центрами поверхности адсорбента, и посадочная пло-щадка адсорбата в монослое мало зависит от природы поверхности [8, 13]. В силу этого поверхность, рассчитанная из низкотемпературных изотерм адсорбции криптона, оценивает, в основном, лишь геометри-ческие параметры структуры адсорбента. Поэтому начальный рост S можно отнести за счет разрыхления поверхностного слоя корпускул при выщелачивании Ca^{+2} -ионов (размер корпускул практически не изме-няется—ср. рис. 1, 1а, 2б) и образования участков с более тонкодисперс-ной структурой, что четко наблюдается на микрофотографии образца 3 (рис. 2, 3в). И лишь после полного покрытия поверхности корпуску-лярного скелета силикатной составляющей достаточно объемным сло-ем карбоната кальция (образец 4, рис. 2, 4а) S уменьшается до $200 \text{ м}^2/\text{г}$. Но и в этом случае поверхность образца 4 несколько больше исходного состояния, что можно связать с наличием относительно

«чистых» участков в структуре (1—3% от общей поверхности образцов 4 и 5—рис. 2, 4 а, 5а). При этом нельзя исключить возможности включения в карбонатный слой тонкодисперсной гомогенной смеси продуктов карбонизации на молекулярном уровне, особенно на конечных стадиях карбонизации, когда наращивание карбонатного слоя происходит, по-видимому, изнутри структурных единиц. Плотная карбонатная оболочка на поверхности корпускул не только затрудняет доступ CO_2 в объем корпускул, но и выход Ca^{2+} -ионов в объем пор. Для сравнения примерно равный прирост CaCO_3 (11—12 масс.%) при последовательном переходе от образца 2 к образцам 3—5 достигается после 5, 20 и 40 мин дополнительного времени карбонизации. Перевести исходный $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ в полностью карбонизированное состояние не удалось даже в течение 4 ч пропускания тока CO_2 (в [1] с этой целью карбонизацию проводили под давлением 3—10 бар, что увеличивало диффузию CO_2 через «защитную» карбонатную оболочку). В этих условиях в замкнутых объемах корпускул и агрегатов возможно и «совместное» осаждение дискретных частей карбоната кальция и полимеризованных форм кремниевой кислоты. Определенное подтверждение этому предположению можно получить из электронно-микроскопических снимков. Например, на рис. 2, 4б, 5б и рис. 3 в, г кристаллы кальцита и арагонита как бы «сцеплены» в основании плотной тонкодисперсной массой. Образование такой тонкодисперсной структуры также может вызвать некоторый рост поверхности. В целом же полученные результаты свидетельствуют о высокой однородности и дисперсности распределения карбоната кальция в карбонизированных образцах гидрометасиликата кальция. В зависимости от степени карбонизации в первом приближении дисперсность распределения компонентов определяется: в образце 2—размером корпускул (100—200 Å) и количеством CaCO_3 , осевшем в зазорах между контактирующими корпускулами (<1/4 объема корпускул); в образце 3—размерностью микрообъемов (500—2000 Å) и толщиной карбонатного наслоения (~7 Å); в образцах 4 и 5—размерностью микрообъемов, толщиной карбонатного наслоения и дисперсностью кристаллов кальцита и арагонита в этом наслоении (~50—500 Å). В этом состоит основное и принципиальное различие в характере распределения CaCO_3 в исходном (локально сосредоточенные включения—рис. 2, 1а, рис. 3а) и карбонизированных формах гидрометасиликата кальция, что обеспечивает получение композиционных карбонат-силикатных материалов с высокими адсорбционно-емкостными показателями.

ԿԱՐԲՈՆԵԶԱՑՎԱԾ ԱՄՈՐՅ ԿԱԼՑԻՈՆԻՄԴ ՀՐԱՄԱՄԵՏԱՍԱՆԿԻԿԱԾԻ
ՄԻԿՐՈԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՄԻԿՐՈՍԿՈՊԻԱԿԱԾԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Շ. ՀԱՎՈՍՔՅԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԵՍՅԱՆ, Ժ. Վ. ԳԱՐԲԻԵՐՅԱՆ և է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԵՍՅԱՆ

Էլեկտրոնային միկրոսկոպիական մեթոդով ուսումնասիրված է ամորֆ կալցիումի հիդրօմետասիլիկատի միկրոկառուցվածքի փոփոխությունը, կախ-

Ված կարբոնիզացման աստիճանից (կարբոնիզացված նմուշներում CaCO_3 -ի կշռային պարունակությունը՝ 5, 23, 34, 45 և 57 %):

Այս ուսումնասիրությունը թույլ է տալիս բացահայտել կարբոնիզացման պրոցեսում սիլիկատային նյութերի կառուցվածքային փոփոխությունները և բաղադրիչ նյութերի բաշխման բնույթը:

STUDIES OF MICROSTRUCTURE OF CARBONATED FORMS OF AMORPHOUS CALCIUM HYDROMETASILICATES BY ELECTRON MICROSCOPY

G. Sh. HOVSEPIAN, K. B. HOVHANESSIAN, Zh. V. GABRIELIAN
and E. B. HOVHANESSIAN

A microstructure of amorphous calcium hydrometasilicate species of various degree of carbonisation by electron microscopy have been studied (the content of CaCO_3 in samples is 5,23, 34,45 and 57 % wt.).

Restructuring of calcium metasilicate during the carbonization process has been detected, the character of distribution of the newly formed structures in carbonized samples of the silicate has been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 7608338 (1976). Франция/Akira Takahashi, Toru Takikawa — Bull. offic., de la proprie. indust., № 5, 1977.
2. Мартиросян Г. Г., Аванесова О. Д., Анакчян Э. Х. — Тезисы докл. Всесоюз. семинара «Гидросиликаты кальция и их применение». Каунас, 1980, с. 82.
3. Мартиросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Анакчян Э. Х. — Тезисы докл. Всесоюз. семинара «Гидросиликаты кальция и их применение». Каунас, 1980, с. 91.
4. Авт. свид. 1159884 (1985), СССР/Оганесян Э. Б., Оганесян К. Б., Овсепян Г. Ш., Габриелян Ж. В., Бакунц В. В. — Бюлл. изобр. № 21, 1985.
5. Кутатбаев К. К. — Сб. VI Межд. конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1976, т. 2, кн. 2, с. 142.
6. Оганесян Э. Б., Овсепян Г. Ш., Оганесян К. Б., Габриелян Ж. В., Мосикян С. М. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 1, с. 15.
7. Пономарев И. — Методы химического анализа карбонатных пород. Изд. АН СССР, 1961, с. 32, 108.
8. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. А. В. Киселева. Изд. МГУ, 1973, с. 108, 198.
9. Манвелян М. Г., Оганесян Э. Б., Оганесян К. Б., Гаспарян М. С. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 5, с. 377.
10. Михеев В. И. — Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеологиздат, 1957, с. 491.
11. Трёгер В. Е. — Оптическое определение породообразующих минералов. М., Недра, 1980, № 85, с. 110.
12. Черкинский Ю. С. — Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. Л., Химия, 1967, с. 223.
13. Карнаухов А. П. — Сб. «Адсорбция и пористость». Тр. IV Всесоюз. конф. по теорет. вопросам адсорбции. М., Наука, 1976, с. 88.

ХРОНОВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ЦИНКАТНЫХ РАСТВОРОВ

А. А. ЕДИГАРЯН и С. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

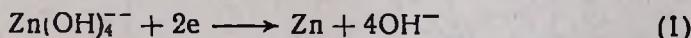
Поступило 11 II 1987

Показана применимость уравнения Шевчика и Ренделса для максимума хроновольтамперометрических кривых при восстановлении цинка из цинкатных растворов. По хроновольтамперометрическим измерениям и исследованиями с использованием вращающегося дискового электрода показано, что при восстановлении цинка из щелочных растворов деполяризатором не может быть $Zn(OH)_2$, как утверждается в ряде работ. Рассмотрены кинетические особенности катодного восстановления цинка из цинкатных растворов.

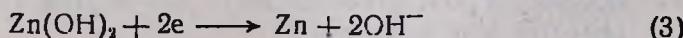
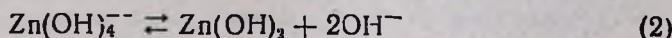
Рис. 3, библ. ссылок 10.

Катодное восстановление цинка из цинкатных растворов привлекает внимание исследователей в связи с выяснением механизма заряда цинкового электрода щелочных аккумуляторов и кинетики электроосаждения цинка из указанных растворов.

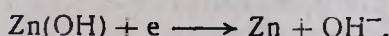
Общая катодная реакция при выделении цинка из цинкатных растворов обычно представляется как:



Данные по механизму восстановления цинка весьма разноречивы. Так, исходя из зависимости тока обмена от концентрации ионов $Zn(OH)_4^{2-}$ и OH^- , Геришер [1] считает, что в электродной реакции участвует имеющийся в малой концентрации $Zn(OH)_2$, находящийся в равновесии с цинкат-ионами:

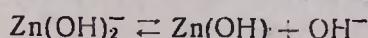
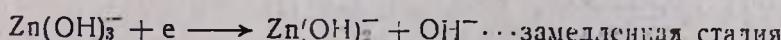
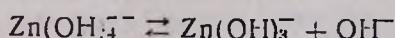


Анализом поляризационных кривых Ротинян с сотр. [2] установлено, что восстановление $Zn(OH)_2$ протекает в две стадии:



причем замедленной стадией является стадия присоединения первого электрона. Такой же механизм предложен в работе [3].

Обстоятельное исследование данного вопроса в работе [4] указывает на иной механизм восстановления цинка:



Все приведенные пути восстановления цинка представляют собой катодные процессы с предшествующей мономолекулярной реакцией (диссоциация $Zn(OH)_4^{2-}$). От ее протекания зависит концентрация восстанавливющейся частицы — деполяризатора. Поэтому дополнительные сведения о кинетических особенностях всего катодного процесса можно получить определением концентрации деполяризатора.

В настоящей работе исследовалась возможность применения хроновольтамперометрического метода для определения концентрации деполяризатора в цинкатных растворах. При этом возникла необходимость определения коэффициента диффузии деполяризатора, для чего был использован метод вращающегося дискового электрода.

Электролит готовился на бидистилляте и содержал 8000 моль/м³ KOH и 500 моль/м³ ZnO. Оба компонента марки «х. ч.». Хроновольтамперометрические кривые снимались на потенциостате П-5848 при скорости развертки потенциала от 1 до 80 мВ/с. Электродом сравнения служил оксидно-ртутный электрод в KOH с концентрацией 800 моль/м³, катодом — амальгамированный цинк с поверхностью 0,63 см².

Концентрация деполяризатора была определена по максимуму хроновольтамперометрических кривых и по предельной плотности тока на вращающемся дисковом электроде.

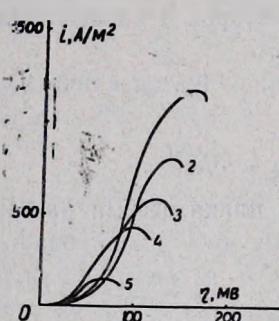


Рис. 1. Кривые катодного восстановления цинка из цинкатных растворов при различных скоростях развертки потенциала: скорость развертки, мВ/с: 1 — 80, 2 — 40, 3 — 20, 4 — 10, 5 — 1.

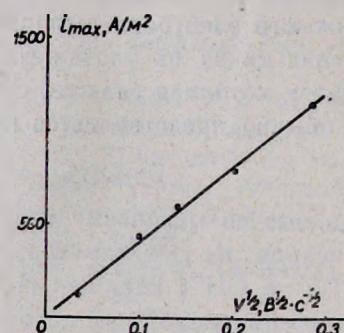


Рис. 2. Зависимость максимума хроновольтамперометрических кривых от скорости развертки потенциала.

На рис. 1 приведены хроновольтамперометрические кривые, снятые при 25° для различных скоростей развертки потенциала. Зависимость максимума хронопотенциометрической кривой от концентрации деполяризатора С и скорости развертки потенциала V дается уравнением Шевчика [5—7]:

$$i_{\max} = 2,69 \cdot 10^5 \cdot z \cdot D^{1/2} \cdot V^{1/2} \cdot C, \quad (4)$$

где z — число электронов, участвующих в электродном процессе; D — коэффициент диффузии деполяризатора (м²/с). Остальные величины уравнения (4) выражены в следующих единицах: С — моль/м³; V — В/с; i_{\max} — А/м².

Сначала нами проверялось качественное согласие экспериментальных данных с выражением (4), согласно которому, должна быть прямая зависимость i_{\max} от $V^{1/2}$. На рис. 2 приведена указанная зависимость по данным рис. 1, откуда следует, что ожидаемая прямолинейная зависимость имеет место в широком интервале скоростей изменения потенциала. Это указывает на применимость (4) для исследуемого раствора. Из этих данных найден наклон прямой рис. 2:

$$K_1' = 3,69 \cdot 10^3 \frac{A \cdot \text{сек}^{1/2}}{M^2 \cdot B^{1/2}} = 2,69 \cdot 10^5 z^{3/2} D^{1/2} C, \quad (5)$$

откуда можно определить концентрацию деполяризатора C , если известен коэффициент диффузии деполяризатора (D) или дополнительная зависимость между D и C . Таковой является зависимость предельной плотности тока диффузии (i_d) от угловой скорости (ω) на вращающемся дисковом электроде по известной формуле:

$$i_d = 0,62 z F v^{-1/6} D^{2/3} \omega^{1/3} C \quad (6)$$

где v — кинематическая вязкость раствора (m^2/c); F — число Фарадея ($Кл/моль$); остальные величины пояснены выше.

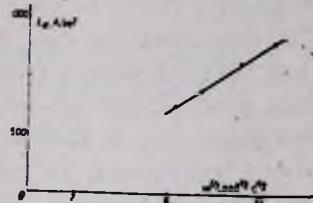


Рис. 3. Зависимость плотности диффузионного тока от скорости вращения дискового электрода.

Зависимость предельной плотности тока диффузии от угловой скорости вращения приведена на рис. 3, из которого следует, что прямолинейная зависимость i_d от $\omega^{1/2}$ достаточно точно отражает диффузионный механизм восстановления цинка из вышеупомянутого раствора. Наклон прямой рис. 3 выражает дополнительную зависимость между C и D и по нашим данным составляет:

$$K_2' = 121,76 \frac{A \cdot \text{сек}^{1/2}}{M^2 \cdot \text{рад}^{1/2}} = 0,62 z F v^{-1/6} D^{2/3} C \quad (7)$$

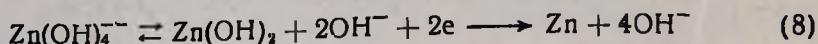
Здесь появляется новая неизвестная величина — кинематическая вязкость (v). Однако экспериментальное определение ее значительно проще, и с ее помощью легко рассчитать коэффициент диффузии совместным решением (5) и (7).

Значение кинематической вязкости для основного фона исследуемого раствора (8 М КОН), по данным [8], составляет $2603 \cdot 10^{-6} m^2/c$, что и принято для дальнейших расчетов.

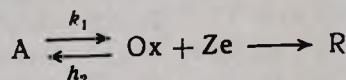
Совместное решение (5) и (7) при указанном значении v дает $C = 479 \text{ моль/м}^3$ и $D = 1,185 \cdot 10^{-10} m^2/c$.

Полученная концентрация деполяризатора несколько неожиданна. Найденная нами величина в пределах ошибки опытов совпадает с концентрацией цинкат-ионов в исследуемом растворе (500 моль/м^3). Однако полученный результат можно объяснить исходя из кинетических особенностей катодного процесса. Как уже отмечалось, катодное восстановление цинка представляет процесс с предшествующей мономолекулярной реакцией.

В случае восстановления $\text{Zn}(\text{OH})_2$ по (2) и (3):



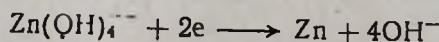
В общем виде напишем:



Если равновесие предшествующей реакции $\text{A} \xrightleftharpoons[k_3]{k_1} \text{Ox}$ смещено

в направлении А и константа скорости K_1 невелика, то ток восстановления определяется концентрацией Ох. Если же при этом K_1 велика, то регистрируемый ток увеличивается (так называемый „кинетический ток“) за счет пополнения восстановленной части Ох путем быстрой реакции (9). В этом случае формулы (4) и (6) непригодны для расчета концентрации Ох по регистрируемым токам. Концентрация деполяризатора при этом окажется завышенной. Однако нетрудно показать, что в нашем случае имеет место первое условие. Известно, что в цинкатных растворах равновесие (9) в значительной степени смещено в сторону $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ и концентрация $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в растворе весьма низка. В исследуемом нами растворе концентрация $\text{Zn}(\text{OH})_2$, рассчитанная по данным [9, 10], составляет $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/м}^3$. Что касается констант скоростей K_1 и K_2 , то о них в литературе нет данных. Однако по вышеприведенному низкому значению равновесной концентрации $\text{Zn}(\text{OH})_2$ можно судить, что $K_1 < K_2$.

Таким образом, восстановление $\text{Zn}(\text{OH})_2$ должно было происходить без кинетического тока в согласии с формулами (4) и (6). Однако рассчитанная по указанным формулам концентрация деполяризатора, как указывалось выше, составляет 479 моль/м^3 , что нельзя отнести к $\text{Zn}(\text{OH})_2$, концентрация которого составляет $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/м}^3$. Расхождение более чем в 10^4 раза. Отсюда следует, что $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не является деполяризатором, и восстановление цинка не протекает по схеме (8). Возможно, что восстановление по этой схеме имеет место при более низких катодных потенциалах, при которых проведены кинетические исследования и установлен данный механизм. Однако с возрастанием катодного потенциала, как это имеет место в нашем случае, может меняться механизм катодного процесса вплоть до восстановления комплекса $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Действительно, полученным нами результатам формально удовлетворяет также восстановление цинка по схеме:



т. к. найденная нами концентрация деполяризатора в пределах ошибки спектров соответствует значению концентрации $Zn(OH)_4^{2-}$ в растворе. Однако это положение нуждается в дополнительном кинетическом исследовании.

Судить о других вышеприведенных схемах по результатам данной работы затруднительно в силу многостадийности восстановления предполагаемых деполяризаторов. Для таких процессов формулы (4) и (7) неприменимы.

ՑԻՆԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ՑԻՆԿԻ ԿԱՏՈԴԱՅԻՆ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ
ՔՐՈՆՈՎՈԼՏԱՄՊՈՐՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱԿՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԵՎԻԳԱՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ցույց է տրված քրոնովոլտամպերոմետրիական կորերի մաքսիմումի համար ցինկատային լուժույթներից ցինկի վերականգնման ժամանակ Շեշիկի և Ռենդլսի հավասարման կիրառելիությունը: Քրոնովոլտամպերոմետրիական շափումների և պտավող սկավառակային էլեկտրոդային հետազոտությունների հիման վրա եղանակները է, որ հիմնային լուժույթներից ցինկի վերականգնման ժամանակ զեղուարիզատորը ոչ թե $Zn(OH)_2$, ե, այլ $Zn(OH)_4^{2-}$: Հաշվարկված է այդ իոնների դիֆուզիայի գործակիցը:

CHRONOVOLTAMPEROMETRIC INVESTIGATION OF ZINC REDUCTION ON CATHOD FROM ZINCATE SOLUTIONS

A. A. YEDIGARIAN and S. A. MARTIROSSIAN

The applicability of Shevchic and Randles equation for the maximum of chronovoltamperometric curves for zinc reduction process from zincate solutions has been shown. By the chronovoltamperometric measurements and by the rotating disc electrode investigations it has been shown that the depolarizer on zinc reduction from zincate solutions is $Zn(OH)_4^{2-}$, rather than $Zn(OH)_2$. The kinetic peculiarities of zinc reduction on cathod from zincate solutions have been investigated.

ԼԻՏԵՐԱՏՈՒՐԱ

1. Gerishev H. — Z. Phys. Chem., 1953, p. 302.
2. Ревина Е. И., Ротинян А. Г., Шошича И. А. — ЖПХ, 1973, № 12, с. 2654.
3. Погопова В. И. — Исследование процесса электроосаждения цинка из цинкатных растворов. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ленинград, 1977 г.
4. Bockvis J. O'M., Nagy Z., Damjanovic A. — J. Electrochem. Soc., 1972, № 119, p. 285.
5. Sevcik A. — Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 1949, № 13, p. 149.
6. Randles I. E. B. — Trans Faraday Soc., 1948, v. 4, p. 327.
7. Галюс З. — Теоретические основы электрохимического анализа. М., Мир, 1974, с. 131.
8. Справочник химии. Л., Химия, 1971, т. 3, с. 718.
9. Латимер В. — Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954, с. 173.
10. Гизайтэ В. П., Дереш Л. А. — Природа потенциала неполаризованного цинкового электрода в цинкатных растворах. Вильнюс, АН Лит. ССР, 1934.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 615.213:547.763

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДАНТОИНОВ

II. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДАНТОИНОВ

С. А. АВЕТИСЯН, Л. В. АЗАРЯН и С. Л. КОЧАРОВ

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

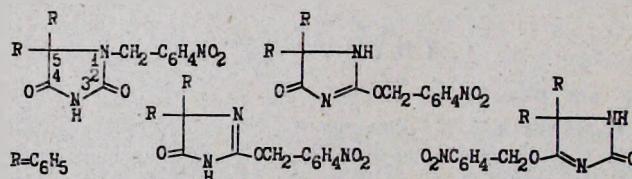
Ранее нами были рассмотрены методы синтеза гидантоинов [1]; в данной части обзора представлены их химические свойства.

Библ. ссылок 167.

I. N-Замещение

1. Алкилирование

Алкилирование гидантоинового кольца теоретически может протекать с участием метиленовой, карбонильных, амидной NH- и имидной NH-групп. Практически же в реакцию алкилирования гидантоинов могут быть вовлечены все указанные группы за исключением карбонильных. В обзоре [2] отмечено, что 2-тио- и 2,4-дитиогидантоины реагируют с алкилирующими агентами с образованием 2-алкилтиопроизводных. Однако из гидантоинов соответствующие енольные производные не образуются. Отсутствие реакционной способности карбонильных групп гидантоинового кольца в реакциях алкилирования было подтверждено Янгом и сотр. [3], исследовавшими взаимодействие 5,5-дифенилгидантоина с бромистым *n*-нитробензилом. По аналогии с описанной в литературе реакцией барбитуратов с бромистым *n*-нитробензилом, приводящей к образованию О-алкильных производных (при С(4) и С(6) атомах), авторы [3] предполагали образование продуктов:



Однако было показано, что кислородные атомы обеих карбонильных групп не затрагиваются при алкилировании. Нереакционноспособность карбонильной группы (положение 2) подчеркнута и при алкилировании 3-замещенных гидантоинов различными агентами [4]. Особый случай внутримолекулярного О-алкилирования будет рассмотрен ниже.

Амидная и имидная NH-группы в молекуле гидантоина различны по своей реакционной способности: большая активность имидной NH-группы объясняется ее расположением между двумя карбонилами. На-

пример, 5,5-дизамещенные гидантоины легко метилируются обычными реагентами с образованием 3-метильных производных, которые в несколько более жестких условиях можно перевести в 1,3-диметильные производные [5]. Известно, что 5,5-дизамещенные 1-метилгидантоины невозможно получить прямым метилированием гидантоинового кольца, но, полученные другим путем, они легко подвергаются метилированию в соответствующие 1,3-диметилгидантоины [5].

Большая активность N(3) H-группы была подтверждена, в частности, при исследовании реакции алкилирования 5,5-дифенилгидантоина бромистым *n*-нитробензилом в присутствии слабого основания, единственным продуктом которой оказался 3-*n*-нитробензил-5,5-дифенилгидантоин [3]. Дополнительным доказательством того, что положение 3 действительно является наиболее активным центром при алкилировании, послужила обработка 3-метил-5,5-дифенилгидантоина бромистым *n*-нитробензилом в тех же условиях. Реакция протекала намного медленнее, было выделено лишь незначительное количество 1-замещенного продукта и 81% исходного гидантоина. Подобный результат авторы [3] наблюдали при алкилировании 3-метил-5-этил-5-фенилгидантоина, тогда как алкилирование 5-этил-5-фенилгидантоина привело исключительно к образованию 3-*n*-нитробензильного производного (76%).

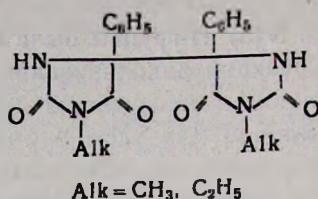
Таким образом, алкилирование гидантоинов эквимольным количеством алкилирующего агента однозначно приводит к 3-алкильным производным. Более жесткие условия обеспечивают дальнейшее замещение положения 1 при условии, что аминная группа активирована арильной группой или этиленовой связью при атоме C(5) [2].

Данные по N(1)-алкилированию ряда 3-замещенных гидантоинов с различными группами в положении 5 соединениями типа RX в присутствии гидрида натрия собраны в статье [4]. Показано, например, что алкилирование иодистым этилом протекает с высоким выходом независимо от наличия заместителей в положении 5—даже объемные группы при C(5) не мешают ходу реакции. В этом заключается существенное отличие от аминометилирования положения 1 (см. ниже). Влияние алкильной (R) и уходящей (X) групп на выход алкилирования оказалось взаимозависимым. Так, при определенных группах X высокие результаты обеспечивают первичная алкильная, аллильная, бензильная, 5-ацетил-2,4-диметилбензильная и др. группы R. Хорошие результаты дало использование алкилтозилатов благодаря их малому участию в реакциях элиминирования. В случае алкильных групп, не склонных к элиминированию, аналогичные результаты получены с легко доступными бромидами и иодидами. Относительно хлоридов установлено, что только активированные хлориды (например, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{Cl}$) подходят для алкилирования.

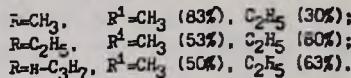
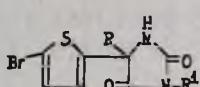
а) Алкилирование диалкилсульфатами и галогенсодержащими соединениями.

Введение простейших алкильных групп (метильной, этильной) обычно осуществляется с помощью алкилсульфата. Так, были получены

3-метильные производные 5-гидрокси-5-метилгидантоина [6], 5-этил-5-(3,4,5- trimетоксифенил)гидантоина [7], циклоалканспиро-5-гидантоинов [8] и ряда 5-R-замещенных гидантоинов, где R—алифатический, алициклический или гетероциклический радикал [9]. В работе [10] описано получение диалкилдифенилгидантилов, причем метилирование проведено с помощью диметилсульфата, а этилирование—иодистым этилом.



Следует отметить, что метилирование и этилирование алкилсульфатами протекают при прочих равных условиях с неадекватными выходами. Ниже приведены данные по алкилированию некоторых 5,5-ди-замещенных гидантоинов; в скобках указаны выходы [11].



Алкилирование 5-*p*-бензилоксифенилгидантоина удалось осуществить только диметилсульфатом; 3-этильное производное указанного гидантоина получено лишь при использовании иодистого этила [12].

Большой ряд разнообразных замещенных гидантоинов получен алкилированием гидантоинового кольца галогенсодержащими соединениями. В частности, из 5-пропил-, 5,5-диметил- и 5-метил-5-этилгидантоинов и хлористого аллила получены соответствующие 3-аллильные производные [13], бромистые алкены и алкилены были использованы для алкилирования 1-(5-нитрофурфурилidenамино)гидантоина [14], а из 5,5-дифенилгидантоина и хлорметиловых эфиров синтезированы 3-моно- и 1,3-диалкоксисмельные производные [15]. N(3)-Замещение 5,5-дифенилгидантоина проведено алкиловыми эфирами бромуксусной и хлорпропионовой кислот [16]. Для N-алкилирования гидантоинов наряду с названными использованы и другие галогенсодержащие производные предельных и непредельных углеводородов [8, 17—24], спиртов [8, 25—27], простых [23, 28] и сложных [8, 29, 30] эфиров, ароматических углеводородов [22, 31], силианов [32].

Изучено взаимодействие гидантоинов с дигалогеналканами. В работе [33] описана реакция 1,2-дibромэтана с различными 5,5-R,R¹-гидантоинами (R,R¹=алкил, фенил, циклоалкил) при эквимольном соотношении реагентов. Продуктами взаимодействия были смеси бис(5,5-R,R¹-гидантоинил-3)этана и 3-β-бромэтил-5,5-R,R¹-гидантоинов. Эта реакция была более подробно изучена польскими химиками Чихонем и Зейцем [34]. В качестве дигалогеналканов ими были выбраны 1,2-дibромэтан и 1,3-дibромпропан; исходным гидантоином служил 5,5-дифенилгидантоин. Было показано, что избыток дibромэтана приводит

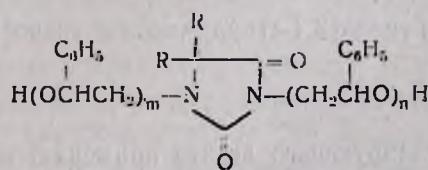
к 70% образованию 3-β-бромэтил-5,5-дифенилгидантоина. Выход последнего снижается с уменьшением соотношения дигидантоина/дибромэтан/гидантоин; в то же время наблюдается образование бис(5,5-дифенилгидантоинил-3)этана. Подобным образом протекает реакция с 1,3-дибромпропаном.

Из 5,5-диметилгидантоина и дихлорметана синтезирован бис(5,5-диметилгидантоинил-3)метан [35].

Следует указать, что многие из перечисленных выше реакций алкилирования галогенсодержащими соединениями требуют нагревания реакционной смеси в присутствии основания. В работе [36] предложен оригинальный способ бензилирования гидантоинов в присутствии сильной анионообменной смолы (ОН-форма). Исходный гидантоин (в виде натриевой соли) адсорбируют на смоле, после чего последнюю встряхивают с 3 эквивалентами хлористого бензила в этаноле. После удаления смолы из раствора извлекают 3-бензильное производное гидантоина. Данный метод был применен с целью бензилирования положения 1 кольца, обычно резистентного к алкилированию хлористым бензилом в щелочной среде. И хотя цель не была достигнута, тем не менее преимущество метода заключается в более мягких условиях реакции и больших выходах. Кроме 3-бензилгидантоина, было синтезировано несколько его производных, содержащих алкильные и арильные заместители в положениях 1 и 5.

б) Алкилирование с помощью оксида алкилена.

В 70-х годах появилось несколько патентных работ, авторы которых использовали в качестве алкилирующего агента оксид алкилена [37—42]. Например, обработка оксидом этилена 5,5-диметилгидантоина при высокой температуре приводит к образованию его 3-β-гидроксиэтильного или 1,3-ди-β-гидроксиэтильного производного в зависимости от количества взятого оксида; в обоих случаях отмечены высокие выходы продуктов алкилирования [37]. Из бис(5,5-диметилгидантоинил-1)метана и оксида этилена получен бис(3-β-гидроксиэтил-5,5-диметилгидантоинил-1-)метан [38]. Синтез некоторых бис(3-β-гидроксиалкилгидантоинил-1)метанов осуществлен авторами патента [39]. Взаимодействие 5-изопропил- и 5,5-диметилгидантоинов с оксидом стирола при нагревании в диметилформамиде в присутствии хлористого лития приводит к количественному образованию следующих продуктов алкилирования [40]:



$$m=n=1; \quad m=0, \quad n=1; \quad m=n=3$$

О получении с высокими выходами 3-моно- и 1,3-дигидроксиалкильных производных из ряда 5-моно- и 5,5-диалкилгидантоинов и оксида

этилена (оксида пропилена) доложено в работе [41]. Аналогично получены производные из оксида этилена и бис(5,5-диметилгидантоинил-3) алканов [44]. В двух последних работах также использован катализатор—хлористый литий.

в) Алкилирование непредельными соединениями

Одним из методов алкилирования гидантоинов является их взаимодействие с непредельными соединениями. Так, ряд 3-винил- и 1,3-дивинил-5,5-R,R¹-гидантоинов получен из ацетилена и 5,5-дизамещенных гидантоинов [43]. Осуществлено взаимодействие гидантоинов с простыми виниловыми эфирами и винилацетатом [26]. В частности, из 5,5-диметилгидантоина и винилэтилового эфира количественно получен 3-(α -этоксиэтил)-5,5-диметилгидантоин. Итнересно, что нагревание 5,5-диметилгидантоина с винилацетатом в присутствии гидрохинона и едкого кали приводит к образованию 1-ацетил-3- α -ацетоксиэтил-5,5-диметилгидантоина, а в отсутствие KOH—1-ацетил-5,5-диметилгидантоина.

Гидантоины вступают в реакцию цианэтилирования; в зависимости от количества акрилонитрила могут быть синтезированы как 3-моно-, так и 1,3-дицианоэтильные производные [44]. Два вида производных получены и в реакциях 5-моно- и 5,5-дизамещенных гидантоинов с эфирами α,β -ненасыщенных кислот (акриловой, метакриловой, кротоновой и др.) [45]. При этом было установлено, что скорость взаимодействия и выход продукта зависят от заместителей при С(5).

В работе [46] описаны 3 метода синтеза этиловых эфиров 5,5-дизамещенных гидантоинил-3-пропионовых кислот: а) алкилирование гидантоинов этиловым эфиром 3-хлоропропионовой кислоты, б) конденсация гидантоинов с этилакрилатом (конденсация Михаэля), в) конденсация гидантоинов с акрилонитрилом с последующим кислотным этанолизом. Омылением полученных эфиров (методы а) и б) и гидролизом 3- β -цианоэтильного производного (метод в) выделены соответствующие кислоты.

г) Алкилирование спиртами

5,5-Диметилгидантоин был введен в реакцию с 1,2-дигидро-4-(β -гидроксиэтил)нафталином [47] и тиофенилалканолами [48] с образованием 3-замещенных продуктов. Конденсацию осуществляли в тетрагидрофуране в присутствии трифенилфосфина и дизопропилового эфира азодикарбоновой кислоты. Полученные производные гидантоинов послужили источниками для синтеза 13,16-диаза-1,3,5(10),9(11)-эстрагетраен-17-она [49], тиено[3,4-с]пиридинов и тиено[3,4-с]азепинов [48].

д) Алкилирование другими реагентами

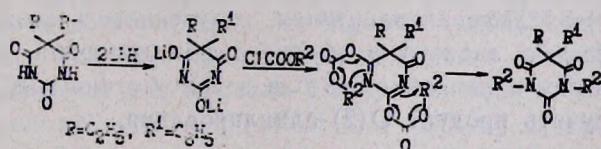
В качестве метилирующего агента применяется также диазометан. При этом лишь в одной работе указано на метилирование положения 1 кольца (обработка диазометаном 3-(α -бромфенил)-5-R-бензилиденгидантоинов) [31]. Обычно же использование диазометана позволяет получить только 3-метилгидантоины. Более того, поскольку сравнитель-

ная оценка результатов метилирования 1,5,5- и 3,5,5-триметилгидантоинов выявила замещение единственно в случае свободной имидной NH-группы, то обработка этим реагентом была предложена в качестве метода установления положения заместителя (1 или 3) [49]. Метилирование гидантоина, 1-ацетилгидантоина и 5-бензилиденгидантоина также привело к N(3)-замещению [50].

В работах [51, 52] описано метилирование 5,5-дизамещенных гидантоинов с целью получения неполярных летучих производных, количественно анализируемых с помощью ГЖХ. В качестве метилирующих агентов авторы использовали гидроксиды тетраметиламмония [51] и trimethylaniлина [52]. Реакцию проводили непосредственно в испарителе хроматографа при 300°; в обоих случаях продуктом метилирования 5,5-дифенилгидантоина явилось его 1,3-диметильное производное. Высказано предположение, что гидроксид trimethylaniлина (но не тетраметиламмония) одновременно метилирует и фенольную гидроксильную группу 5-*n*-гидроксифенил-5-фенилгидантоина.

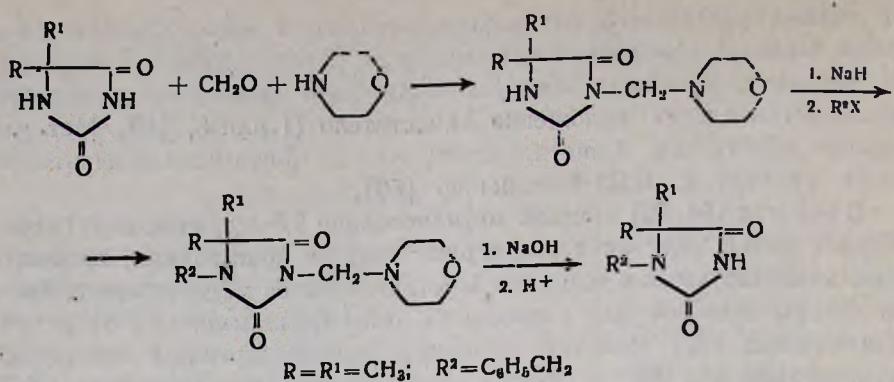
Газохроматографическое алкилирование гидантоинов иодистыми алкилами в присутствии гидроксида тетраметиламмония применено в работе [53].

В 1972 г. было показано, что взаимодействие литиевых солей фталимида с хлоругольным эфиром в диметилформамиде приводит к образованию N-этилфталимида [54]. На основании этой реакции автор цитируемой статьи предложил новый метод алкилирования имидов (в виде литиевых солей) хлоругольными эфирами. В качестве имидов были выбраны фенобарбитал, сукцинимид и 5,5-дифенилгидантоин. Последний взаимодействием с 1 эквивалентом гидрида лития и метиловым эфиром хлоругольной кислоты был превращен в 3-метил-5,5-дифенилгидантоин. На примере фенобарбитала автор предлагает следующий механизм алкилирования:



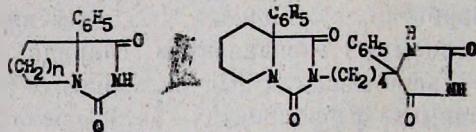
е) N(1)-Алкилирование

Выше было отмечено, что прямое селективное алкилирование положения 1 гидантоинового кольца (не затрагивая при этом положения 3) за редким исключением не удается. Для получения 3-незамещенных 1-алкилгидантоинов необходимо введение заместителя до стадии образования гидантоинового кольца (см., например, синтез 1-метил-5,5-дифенилгидантоина [5]). В 1965 г. был опубликован принципиально новый способ получения 1-алкилгидантоинов [55]. Метод включает следующие этапы: а) введение защитной аминометильной группы в положение 3; б) алкилирование положения 1 алкилгалогенидом, проводимое в мягких условиях и не требующее присутствия активирующих групп при C(5); в) удаление защитной группы контролируемым щелочным или кислотным гидролизом.

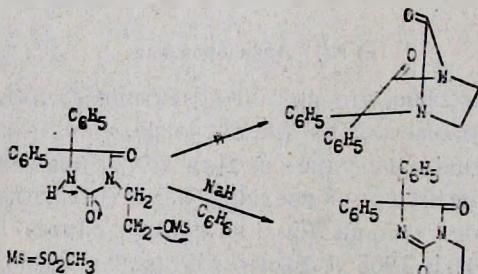


ж) Внутримолекулярное алкилирование

Если введение алкильной группировки в положение 1 гидантоинового кольца обычно удаётся осуществить лишь опосредованно, то во внутримолекулярном алкилировании, имевшем место при обработке тозиловых эфиров 5-фенил-5-(γ -гидроксипропил)- и 5-фенил-5-(δ -гидроксибутил)гидантоинов гидридом натрия в диметилформамиде, участвовала именно амидная NH-группа [56]. Ниже приведены образовавшиеся при циклизации бициклогидантоины ($n=1,2$), а также продукт внутримолекулярного и межмолекулярного алкилирования, выделенный наряду с основным продуктом при обработке гидроксибутильного производного.



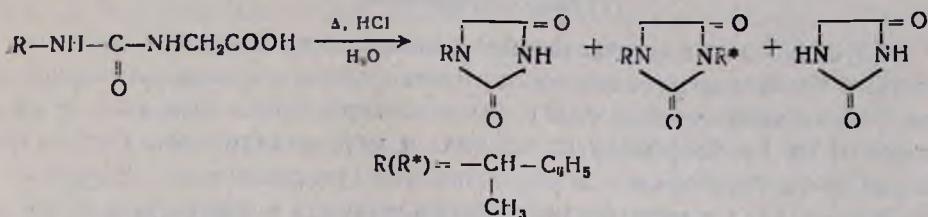
Совершенно иначе проходит внутримолекулярная циклизация 3-(β -мезилоксиэтил)-5,5-дифенилгидантоина, полученного в свою очередь из β -гидроксиэтильного аналога и метансульфонилхлорида [57]. Циклизация, проводимая в кипящем бензole в присутствии гидрида натрия, позволила получить продукт O(2)-алкилирования.



Соединения того же типа—2,3-дигидро-6,6-дизамещенные имидазо-[2,1-*b*]-оксазол-5(6*H*)-оны—получены из гидантоинов с алкильными заместителями при C(5) [58]. В сравнении с дифенильными производными они были намного менее устойчивы, а синтезированный незамещенный бициклический аналог из-за лабильности выделить не удалось.

3) Переалкилирование

При попытке получить оптически активный 3-замещенный гидантоин циклизацией соответствующей оптически чистой гидантоиновой кислоты в 18% соляной кислоте авторы [59] обнаружили, что продуктом циклизации оказалась смесь незамещенного, рацемического 1-замещенного и диастереоизомерных (1:1) 1,3-дизамещенных гидантоинов.



На основании полученного результата и дополнительных экспериментов исследователи пришли к выводу, что 1-замещенный гидантоин мог образоваться вследствие внутримолекулярного перемещения заместителя из положения 3 в положение 1. Дизамещенный гидантоин — продукт аналогичного межмолекулярного переалкилирования.

и) Гидроксиалкилирование

В литературе имеются примеры гидроксиалкилирования гидантоинов альдегидами. В патенте [60] описано взаимодействие 5,5-диметилгидантоина с формальдегидом при мольном соотношении 1:1,3, соответственно, при котором алкилирование протекает по положению 1. Позже эта реакция была повторена в работе [61], где было установлено, что при указанном соотношении исходных компонентов наряду с продуктом 1-алкилирования получается и 1,3-дизамещенный гидантоин. Авторы [61] предложили условия реакции, при которых с 75% выходом образуется исключительно 1-гидроксиметил-5,5-диметилгидантоин.

Необычное для гидантоинов N(1)-замещение отмечено и в работе [62] на примере взаимодействия 5,5-диметилгидантоина с диальдегидом глутаровой кислоты: при двукратном избытке диальдегида был получен продукт 1,3-замещения, однако при эквимольном соотношении реагентов — 1-замещенный 5,5-диметилгидантоин.

Обработка ряда 3-замещенных гидантоинов формалином [63] или параформальдегидом [64] позволила получить 1-гидроксиметильные производные, а гидроксиалкилирование (в том числе и гидроксиметилирование параформальдегидом) 5-арилгидантоинов протекало по 3 и 1,3 положениям [65].

Действием кипящего формалина на циклоалканспиро-5-гидантоины синтезированы их 3-моно- и 1,3-дигидроксиметильные производные; 1-метил- и 1-фенилциклогексанспиро-5-гидантоины в реакцию не вступают [8]. Напротив, 1-нитрогидантоин реагирует с формалином с образованием 3-замещенного продукта [66]. 1-Фурфурилиденаминогидантоин при обработке формальдегидом также образует 3-гидроксиметильное производное [67].

За счет введенной в молекулу гидантоина гидроксильной группы может быть проведена дальнейшая трансформация молекулы. Так, обработкой треххлористым фосфором 3-гидроксиметил-5,5-дифенилгидантоин был переведен в 3-хлорметильный аналог, явившийся исходным соединением в синтезе эфиров органических и минеральных кислот [68].

к) Аминоалкилирование

Опубликованы многочисленные исследования по синтезу аминоалкильных производных гидантоинов. Часть из них основана на замещении гидантоинов (в виде соли) галогенсодержащими аминами. Этим способом из 1-*m*-хлорфенилгидантоина и метилэтаминоэтилхлорида, диэтаминоэтилхлорида, 2-(пирролидинил-1)этилхлорида, 2-морфолиноэтилхлорида и метилбензиламиноэтилхлорида в присутствии гидрида натрия были получены соответствующие 3-аминоалкильные производные. Взаимодействие этих же и некоторых других алкилхлоридов с 3-*m*-хлорфенилгидантоином привело к образованию соответствующих 1-замещенных производных [69]. Синтезированы 3-диэтаминоэтильные производные циклоалканспиро-5-гидантоинов [8]; аналогично получены 3-диметиламиноэтил-5-*n*-алкоксифенил-5-метилгидантоины [70]. О получении различных 3-аминоалкильных производных гидантоинов, содержащих в качестве аминогруппы замещенное пиперидиновое кольцо, сообщено в патентах [71, 72]. В обеих работах замещение проводили галогенсодержащими аминами.

Описан синтез 3-аминоалкил-1-(5-нитрофурфурилиденамино)гидантоинов [29, 73]. Замещение у N(3) кольца осуществляли обработкой аминоалкилхлоридами $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{NRR}'$ натриевой соли 1-(5-нитрофурфурилиденамино)гидантоина [29] и 1-бензилиденами ногидантоина с последующей заменой бензилиденовой группы на 5-нитрофурфурилиденовую [73]. При $n=4$ и 5 данный метод не может быть использован ввиду циклизации галогенаминов в условиях реакции. В этих случаях авторы предлагают исходить из дигалогеноалканов $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ (где $\text{X}=\text{Br}$ или J), после чего заместить нереакционноспособный атом хлора в 3-хлоралкильном производном гидантоина атомом иода и далее обработать полученный иодид требуемым амином. 3-Диэтаминоэтильное производное синтезировано из 1-фурфурилиденами ногидантоина [67].

Следующий метод введения аминоалкильной группы в положение 3-гидантоинового кольца, описанный в работе [73]—взаимодействие натриевой соли гидантоина с ω -галогенонитрилами с последующим восстановлением нитрильной группы до аминной. И, наконец, осуществлено аминоалкилирование гидантоина 2- и 4-винилпиридинами [73].

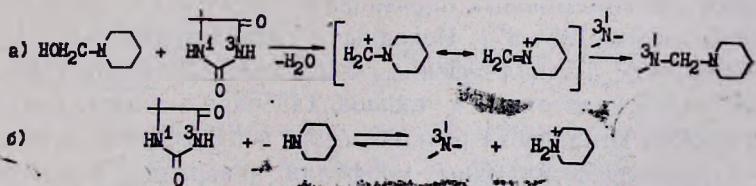
Взаимодействием с незамещенным и N-замещенными пиперазинами 3-(β -бромэтил)- и 3-(γ -бромпропил)-5,5-дифенилгидантоины были превращены в соответствующие 3-аминоалкильные производные [74].

В результате реакции 5,5-дифенилгидантоина с этиленимином с хорошим выходом получен 3-(β -аминоэтил)-5,5-дифенилгидантоин, который не выделен в свободном состоянии, а охарактеризован в виде со-

лей с бензойной и уксусной кислотами [75]. Авторами отмечено, что аминоэтилирование проходит исключительно по положению 3 гидантоинового кольца.

В синтезе N-аминометильных производных гидантоинов широко применяется конденсация Манниха. В литературе предложено 2 варианта механизма аминометилирования NH-группы [76, 77]. В статье [78] приведены результаты изучения реакционной способности в конденсации Манниха нескольких иминокарбонильных соединений, в том числе незамещенного гидантоина и 5,5-диметилгидантоина. Последние проявили способность конденсироваться с формальдегидом и морфолином в соотношении 1 : 2 : 2, соответственно. Выход N-морфолинометильных производных составил 22 (гидантоин) и 40% (5,5-диметилгидантоин). Осуществить аминометилирование обоих гидантоинов пиперидином и диалкиламиналами авторам, однако, не удалось.

Более полное исследование поведения гидантоинов в реакции Манниха опубликовано в работе [49]. Целью исследования было определение ориентации замещения при введении в гидантоиновое кольцо только одной аминометильной группы. Авторами получено 15 монозамещенных производных гидантоинов с высокими выходами (63—100%). При этом оказалось, что при температуре 20° единственными продуктами реакции были 3-замещенные производные. Повышение температуры до 65° в некоторых случаях способствовало 1-аминометилированию. Например, из 3,5,5-триметилгидантоина было получено его 1-(N-морфолинометильное) производное, в то время как 3-метилцикlopентанспиро-5-гидантоин в идентичных условиях оставался интактным. Отдельными экспериментами изучено влияние алкильных групп при С (5) на 1-аминометилирование и показано, что 2 алкильные группы в положении 5 затрудняют замещение при N(1) ввиду стерического фактора и понижения кислотности N(1)H-группы. Рассмотрен вопрос о том, каким механизмом может быть объяснена большая реакционная способность имидной NH-группы по сравнению с амидной.



Так, в случае образования гидроксиметильного производного вторичного амина оно будет реагировать предпочтительно с имидной NH-группой, константа диссоциации которой (pK_a 9—12) намного выше, чем у амидной (pK_a 14 и более) (схема а). Если реакция начинается с нуклеофильной атаки формальдегида кислотным компонентом, то и в этом случае предпочтительнее установится равновесие, обозначенное схемой б, и образовавшийся анион гидантоина вступит во взаимодействие с формальдегидом. Допустив возможность каждого механизма, логично было ожидать, что присутствие одного моля кислоты в реакционной среде затруднит аминометилирование. И действительно, ис-

пользование гидрохлорида морфолина вместо свободного основания в реакции с 5,5-диметилгидантоином при 65° (условие, обеспечивающее бис-аминометилирование данного гидантоина с высоким выходом) привело лишь к 5% выходу 3-монозамещенного продукта.

Кокер и Филдз [79] не смогли получить основания Манниха из незамещенного гидантоина и 3-метилгидантоина, используя пиперидин и морфолин. Введение аминометильной группы в положение 3 кольца им удалось осуществить исходя из 1,3-диацетилгидантоина. Продукт реакции — 1-ацетил-3-морфолино(пиперидино)метилгидантоин. Механизм взаимодействия не выяснен, однако возможным интермедиатом, по мнению авторов, является 1-ацетилгидантоин, образованный в щелочных условиях аминометилирования.

Из 5,5-дизамещенных гидантоинов и 5-спирогидантоинов, формальдегида и различных аминов получен ряд 3-арил(алкил)аминометильных производных [80]. При этом 3-морфолинометил- и 3-анилинометил-5,5-диметилгидантоины синтезированы как аминометилированием, так и обработкой 3-гидроксиметил-5,5-диметилгидантоина соответственно морфолином и анилином. Двойко был получен и 1,3-диморфолинометил-5,5-диметилгидантоин: обычной конденсацией Манниха и взаимодействием 3-гидроксиметил-5,5-диметилгидантоина с формальдегидом и морфолином (1 : 1 : 2, соответственно). Попытка же авторов получить аналогичное дианилинометильное производное не удалась ни одним из двух способов; в обоих случаях единственным продуктом реакции был 3-анилинометил-5,5-диметилгидантоин. Симметричные N,N'-бис(5,5-дизамещенный 3-гидантоинилметил)пiperазины образуются при соотношении гидантоин/формальдегид/амин, равном 2 : 2 : 1.

Проведен синтез 3-морфолинометил- и 1,3-диморфолинометил-5-*n*-алкоксифенил-5-метилгидантоинов [70], 3-*n*-броманилинометильных производных некоторых 5-моно- и 5,5-дизамещенных гидантоинов [81]. Несколько аминометильных производных получено на основе 1-(5-нитро-2-фурфурилиденамино)гидантоина [82].

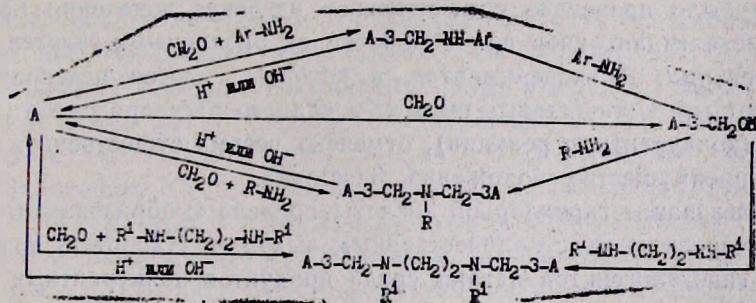
Синтезу аминометильных производных гидантоинов посвящены работы Зейца и сотр. [83—87]. Исходными гидантоинами были 5,5-диметил-, 5,5-дифенил-, 5-алкил-5-фенил-, 5-метил-5-(1,2-дигидро-2-фенэтил)-, 5-метил-5-стирилгидантоины и циклоалканспиро-5-гидантоины. В качестве аминного компонента реакций были использованы диалкил-, дibenзил- и дициклогекоксамины, морфолин, пиперидин, 4-метилпиперидин, пирролидин, пiperазин, 2-метил- и 2,5-диметилпiperазины. Было установлено, что независимо от температуры реакционной смеси (25—40° и 80—85°) и от мольного соотношения гидантоин/формальдегид/амин (1 : 1 : 1 и 1 : 2 : 2) имело место только моноаминоалкилирование с участием имидной группы NH. Не наблюдалось N(1)-замещение и в случае 3-метил-5,5-дифенилгидантоина [83]. Для 5-спирогидантоинов замечено, что циклобутанспиро-5-гидантоин дает меньшие выходы оснований Манниха (38—60%), чем его циклопентановый аналог (50—85%) [85]. При применении гиперазина были получены его N,N'-бис-производные [84—86]; в работе [86] предложены 3 метода их получения: прямое аминоалкилирование, действие пiperазина на 3-гидроксиметилги-

дантонины и взаимодействие гидантоинов с N,N'-бис-(гидроксиметил)-пиперазином.

Синтезированы 3-[N-алкил (арил)пиперазинометильные] производные 5,5-дизамещенных гидантоинов [88]. Описано 3-аминометилирование гидантоина, 1-метилгидантоина и 5-(*n*-диэтиламинобензилиден)-гидантоина формалином и бис-(β -хлорэтил)амином [89].

Основания Манниха—производные гидантоинов—соединения неустойчивые как в щелочной среде (особенно при нагревании), так и в разбавленных минеральных кислотах, что отмечено практически всеми исследователями. При метилировании 3-аминоалкильных производных гидантоинов диметилсульфатом или иодистым метилом в присутствии щелочи происходит отщепление аминоалкильной группы и N(3)-метилирование регенерированного гидантоина. При использовании диметилсульфата в мягких условиях из 3-морфолинометил-5,5-дифенилгидантоина был получен 1,3-диметил-5,5-дифенилгидантоин [83], что противоречит данным работы [5]. Ацетолиз 3-диэтиламинометил-5-цикlopентанспирогидантоина приводит к исходному гидантоину вместо ожидаемого производного с $\text{N}(3)\text{-CH}_2\text{OCOCH}_3$ группировкой [85]. Обработкой избытком иодистого метила в спирте основания Манниха были переведены в их иодметилаты [83, 85].

Большинство исследований в области синтеза оснований Манниха—производных гидантоинов—было проведено с применением вторичных аминов в качестве нуклеофильного основного компонента. В работе [90] использованы наряду со вторичными аминами и первичные, в том числе этилендиамин. Ниже приводится схема синтеза.



$A = 5,5\text{-дифенилгидантоин, циклопентанспиро-5 гидантоин}$

$R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, R^1 = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3;$

$\text{Ar} = n\text{-C}_6\text{H}_4, n\text{-BrC}_6\text{H}_4, o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

Авторы акцентируют внимание на разнице в поведении первичных алифатических и ароматических аминов. Так, первые уже при низких температурах образуют продукты дизамещения, тогда как из вторых даже при высокой температуре можно получить лишь монозамещенный продукт (см. схему).

Интересные результаты аминометилирования 5-фенилгидантоина представлены в статье [91]. Конденсацией этого гидантоина с эквимолярными количествами формальдегида и морфолина (а также пиперидина) получены 3-морфолинометил- и 3-пиперидинометилгидантоины с

выходами 89 и 60%, соответственно. Использование двукратного избытка морфолина и формальдегида позволило получить продукт 1,3-дизамещения (71%). Однако двойное увеличение количеств пищерицина и формальдегида привело к необычному 3,5-дизамещению (65%).

2. Галогенирование

В литературе представлено несколько методов синтеза N-моно- и N,N'-дигалогенированных (за исключением фторированных) гидантоинов.

Хлорирование гидантоинов проводят различными хлорирующими агентами: гипохлоритом натрия, гипохлорной кислотой, метиловым эфиром N,N'-дихлоркарбамовой кислоты, газообразным хлором, пропускаемым в раствор гидантоина [2]. Последний реагент был применен в синтезе 1-хлор- и 1,3-дихлор-5,5-диметилгидантоинов [92].

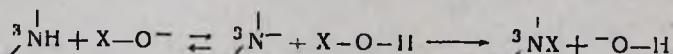
Бромирование чаще всего осуществляют обработкой бромом щелочного раствора гидантоина. Так были получены N-бромированные 5-алкил-, 5,5-диалкил-, 1,5,5- и 3,5,5-триалкилгидантоины [18, 93—95].

В работе [96] описано иодирование 5,5-диалкилгидантоинов. При этом 3-моноиодпроизводные синтезированы с высокими выходами обработкой иодом серебряных солей гидантоинов, а одновременное введение иода в положения 1 и 3 было достигнуто реакцией с монохлоридом иода.

Результаты исследования галогенирования гидантоинового кольца приведены в статье [97]. С целью выявления наиболее реакционноспособного положения гидантоинового кольца в реакциях галогенирования авторами было проведено сравнительное изучение поведения 1,5,5- и 3,5,5- trimетилгидантоинов при обработке их различными галогенирующими агентами. В экспериментах, в которых галоген реагировал с эквимолярными количествами щелочи и водного раствора смеси гидантоинов (конкурентные реакции), отмечено весьма существенное реакционное преимущество положения 3 кольца.

Использование гипохлорной кислоты привело к образованию только 3-хлорпроизводного с количественным выходом. Напротив, при применении гипогалогенидов натрия среди продуктов конкурентных реакций преобладают 1-галогенопроизводные.

Иные результаты получены в опытах с индивидуальными 1,5,5- и 3,5,5- trimетилгидантоинами. Так, реакции с гипобромитом натрия приводят к бромированию обоих гидантоинов (с выходами 53 и 43%, соответственно). Однако в случае гипохлорита натрия удается получить лишь 3-хлор-1,5,5-trиметилгидантоин (55%); 3,5,5-trиметилгидантоин в реакцию не вступает. Авторы предлагают следующий механизм N(3)-галогенирования 1,5,5-trиметилгидантоина гипохлоритом натрия:



Различие в реакциях с гипобромитом и гипохлоритом натрия было объяснено разницей в константах диссоциации соответствующих кислот ($\text{HOCl}=6,5 \cdot 10^{-8}$; $\text{HOBr}=2 \cdot 10^{-11}$).

Моногалогенирование N-незамещенных гидантоинов во всех случаях приводит к 1-галогенопроизводным. По мнению авторов [97], в ходе реакции осуществляется перенос атома галогена от N(3) первоначально образующегося 1,3-дигалогенгидантоина к N(1) исходного гидантоина. Данная реакция предложена в качестве лучшего метода получения 1-хлор (бром, иод) гидантоинов.

Получены 3-хлор (бром, иод) производные гидантоина, 5-фенилгидантоина, 5,5-диалкил (дифенил) гидантоинов и циклопентанспиро-5-гидантоина [98].

3. Аминирование

1- и 3-Аминогидантоины синтезируют, как правило, с целью последующего их перевода в азометины путем конденсации с альдегидами [99—107]. Введение аминогруппы (или арилиденаминогруппы) осуществляют преимущественно до стадии образования гидантоинового кольца (см. [1]). Альтернативный способ получения 3-аминогидантоинов, предложенный в 1964 г., заключается в кипячении гидантоинов с гидратом гидразина [108]. Так были синтезированы 3-аминопроизводные 5-этил-5-фенил-, 5,5-дифенил-, 5,5-диалкилгидантоинов [108], циклоалканспиро-5-гидантоинов [109] и некоторых 5,5-R,R¹-гидантоинов (R,R¹=H, алкил, арил, 5- и 6-членные O,N,S-содержащие гетероциклы) [110]. 1-Аминогидантоины этим путем не получаются.

4. Сульфенилирование

Описанное в литературе N-сульфенилирование гидантоинов проведено с использованием галогеналкилсульфенилхлоридов. Синтезированы, например, 3-хлорометилтиопроизводные 1-метил-, 1-фенил- и 1-бензилгидантоинов [111], 5-моно-, 5,5-дизамещенных гидантоинов и 5,5-дизамещенных 1-ацилгидантоинов [112]. Осуществлено 1,3-дизамещение гидантоина, 5,5-диалкилгидантоинов и циклоалканспиро-5-гидантоинов трихлорометилтио- и фтордихлорометилтиогруппами [113]. Некоторые 1-SX-производные гидантоинов (где X-галогенметил [114], галогенэтил [115]) получены сульфенилированием 3-замещенных предшественников.

5. Ацилирование, сульфонилирование

Ацилирование гидантоинового кольца наиболее легко протекает по положению 1; дальнейшая обработка ацилирующим агентом приводит к образованию 1,3-диацильного производного [2]. В работах, вошедших в обзор [2], ацетилирование гидантоинов проводили уксусным ангидридом. Позже при получении ацильных производных 5,5-дифенилгидантоина были применены ангидриды уксусной, пропионовой [116], масляной и изовалериановой [117] кислот. Запатентовано более 30 N(1)-ацилированных производных, полученных из 3-(3',5'-дигалогенофенил)гидантоина и ангидридов ароматических и гетероциклических

кислот [118]. Аналогично из 1,5,5- trimетилгидантоина синтезированы 3-ацетил-, 3-бензоил- и 3-*n*-тозил-1,5,5- trimетилгидантоины [119].

В дальнейшем было показано, что ацилирование осуществляется гораздо быстрее при использовании хлорангидридов кислот (уксусной, масляной, бензойной) в пиридине [112]. Кипячением 1-замещенных гидантоинов с хлорангидридом хлоруксусной кислоты в толуоле получены их 3-хлорацетильные производные [120]. В работе [8] сообщено об ацилировании положения 1 циклоалканспиро-5-гидантоинов с помощью как уксусного ангидрида, так и хлористого ацетила в пиридине. Интересно, однако, отметить, что в результате кипячения в уксусном ангидриде 3-гидроксиметилциклоалканспиро-5-гидантоина была проацетилирована лишь гидроксильная группа.

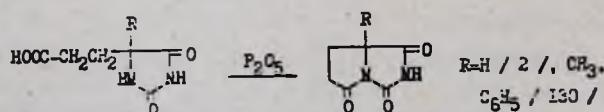
Авторы патента [121] провели моно- и диацетилирование 5-бензилиденгидантоинов ангидридом и хлорангидридом уксусной кислоты, ангидридом пропионовой кислоты и хлорангидридами высших жирных кислот.

Для синтеза 3-алкоксикарбонильных [16, 122—124] и 3-алкоксиэтилкарбонильных [124, 125] производных 5,5-дизамещенных гидантоинов были использованы хлоругольные эфиры и хлорангидриды алкоксипропионовых кислот, соответственно. Хлорангидриды гетероциклических кислот применены в патенте [126].

Карбамоилирование гидантоинов показано на примере реакции 3-(3,5-дихлорфенил)гидантоина с фосгеном, продукт которой—3-замещенный 1-хлоркарбонилгидантоин—был далее превращен в 1-карбамоильные производные обработкой различными аминами [127].

Взаимодействие 5,5-дизамещенных гидантоинов с эквимольным количеством хлорангидридов арил- и алкилсульфокислот приводит к образованию 3-сульфонилированных продуктов [128]. Интересно отметить перегруппировку 5,5-дизамещенных 3-сульфонилгидантоинов в соответствующие 1-сульфонилпроизводные, осуществляющую кипячением в бензole в присутствии гидрида натрия [129].

Известно и внутримолекулярное ацилирование амидной NH-группы гидантоинового кольца с образованием бициклогидантоинов, осуществленное дегидратированием гидантоин-5-пропионовых кислот:



II. Реакции СН₂-группы

1. Получение азометинов

Хорошо известно, что альдегиды (в основном ароматические) и некоторые другие карбонильные соединения проявляют высокую реакционную способность по отношению к активированным метиленовым группам. В обзоре [2] перечислены карбонильные соединения, введен-

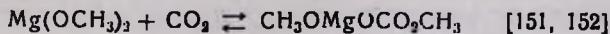
ные в реакцию с гидантоинами, содержащими свободную метиленовую группу в положении 5 кольца. Впоследствии список как одних, так и других расширился [50, 131—145].

Сообщалось, что вместо карбонильных соединений для С(5)-замещения гидантоинового кольца могут быть использованы диацетаты альдегидов, фенилгидразоны, замещенные формамидины $RNHCH=NR'$ и некоторые другие соединения [2]. Из арилиденгидантоинов были количественно получены 5-арилidenгидантоины [146]. Один из этих продуктов конденсации образуется при взаимодействии гидантоина с 4-[N,N-бис-(β -гидроксизтиламино)]бензальдегидом и его *n*-диметиламинофенилиминным аналогом [144]. В работе [145] описана конденсация гидантоина с группой тризамещенных бензальдегидов (заместители—иод, гидроксил, алcoxисил). Реакции с участием альдегидов, не содержащих незащищенный гидроксил, проводили в присутствии ацетата натрия (или калия); для «фенольных» альдегидов вместо щелочных ацетатов использовали пиперидин, этианоламин. Предложен синтез 5-бензилиденгидантоина в растворе карбоната натрия и аминокислот [147, 148].

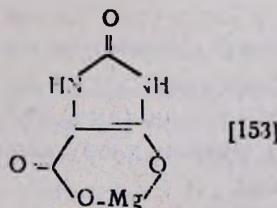
Озонолиз 5-арилidenгидантоинов приводит к (не)замещенной параминовой кислоте и ароматическим кислотам [132, 137, 138], а их восстановление до 5-арилгидантоинов с последующим гидролизом используют для получения β -замещенных аланинов [140, 144, 149]. Восстановление проводят с помощью Pd/C [149, 150], никеля Ренея [131], иодистым водородом в уксусной кислоте [131]. Одновременное восстановление двойной связи при С(5) и гидролиз восстановленного производного гидантоина обработкой 16% раствором сульфида аммония осуществлено в работе [140] с целью синтеза α -амино- β -(хинолин-3)-пропионовой кислоты.

2. Карбоксилирование и алкилирование

Карбоксилирование гидантоинов проводят с помощью так называемого магнийметилкарбоната (ММК)—раствора, полученного насыщением метоксида магния двуокисью углерода.



Выявлено, что взаимодействие гидантоинов с ММК в определенных условиях приводит к образованию соединений хелатной структуры.

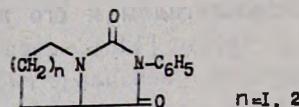


Подтверждением такого строения было отсутствие взаимодействия с ММК 5-метил- и 5,5-диметилгидантоинов.

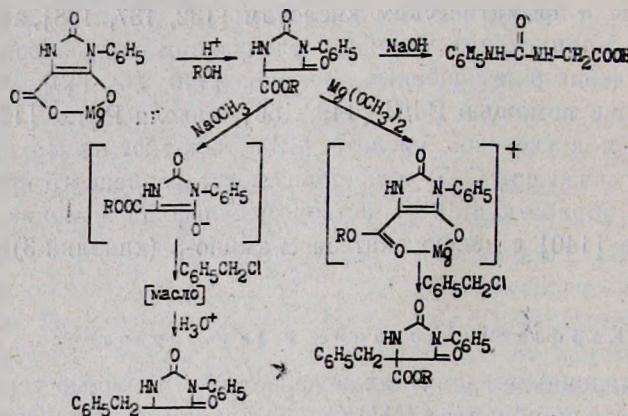
В свободном виде, однако, выделить 5-карбоксигидантоины не удалось из-за легкости их декарбоксилирования. Обработка магниевых хелатов 5-карбоксилированных гидантоина и 3-бензилгидантоина хло-

ристым бензилом привела к образованию 3,5-дibenзилгидантонна с высокими выходами. Алкилированием указанных хелатов 3-замещенных гидантоннов синтезирована большая группа соединений [154].

Интересны случаи одновременного алкилирования положений 1 и 5 [154]. Так, избыток иодистого метила в реакции с магниевым хелатом 5-карбокси-3-фенилгидантонна позволил получить 1,5-диметильное производное (выход 68%). «Двойное» алкилирование имело место и при использовании 1,3-дигидропропана и 1,4-дигидробутана.



Оказалось возможным перевести магниевый хелат в 5-алкоксикарбонильное производное, поведение которого (в виде магниевой и натриевой солей) при последующем бензилировании представлено на схеме.

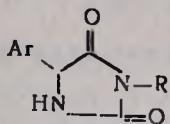


Изучено взаимодействие магниевых хелатов 5-карбоксигидантоинов с ароматическими и алифатическими альдегидами, ангидридами и хлорангидридами кислот [154]. Реакции с альдегидами приводят к образованию 5-алкил(арил)гидроксиметилгидантоинов, дегидратированием которых получены их 5-алкил(арил)иденовые аналоги. Следует подчеркнуть высокий выход продуктов конденсации с алифатическими альдегидами. Взаимодействием магниевого хелата 5-карбокси-3-фенилгидантоина с хлористым бензоилом и ангидридом бензойной кислоты получен 5-бензоил-3-фенилгидантоин (выход 53 и 86 %, соответственно), а его реакцией с этиловым эфиром хлоругольной кислоты—1,5-диэтоксикарбонил-3-фенилгидантоин.

В дальнейшем в синтезе замещенных гидантонинов, кроме ММК, были также использованы его кальциевый и цинковый аналоги [155].

Мостович и сотр. [59] предприняли попытку асимметрического бензилирования положения 5-хирального 3-[(R) - α -фенилэтил]гидантоина в виде хелата с ММК, однако при этом была получена смесь диастереоизомеров 5-замещенного продукта.

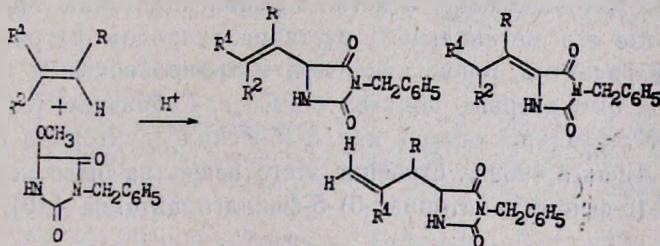
Введение арильного заместителя в положение 5 гидантоинового кольца можно провести и иным путем. В работах [156, 157] описано алcoxилирование незамещенного гидантоина и его 3-бензильного и 3-*n*-хлорфенильного производных, осуществленное бромированием в ледяной уксусной кислоте при 85—95° с последующей обработкой реакционной смеси спиртом (метанол, *n*-бутанол). Синтезированные таким образом производные вводили в реакцию с рядом ароматических соединений, в результате чего были получены следующие 5-арилгидантоины:



$\text{R}=\text{H}$, $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4$, C_{10}H_7 (нафтил), C_{14}H_9 (фенантренил), $(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{R}=n\text{-C}_1\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{Ar}=\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, C_6H_5

Выявлены условия проведения реакции, обеспечивающие высокий выход продуктов. Отмечено, что 5-метоксигидантоины проявили большую реакционную способность при алкилировании, чем 5-бутоксигидантоины.

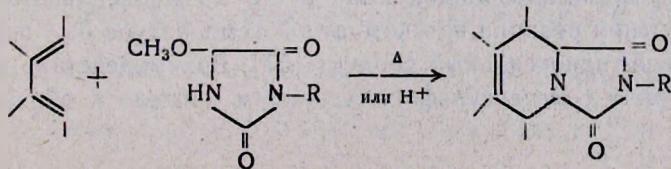
На основе 5-алcoxигидантоинов оказался возможным и синтез 5-алкилгидантоинов—амидоалкилированием олефинов [157, 158]. Используя, например, 3-бензил-5-метоксигидантоин, можно получить один из изображенных ниже изомеров или их смесь.



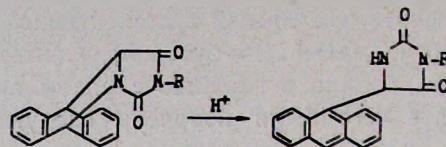
Были применены различные моно-, ди-, три- и тетразамещенные этилены, не все из которых вступали в реакцию, в частности, трифенилэтилен и тетрафенилэтилен не алкилируют гидантоин, а использование в качестве олефина бутилвинилового эфира неожиданно приводит к образованию 1-метилбутоксиметил-3-бензил-5-метоксигидантоина [158].

3. Взаимодействие гидантоинов с сопряженными диенами

Опубликованы результаты исследования взаимодействия 5-метоксигидантоинов с сопряженными диенами [159, 160]. Реакции проводят как при обычной температуре в присутствии кислого катализатора, так и при нагревании. В большинстве случаев получаются аддукты типа Дильса-Альдера.



Замечено, однако, что реакции, катализируемые кислотой, в ряде случаев приводят к продуктам амидоалкилирования диенов. На примере антрацена показано, что аддукты типа Дильса-Альдера в кислой среде легко изомеризуются в продукты амидоалкилирования.



4. Окисление гидантоинов

Окисление 5-фенилгидантоина бромом в уксусной кислоте приводит к образованию 5-бром-5-фенилгидантоина, а также побочных продуктов реакции—5-гидрокси-5-фенилгидантоина и дифенилгидантила [161]. Последний, представляющий собой димерный продукт окисления, являлся главным продуктом при окислении 5-фенилгидантоина бихроматом калия в уксусной кислоте, перманганатом калия в серной кислоте, а также перекисью водорода в растворе бикарбоната натрия [161]. Дифенилгидантил образуется и при обработке 5-фенилгидантоина гипобромитом калия, концентрированной соляной кислотой, хлорокисью фосфора [162] и алкоголятом натрия в спирте [163].

Описано получение диметилдифенилгидантила выдерживанием 3-метил-5-фенилгидантоина в водном или метанольном растворе едкого кали [164]. Автоокисление 3-метил-5-фенилгидантоина происходит и при обработке его метанольного раствора гидридом натрия [10].

Дифенилгидантил, равно как и его метилированный и этилированный аналоги, был впервые получен в 1906 г. Габриэлем (см. [2]), определившим структуру димера как 5-(5-фенилгидантоинил-1)-5-фенилгидантоин. Лишь в 1969 г. строение этого вещества было пересмотрено в пользу 5-(5-фенилгидантоинил-5)-5-фенилгидантоина [10].

III. Восстановление карбонильных групп

Восстановление $C=O$ -групп встречается в химии гидантоинов относительно редко. В 1950 г. было описано восстановление 3-метил-5-фенилгидантоина до 1-метил-4-фенилимиазолидина, осуществленное избытком $LiAlH_4$ [165]. Однако в идентичных условиях различные 5,5-дизамещенные гидантоины были восстановлены лишь до 4,4-дизамещенных имидазолидин-2-онов [166]. Впоследствии было показано, что обработка алюмогидридом лития 3-(β -гидроксиэтил)-5,5-дифенилгидантоина не привела даже к полному восстановлению $C(4)=O$ -группы: использованием большого избытка восстановителя в течение длительного времени реакции удалось получить лишь смесь 1-(β -гидроксиэтил)-4,4-дифенилимиазолидин-2-она и его 5-гидроксильного аналога, а при проведении реакции при комнатной температуре был получен исключительно 5-гидроксильный продукт [57]. Взаимодействие же исходного гидантоина с метансульфонилхлоридом привело к образованию с

хорошим выходом мезилового эфира 1-(β -гидроксиэтил)-4,4-дифенили-
мидазолидин-2-она.

В работах [47, 48] осуществлено восстановление С(4)=O-группы
3-[β -арил(гетерил)этил]-5,5-диметилгидантоинов до С(4)-OH-группы
с помощью диизобутилалюминогидрида:

Изучение физико-химических свойств гидантоинов подробно отра-
жено в работе [167].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аветисян С. А., Азарян Л. В., Кочаров С. Л.—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 3, с. 151.
2. Ware E.—Chem. Rev., 1950, v. 46, № 3, p. 403.
3. Yung D. K., Forrest T. P., Gilroy M. L., Vohra M. M.—J. Pharm. Sci., 1973, v. 62, № 2, p. 1761.
4. Orazi O. O., Corral R. A., Schuttenberg H.—J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1974, № 2, p. 219.
5. Carrington H. C., Waring W. S.—J. Chem. Soc., 1950, p. 354.
6. Murahashi S., Yukii H., Kosai K., Dozora F.—Bull. Chem. Soc. Japan., 1966, v. 39, № 7, p. 1559.
7. Пат. 700655:6 (1970). Япония/Shigemi K., Salto S.—C. A., 1970, v. 72, 132731k.
8. Oldfield W., Cashin C. H.—J. Med. Chem., 1965, v. 8, № 2, p. 239.
9. Пат. M1067 (1962). Франция/Pons A., Robba M., Laurent P.—C. A., 1963, v. 58, P13961c.
10. Dudley K. H., Blus D. L.—J. Org. Chem., 1969, v. 34, № 4, p. 1133.
11. Robba M., Moreau R.—Bull. soc. chim. France, 1961, № 11, p. 2161.
12. Dudley K. H., Elus D. L., Butler T. C.—J. Pharmacol. and Exp. Therap., 1970, v. 175, № 1, p. 27.
13. Пат. 5850228 (1982). Япония/Mitsubishi Electric Corp. Jpn. Tokkyo Koho — C. A., 1984, v. 100, 157131z.
14. Пат. 1343167 (1963). Франция/Spencer C. F.—C. A., 1964, v. 60, 10691c.
15. Пат. 1935787 (1970). ФРГ/Samour C. M., Vida J. A.—C. A., 1970, v. 72, 132771y.
16. Kerdawy M. M., Tantawy A. S., Abou Ouf A. A.—Egypt. J. Chem., 1974, v. 17, № 6, p. 845; РЖХ, 1977, 21:Ж281.
17. Пат. 52137 (1970). Румыния/Herman M., Rotaru D.—C. A., 1971, v. 74, 100053r.
18. Orazi O. O., Corral R. A., Bonafede J. D.—Anal. asoc. quím. Argentina, 1957, v. 45, № 3, p. 139.
19. Testa E., Ettorre R.—Archiv der Pharmazie, 1957, Bd. 290/62, H. 11, S. 532.
20. Пат. 4230703 (1980). США/Jamieson W. B., Ross W. J., Simmonds R. G., Verge J. P.—C. A., 1981, v. 94, 103378z.
21. Stmet L., Reitsner D. B., Ludwig B. J., Dürsch F., Berger F. M.—J. Med. Chem., 1970, v. 13, № 6, p. 1067.
22. Пат. 7203113 (1972). Япония/Shirai H., Yashiro Y., Miwa K.—C. A., 1972, v. 76, 140807n.
23. Пат. 2361493 (1974). ФРГ/Porret D., Habermeyer J.—C. A., 1974, v. 81, 91529z.
24. Danielsson B., Johansson S., Paalzow L.—Acta Pharm. Suecica, 1965, v. 2, № 2, p. 155.
25. Okada K., Kelley J. A., Driscoll J. S.—J. Heterocycl. Chem., 1977, v. 14, № 3, p. 511.
26. Sato M.—Nippon Kagaku Zasshi, 1962, v. 85, p. 32; C. A., 1963, v. 59, 3908b.
27. Пат. 19985—19991 (1965). Япония/Mitsubishi Chem. Ind.—C. A., 1964, v. 60, 2946b-g.
28. Samour C. M., Reinhard J. F., Vida J. A.—J. Med. Chem., 1971, v. 14, № 3, p. 187.
29. Banci F., Tubaro E., Ferapetti M.—J. Med. Chem., 1964, v. 7, № 4, p. 564.

30. *Winstead M. B., Hamel C. R.* — *J. Med. Chem.*, 1965, v. 8, № 1, p. 120.
31. *Bojarska A. B.* — *Roczn. chem.*, 1976, v. 50, № 2, p. 235.
32. Пат. 31996 (1981). *Европа/Berger A.* — С. А., 1981, v. 95, 187412н.
33. *Juliani H. R., Orio O. A., Bonafede J. D.* — *Anal. asoc. quím. Argentina*, 1961, v. 53, № 1, p. 29; С. А., 1967, v. 66, 37835q.
34. *Cichon Z., Zejc A.* — *Pol. J. Pharmacol. Pharm.*, 1973, v. 25, p. 263.
35. Пат. 1386691 (1965). *Франция/Rogers A. O.* — С. А., 1965, v. 63, 10086h.
36. *Natarajan P. N.* — *Acta Pharm. Suecica*, 1971, v. 8, № 5, p. 537.
37. Пат. 1192026 (1970). *ФРГ/Woellner J., Heinemann K. H.* — С. А., 1970, v. 73, 109783г.
38. Пат. 2003016 (1970). *ФРГ/Habermeier J., Batzer H., Porret D.* — С. А., 1970, v. 73, 88639f.
39. Пат. 2342372 (1974). *ФРГ/Habermeier J., Batzer H.* — С. А., 1974, v. 81, 64268y.
40. Пат. 2064956 (1971). *ФРГ/Habermeier J., Batzer H., Porret D.* — С. А., 1972, v. 76, 3277e.
41. Пат. 521970 (1972). *Швейцария/Batzer H., Habermeier J., Porret D.* — С. А., 1972, v. 77, 101652j.
42. Пат. 516242 (1974). *Швейцария/Habermeier J., Batzer H., Porret D.* — С. А., 1974, v. 80, 120940e.
43. Пат. 846601 (1960). *Великобритания/Jones Wm. O.* — С. А., 1961, v. 55, P10171fg.
44. *Sato M.* — *Nippon Kagaku Zasshi*, 1962, v. 83, p. 318; С. А., 1963, v. 59, 3907ef.
45. *Sato M.* — *Nippon Kagaku Zasshi*, 1962, v. 83, p. 620; С. А., 1963, v. 59, 601d.
46. *Shaffer J. W., Steinberg E., Krimsky V., Winstead M. B.* — *J. Med. Chem.*, 1968, v. 11, № 3, p. 462.
47. *Kano S., Yuasa Y.* — *Heterocycles*, 1983, v. 20, № 5, p. 857.
48. *Kano S., Yuasa Y., Yokomatsu T., Shibusawa S.* — *Heterocycles*, 1983, v. 20, № 12, p. 2411.
49. *Orazi O. O., Corral R. A.* — *Tetrah.*, 1961, v. 15, № 1—4, p. 93.
50. *Bille's G.* — *Monatsh. Chem.*, 1961, Bd. 92, H. 2, S. 352.
51. *MacGee J.* — *Anal. Chem.*, 1970, v. 42, № 3, p. 421.
52. *Hammer R. H., Wilder B. J., Streiff R. R., Mayersdorf A.* — *J. Pharm. Sci.*, 1971, v. 60, № 2, p. 327.
53. *Hulshoff A., Renema J., Roseboom H., Loriaux B., Rook B.* — *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 1983, v. 1, № 2, p. 169; С. А., 1984, v. 100, 74056c.
54. *Vida J. A.* — *Tetrah. Lett.*, 1972, v. 37, № 16, p. 3921.
55. *Orazi O. O., Corral R. A.* — *Experientia*, 1965, v. 21, № 9, p. 508.
56. *Smissman E. E., Chien P. L., Robinson R. A.* — *J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, № 11, p. 3818.
57. *Marquez V. E., Tuanmoh L.-M., Wood H. B., Jr., Driscoll J. S.* — *J. Org. Chem.*, 1972, v. 37, № 16, p. 2558.
58. *Okada K., Kelley J. A., Driscoll J. S.* — *J. Heterocycl. Chem.*, 1977, v. 14, № 3, p. 511.
59. *Mostowicz D., Abramski W., Belzecki C.* — *Pol. J. Chem.*, 1981, v. 55, № 6, p. 1387.
60. Пат. 2762708 (1956). *США/E. Scudder Mackay* — С. А., 1957, v. 51, 1757c.
61. Пат. 72413 (1980). *Румыния/Clurdaru G., Chira R. I. S., Denes V.* — С. А., 1982, v. 96, 199694q.
62. Пат. 4454133 (1984). *США/Berke Ph., Rosen W. E.* — С. А., 1984, v. 101, 130692s.
63. Пат. 60132963 (1985). *Япония/Takeuchi E., Ishimatsu K.* — С. А., 1986, v. 104, 109629d.
64. Пат. 107464 (1984). *Европа/Bayer A. C., Bowler D. J., Robbins J. D.* — С. А., 1984, v. 101, 111403g.
65. Пат. 3231572 (1983). *ФРГ/Pacific Chemical Industrial Co., Ltd.* — С. А., 1983, v. 98, P215592d.
66. Пат. 346248 (1969). *Испания/Bofill A., Jose A., Espinos T., Jose M.* — С. А., 1970, v. 72, 216905.

67. Пат. 2142595 (1973). Франция/Société Nouvelle d'Exploitation des Laboratoires Aron. — С. А., 1973, в. 79, 53371.
68. Varia S. A., Schuller S., Sloan K. B., Stella V. J. — J. Pharm. Sci., 1984, в. 73, № 8, р. 1068.
69. Пат. 3494932 (1970). США/Brabander H. J. — С. А., 1970, в. 72, 90458u.
70. Азарян Л. В., Аветисян С. А., Мнджоян О. Л., Джагацянян И. А., Акопян Н. Е. — Хим.-фарм. ж., 1984, т. 18, № 5, с. 568.
71. Пат. 3994904 (1976). США/Havera H. J., Strycker W. G. — РЖХ, 1977, 150100П.
72. Пат. 4006232 (1977). США/Hayao S., Havera H. J., Strycker W. G. — РЖХ, 1977, 190121П.
73. Spencer C. F., Michels J. G., Wright G. C., Yu C.-N. — J. Med. Chem., 1973, в. 16, № 8, р. 953.
74. Zejc A., Pawlowski M. — Pol. J. Pharmacol. Pharm., 1980, в. 32, № 2, р. 173.
75. Shaffer J. W., Sheasley R., Winstead M. B. — J. Med. Chem., 1967, в. 10, № 4, р. 739.
76. Hellmann H., Opitz G. — Angew. Chem., 1956, Bd. 68, H. 8, S. 265.
77. Zinner H., Spangenberg B. — Chem. Ber., 1958, Bd. 91, H. 7, S. 1432.
78. Bombardieri C. C., Taurins A. — Can. J. Chem., 1955, в. 33, № 5, р. 923.
79. Coker J. N., Fields M. — J. Org. Chem., 1962, в. 27, № 6, р. 2226.
80. Winstead M. B., Barr D. E., Hamel C. R., Renn D. J., Parker H. J., Neumann R. M. — J. Med. Chem., 1965, в. 8, № 1, р. 117.
81. Winstead M. B. — J. Med. Chem., 1966, в. 9, № 2, р. 265.
82. Пат. 50615 (1966). ГДР/Klossa J., Starke H. — С. А., 1967, в. 66, P65501w.
83. Zejc A., Eckstein M. — Dissert. Pharm. Pharmacol., 1965, в. 17, № 4, р. 483.
84. Zejc A. — Dissert. Pharm. Pharmacol., 1966, в. 18, № 3, р. 261.
85. Zejc A. — Dissert. Pharm. Pharmacol., 1967, в. 19, № 2, р. 173.
86. Zejc A., Gross Z. — Dissert. Pharm. Pharmacol., 1968, в. 20, № 1, р. 53.
87. Lucka-Sobstel B., Zejc A. — Dissert. Pharm. Pharmacol., 1970, в. 22, № 1, р. 13.
88. Zejc A. — Dissert. Pharm. Pharmacol., 1968, в. 20, № 5, р. 507.
89. Werner W. — Arch. Pharm., 1966, Bd. 299, H. 6, S. 513.
90. Zejc A. — Dissert. Pharm. Pharmacol., 1968, в. 20, № 5, р. 525.
91. Kwon S. K. — Yakkak Hoe Chi, 1982, в. 26, № 2, р. 111; С. А., 1982, в. 97, 162890v.
92. Orazi O. O., Salellas J. F., Fondovilla M. E., Corral R. A., Mercere N. M. I., Rakunas de Alvarez E. C. — Anales asoc. quím. Argentina, 1952, в. 40, р. 61; С. А., 1953, в. 47, 3244a.
93. Orazi O. O., Mesert J. — Anales asoc. quím. Argentina, 1949, в. 37, р. 192; С. А., 1950, в. 44, 4423h.
94. Orazi O. O., Fondovilla M. E., Corral R. A. — Anales asoc. quím. Argentina, 1952, в. 40, р. 109; С. А., 1953, в. 47, 92741; С. А., 1954, в. 48, 3915a.
95. Corral R. A., Orazi O. O., Bonafede J. D. — Anales asoc. quím. Argentina, 1957, в. 45, р. 151; С. А., 1959, в. 53, 342a.
96. Corral R. A., Orazi O. O. — Anales asoc. quím. Argentina, 1956, в. 44, Р. 11; С. А., 1957, в. 51, 2751h.
97. Corral R. A., Orazi O. O. — J. Org. Chem., 1963, в. 28, № 4, р. 1100.
98. Cook C. H., Jew S. S., Chung Y. S. — Arch. Pharmacol. Res., 1982, в. 5, № 2, р. 103; С. А., 1983, в. 98, 160642n.
99. Пат. 2610181 (1952). США/Hayes K. — С. А., 1953, в. 47, P6981c.
100. Schlägl K., Derkosh J., Wawersich E. — Monatsh. Chem., 1954, Bd. 85, S. 607; С. А., 1955, в. 49, 9511d.
101. Uota H., Takai A., Tantzaki T., Yokoi T. — J. Pharm. Soc. Japan, 1954, в. 74, р. 697; С. А., 1955, в. 49, 8159d.
102. Uota H., Takai A., Yokoi T. — J. Pharm. Soc. Japan, 1955, в. 75, р. 117; С. А., 1956, в. 50, 1782i.
103. Swirska A. — Roczn. chem., 1977, в. 51, № 4, р. 1335.
104. Пат. 9589 (1962). Япония/Ueda T., Hirano T., Kawabe Y., Suzui T. — С. А., 1963, в. 9, P10065e.

105. *Snyder H. R., Davis C. S. Jr., Bickerton R. K.* — *J. Med. Chem.*, 1967, v. 10, № 5, p. 807.
106. Пат. 2342466 (1974). *ФРГ/Schwan T. J., White R. L.* — С. А., 1974, v. 80, 133410з.
107. *Ellis K. O., White R. L. Jr., Wright G. C., Wessels F. L.* — *J. Pharm. Sci.*, 1980, v. 69, № 3, p. 327.
108. *Davidson J. S.* — *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 4646.
109. *Wildonger R. A., Winstead M. B.* — *J. Med. Chem.*, 1967, v. 10, № 5, p. 981.
110. Пат. 123138 (1984). *ПНР/—Lange J., Kanabus-Kaminska J. M., Lapszewicz J., Rupniak S., Walczyna K.* — С. А., 1984, v. 101, 191910h.
111. Пат. 2157955 (1973). *ФРГ/Shinoda K., Shida T., Yamazaki S., Satake K.* — С. А., 1973, v. 79, 42546u.
112. *Lampson G. P., Singher H. O.* — *J. Org. Chem.*, 1956, v. 21, № 6, p. 684.
113. Пат. 1119605 (1982). *Канада/Rentzea C., Pommer E. H., Mappes C. J., Zeeh B.* — С. А., 1982, v. 97, 38937b.
114. Пат. 3305203 (1984). *ФРГ/Kuehle E., Paulits W., Genth H., Reinecke P., Rosslenbroich H. J.* — С. А., 1984, v. 101, 211146u.
115. Пат. 2127820 (1984). *Великобритания/Riebli P., Hubele A.* — С. А., 1984, v. 101, 230518h.
116. *Murgulna J. M. G., Besa J. M. A.* — *Farm. nueva (Madrid)*, 1950, v. 15, p. 169; С. А., 1951, v. 45, 3559a.
117. *Murgulna J. M. G., Besa J. M. A.* — *Farm. nueva (Madrid)*, 1951, v. 16, p. 255; С. А., 1952, v. 46, 6596c.
118. Пат. 8022635 (1980). *Япония/Takayama C., Yamamoto Sh., Hisada Y., Asao Sh., Nakayama Y.* — С. А., 1980, v. 93, P114519b.
119. *Orazi O. O., Corral R. A.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, № 8, p. 2162.
120. Пат. 3776921 (1973). *США/Singhal G. H., Lesser J. H.* — С. А., 1974, v. 80, 82981j.
121. Пат. 2329745 (1974). *ФРГ/Bharucha K. R., Pavlanis V., Ajduškovic D., Shrenk H. M.* — С. А., 1974, v. 80, 95948d.
122. Пат. 3161652 (1962). *США/Takamatsu H., Umemoto S., Fujimoto K., Nakamura K.* — С. А., 1965, v. 62, P7768e.
123. Пат. 7111655 (1971). *Япония/Umemoto S.* — С. А., 1971, v. 75, 20402j.
124. Пат. 1963925 (1974). *ФРГ/Schaefer H.* — С. А., 1974, v. 81, 120628e.
125. Пат. 1966802 (1974). *ФРГ/Schaefer H.* — С. А., 1974, v. 81, 13513s.
126. Пат. 8132314 (1981). *Япония/Sumitomo Chemical Co. Ltd.* — С. А., 1982, v. 96, 35245t.
127. Пат. 41465 (1981). *Европа/Molin M.* — С. А., 1982, v. 96, 122802r.
128. Пат. 7024777 (1970). *Япония/Nakamura T., Nakamura K.* — С. А., 1971, v. 74, 76419s.
129. Пат. 6815186 (1968). *Япония/Umemoto S., Nakamura T., Nakamura K.* — С. А., 1969, v. 70, 68363w.
130. *Winstead M. B., Scholer F. R. Jr., Wildrick K. H.* — *J. Med. Chem.*, 1966, v. 9, № 1, p. 142.
131. *Ward H. P.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, v. 74, № 16, p. 4212.
132. *Musial L., Korohoda M. J.* — *Roczn. chem.*, 1962, v. 36, № 11, p. 167.
133. *Musial L., Staniec J.* — *Roczn. chem.*, 1963, v. 37, № 6, p. 621.
134. *Musial L., Korohoda M. J.* — *Roczn. chem.*, 1964, v. 38, № 7/8, p. 1243.
135. *Musial L., Sitko R.* — *Roczn. chem.*, 1964, v. 38, № 9, p. 1373.
136. *Musial L., Stommel M., Fessel J.* — *Roczn. chem.*, 1964, v. 38, № 9, p. 1381.
137. *Musial L., Bojarska A. B.* — *Roczn. chem.*, 1965, v. 39, № 7/8, p. 1029.
138. *Musial L., Bojarska A. B.* — *Roczn. chem.*, 1967, v. 41, № 4, p. 825.
139. *Asthan B. P., Ittyerah P. J.* — *J. Indian Chem. Soc.*, 1969, v. 46, № 2, p. 137.
140. *Jacoby U., Zymalkowski F.* — *Arch. Pharm.*, 1971, v. 304, № 4, p. 271.
141. *Thielmann H.* — *Sci. Pharm.*, 1971, v. 39, № 1, p. 8; С. А., 1971, v. 75, 5638x.
142. *Thielmann H.* — *Math.-Naturwiss. Reihe*, 1971, v. 21, № 2, p. 89; С. А., 1972, v. 76, 153669u.

143. Пат. 4.13770 (1977). США/Bharucha K. R., Ajdukovic D., Pavilanis V., Schrenk H. — РЖХ, 1977, 21063П.
144. Sen A. K., Mukhopadhyay S. — Indian J. Chem. Sect. B, 1983, v. 22B, № 9, p. 939; C. A., 1984, v. 1 0, 210368k.
145. Covello M., Abignente E., De Simone F. — Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Naples, 1968, v. 35, P. 156; C. A., 1971, v. 75, 5799a.
146. Пат. 3023349 (1982). ФРГ/Luessling T., Scherberich P. — C. A., 1982, v. 96, 104248k.
147. Пат. 60233063 (1986). Япония/Tanaka A., Nakayasu K. — C. A., 1986, v. 104, 132074u.
148. Пат. 6101669 (1986). Япония/Tanaka A., Nakayasu K. — C. A., 1986, v. 104, 163844t.
149. Пат. 2605282 (1952). США/Britton E. C., White H. C. — C. A., 1953, v. 47, P4371g.
150. Metha N. B., Diuguid C. A. R., Soroko F. E. — J. Med. Chem., 1981, v. 24, № 4, p. 465.
151. Stiles M. — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 81, № 10, p. 2598.
152. Finkbeiner H. L., Stiles M. — J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 5, p. 616.
153. Finkbeiner H. — J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 5, p. 961.
154. Finkbeiner H. — J. Org. Chem., 1965, v. 30, № 10, p. 3414.
155. Пат. 1389841 (1965). Франция/Finkbeiner H. L. — C. A., 1965, v. 62, 16258c.
156. Ben-Et G., Ben-Ishai D. — J. Chem. Soc., Sect. D, 1969, № 8, p. 376; C. A., 1969, v. 71, 22073u.
157. Ben-Ishai D., Ben-Et G., Warshawsky A. — J. Heterocycl. Chem., 1970, v. 7, № 6, p. 1289.
158. Ben-Ishai D., Ben-Et G. — J. Chem. Soc., Sect. D, 1969, № 23, p. 1399; C. A., 1970, v. 72, 43566t.
159. Goldstein E., Ben-Ishai D. — Tetrah. Lett., 1969, № 31, p. 2631.
160. Ben-Ishai D., Goldstein E. — Tetrah., 1971, v. 27, № 14, p. 3119.
161. Holmberg Gust.-Ad. — Acta Chem. Scand., 1950, v. 4, № 5, p. 821; C. A., 1951, v. 45, 2478b.
162. Klosa J. — Arch. Pharm., 1952, Bd. 285/57, H. 10, S. 449.
163. Klosa J. — Arch. Pharm., 1952, Bd. 285/57, H. 6, S. 274.
164. Kjaer A. — Acta Chem. Scand., 1950, v. 4, № 6, p. 892.
165. Wilk J., Close W. J. — J. Org. Chem., 1950, v. 15, № 5, p. 1020.
166. Marshall F. J. — J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 15, p. 3696.
167. Avendano L. C., Gonzalez T. G. — Adv. Heterocycl. Chem., 1985, v. 38, p. 177.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
ТРИГАЛОИДМЕТИЛКАРБИНОЛОВ

IV. РЕАКЦИЯ БЛОК-ПРИСОЕДИНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ 1,4-ДИНУКЛЕОФИЛОВ К ГЕМ-ДИХЛОРЭПОКСИДАМ, ГЕНЕРИРОВАННЫМ ИЗ АРИЛТРИХЛОРМЕТИЛКАРБИНОЛОВ

А. О. ГУКАСЯН, Л. Х. ГАЛСТЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

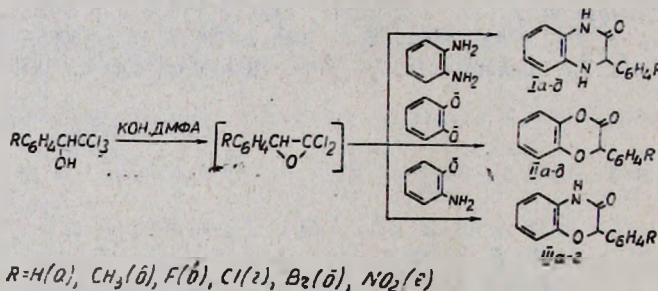
Поступило 13 II 1987

Показано, что арилтрихлорметилкарбинолы с 1,4-динуклеофилами ароматического ряда в присутствии KOH в среде ДМФА в результате реакции блок-присоединения образуют тетрагидро-2-оксо-3-арил-1,4Н-хиноксалины, 2-оксо-3-арил-1,4-бенздиоксаны и 2-арил-3-оксо-3,4-дигидро-2Н-1,4-бензоксазины, соответственно.

Табл. 1, библ. ссылок 3.

Ранее было показано, что арилтрихлорметилкарбинолы в основной среде с тиоамидаами кислот образуют 2,5-дизамещенные тиазолидиноны-4 [1].

В настоящей работе изучена реакция блок-присоединения некоторых 1,4-динуклеофилов ароматического ряда к гем-дихлорэпоксидам, генерированным из арилтрихлорметилкарбинолов. В качестве 1,4-динуклеофилов были использованы *o*-фенилендиамин, пирокатехол дианиона и анион *o*-аминофенола. В результате с 63—85% выходами были выделены тетрагидро-2-оксо-3-арил-1,4Н-хиноксалины Ia-d, 2-оксо-3-арил-1,4-бенздиоксаны IIa, IIb, IIc-e и 2-арил-3-оксо-3,4-дигидро-2Н-1,4-бензоксазины IIIa-e, IIId, соответственно:



Первоначальной нуклеофильной атаке подвергается стерически менее затрудненный *α*-углеродный атом промежуточного дихлорэпоксида, с дальнейшей внутримолекулярной циклизацией по второму электронодефицитному центру в 1,4-бензогетероциклические кетоны. Если в случае *o*-фенилендиамина и пирокатехол дианиона нуклеофильные центры одинаковы и не возникает вопроса о преобладающей атаке того или иного центра, то в случае *o*-аминофенолят-аниона в молекуле 1,4-динуклеофилов сосредоточены конкурентные нуклеофилы типа аниона и неподеленная электронная пара. Образование с высокими выходами

дами (70—85%) только 2-арил-3-оксо-3,4-дигидро-2Н-1,4-бензоксазинов указывает на первоначальную α -ориентацию анионного центра динуклеофила.

Образование продуктов блок-присоединения находится в хорошем соответствии с концепцией ЖМКО Пирсона, где нуклеофильности неподеленных электронных пар и арокси-анионов, содной, и $\delta+$ заряженные электрофильные центры эпоксиуглеродных атомов, с другой стороны—рассматриваются по мягкой шкале [2]. Структура синтезированных бензгетероциклических кетонов подтверждена методами ИК и ПМР.

В ряду синтезированных соединений 1,4-бензоксазиноны и 1,4-бенздиоксаноны проявляют умеренный антистафилококковый и противогрибковый эффекты.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Hitachi-Perkin-Elmer R 20B» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт ГМДС, растворители DMCO-d_6 , ацетон- d_6 , CDCl_3 . ТСХ выполнена на пластинах «Silufol UV-254», элюент—пропанол—вода—7:3, проявление—нингидрином или парами йода.

Исходные арилтрихлорметилкарбинолы синтезированы по [3] с 10-кратным избытком ароматического углеводорода.

Тетрагидро-2-оксо-3-*n*-хлорфенил-1,4Н-хиноксалин (Iг). К смеси 11,8 г (0,2 моля) KOH и 5,4 г (0,05 моля) *o*-фенилендиамина в 50 мл чистого ДМФА при 50° и перемешивании при капывают раствор 13 г (0,05 моля) *n*-хлорфенилтрихлорметилкарбинола в 50 мл чистого ДМФА. Нагревание и перемешивание продолжают еще 6 ч и реакционную смесь оставляют на 12 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют равный объем ледяной воды и титруют 1N раствором HCl до pH 7. Образовавшиеся хлопья отфильтровывают, промывают эфиром и перекристаллизовывают из ацетона. Получают 10 г соединения Iг. R_f 0,80. Т. пл. 288°. ПМР (DMCO-d_6), δ , м. д.: 6,3 с (1Н, CH), 7,4—7,7 ш. м. (8Н, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 8,2—8,6 с (2Н, NH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3310 (NH), 1680 (C=O).

Соединения Ia-д синтезированы аналогично (табл.).

2-Оксо-3-*n*-хлорфенил-1,4-бенздиоксан (IIг). К смеси 14 г (0,025 моля) KOH и 5,5 г (0,05 моля) пиракатехола в 100 мл чистого ДМФА в атмосфере аргона при—6° и перемешивании при капывают раствор 13 г (0,05 моля) *n*-хлорфенилтрихлорметилкарбинола в 50 мл чистого ДМФА. Перемешивание и охлаждение продолжают еще 4 ч, реакционную смесь оставляют на 12 ч при комнатной температуре, затем нагревают 3 ч при 50°. Образовавшийся осадок отфильтровывают. К фильтрату добавляют равный объем воды, нейтрализуют 1N раствором HCl до pH 6—7 и экстрагируют хлороформом. Экстракт промывают 5% раствором бикарбоната натрия, водой и сушат сульфатом на-

трия. Растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из нона-на. Получают 9,7 г соедин. II. R_f 0,78. Т. пл. 128°. ПМР ($CDCl_3$), δ , м. д.: 5,9 с (1H, CH), 7,8 с (8H, $2C_6H_4$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1785 (C=O), 1610—1600 (аром.).

Соединения II_б, II_д и II_е синтезированы аналогично (табл.).

Соединения Ia-д, II_б, II_{г-е}, III_{а-в} и III_д

Таблица:

Соединение	R	Выход, %	R_f	Т. пл., °C	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	N	C	H	N
Ia	H	71	0,83	245	$C_{14}H_{12}N_2O$	74,5	4,9	12,2	74,9	5,3	12,5
II _б	CH_3	70	0,81	250	$C_{15}H_{14}N_2O$	75,9	5,5	12,0	75,6	5,9	11,7
II _в	F	75	0,80	262	$C_{14}H_{11}N_2OF$	69,7	4,2	11,7	69,4	4,5	11,5
II _г	Cl	78	0,80	288	$C_{14}H_{11}N_2OCl$	64,1	4,4	10,5	64,9	4,2	10,8
II _д	Br	60	0,79	285	$C_{14}H_{11}N_2OBr$	55,1	3,9	9,6	55,4	3,6	9,2
II _б	CH_3	75	0,77	120	$C_{15}H_{12}O_3$	75,2	4,9	—	75,0	5,0	—
II _г	Cl	77	0,78	128	$C_{14}H_9O_2Cl$	64,1	3,8	—	64,6	3,4	—
II _д	Br	80	0,80	144	$C_{14}H_9O_3Br$	55,2	3,01	—	55,08	2,9	—
II _е	NO_2	84	0,79	164	$C_{14}H_9NO_5$	62,1	3,4	—	61,9	3,3	—
III _а	H	72	0,74	104—106	$C_{14}H_{11}NO_2$	75,0	5,3	6,4	74,6	4,9	6,2
III _б	CH_3	70	0,75	114—116	$C_{15}H_{13}NO_2$	75,5	5,9	5,4	75,2	5,4	5,85
III _в	F	75	0,76	152—154	$C_{14}H_{10}NO_3F$	69,5	4,5	6,0	69,1	4,1	5,7
III _д	Br	85	0,70	218—220	$C_{14}H_{10}NO_2Br$	55,4	3,0	4,9	55,2	3,3	4,6

2-Фенил-3-оксо-3,4-дигидро-2Н-1,4-бензоксазин (III_а). К смеси 11,2 г (0,2 моля) KOH и 4,75 г (0,05 моля) *o*-аминофенола в 50 мл чистого ДМФА при—6° и перемешивании прикалывают раствор 11,2 г (0,05 моля) фенилтрихлорметилкарбинола в 50 мл чистого ДМФА. Перемешивание и охлаждение продолжают еще 4 ч, реакционную смесь оставляют на 12 ч при комнатной температуре, затем нагревают 6 ч при 50°. Образовавшийся осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют равный объем воды, нейтрализуют 1N раствором HCl до pH 7 и экстрагируют хлороформом. Экстракт промывают 1N раствором HCl, водой и сушат сульфатом натрия. Растворитель отгоняют, остаток пересаждают из смеси хлороформ-гексан. Получают 8 г соединения III_а. R_f 0,74. Т. пл. 104—106°. ПМР (ацетон- $CDCl_3$), δ , м. д.: 5,8 с (III_а, CH), 6,9—7,4 м (10H, C_6H_5 , C_6H_4 , NH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3200—3150 (NH), 1690 (C=O), 1520 (аром.).

Соединения III_б, III_в и III_д синтезированы аналогично (табл.).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏՐԵՀԱԼՈԳԵՆՄԵԹԻԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ
ԲՆԱԳԱՎԱՐՈՒՄ

IV. ԱՐՈՄԱՏԻԿ 1,4-ԴԻՆՈԼԿԵՈՖԻՆԵՐԻ ԹՀՈԿ-ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ
ԱՐԻԱՏՐԻՖԼՈՐՄԵԹԻԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻՑ ԳԵՆԵՐԱՑՎԱԾ ՀԵՄ-ԴԻՉԼՈՐԵՊՈՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱԼՍՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է արիլտրիբլորմեթիլկարբինոլների ռեակցիան արոմա-
տիկ շարքի 1,4-դինոլկեոֆիների (օ-ֆենիլենդիամին, պիրոկատեխոլ, օ-ամի-
նոֆենոլ) հետ կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ դիմեթիլֆորմամիդում։
Ցույց է տրված, որ արդյունքում ստացվում են տետրահիդրո-2-օքսո-3-արիլ-
1,4H-քինօքսալիններ, 2-օքսո-3-արիլ-1,4-բենզդիօքսաններ և 2-արիլ-3-օք-
սո-3,4-դիհիդրո-2H-1,4-բենզօքսազիններ՝ ռեակցիայի միշանկյալ փուլում
գոյացող հեմ-դիֆլորէպօքսիդներին նշված 1,4-դինոլկեոֆիների բլոկ-միաց-
մամբ։ Ստացված միացությունների շարքում 1,4-բենզօքսազինոնները ցու-
ցաբերում են չափավոր հակասուաֆիլակուային և հակասնկային էֆեկտներ։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF TRIHALOMETHYLCARBINOLS

IV. BLOCK-ADDITION REACTION OF AROMATIC 1,4-DINUCLEOPHILES TO HEM-DICHLOROEPOXIDES, GENERATED FROM ARYLTRICHLOROMETHYLCARBINOLS

A. H. GHOUKASSIAN, L. Kh. GALSTIAN and A. A. AVETISSIAN

The reaction between aryltrichloromethylcarbinols and aromatic 1,4-dinucleophiles (*o*-phenylenediamine, pyrocatechol, *o*-aminophenol) under the conditions of basic catalysis has been investigated. The initial step of the reaction involves the formation of intermediate *hem*-dichloroepoxide. It has been shown that as a result of the block-addition reaction the following compounds: tetrahydro-2-oxo-3-aryl-1,4H-quinoxalines, 2-oxo-3-aryl-1,4-benzdioxanes and 2-aryl-3-oxo-3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazines are formed respectively.

ԼԻՏԵՐԱՏՈՐԱ

1. Ղուկասյան Ա. Օ., Գալստյան Լ. Խ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Արմ. հիմ. յշ., 1986, թ. 39, № 11, ց. 685.
2. Pearson R. G., Sohel H., Songstad I. — J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 2 p. 319; Klopman G. — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 12, p. 2915; Schwarzenbach G. — Chem. Eng. News, 1965, v. 43, № 22, p. 92.
3. Reewe W., McKee J. R., Brown R., Lakshmanan S., McKee G. A. — Canad. J. Chem., 1980, v. 58, № 5, p. 485.

ПРОИЗВОДНЫЕ ГУАНИДИНО-*симм*-ТРИАЗИНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН и Э. А. КАЗАРЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 15 I 1986

Взаимодействием четвертичных аммониевых солей триазинового ряда с гуанидином и его производными получены гуанидино-*симм*-триазины.

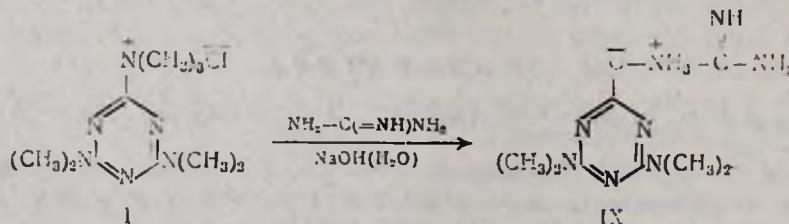
Табл. 2, библ. ссылок 6.

Взаимодействие хлор-*симм*-триазинов с гуанидином и его производными не изучено. Между тем, исследование этой реакции послужило бы основой для разработки нового пути синтеза гуанидино-*симм*-триазинов, имеющих не только самостоятельное значение как физиологически активные вещества, но и представляющих интерес в качестве промежуточных продуктов синтеза новых классов производных *симм*-триазина.

Из указанного ряда соединений в литературе описан только 2,4-диамино-6-гуанидино-*симм*-триазин, полученный взаимодействием цианомеламина с нитратом аммония [1].

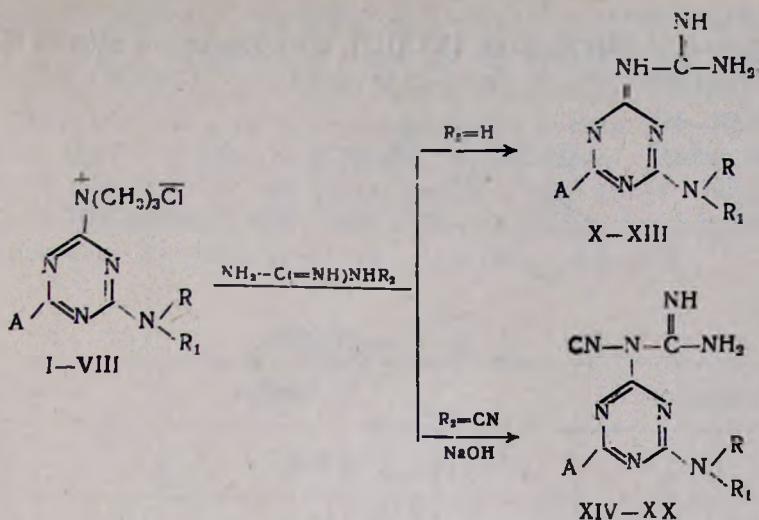
Поскольку с гуанидиномmonoхлор-*симм*-триазины при повышенной температуре не реагируют гладко, нами были применены соответствующие триметиламинные соли, которые, как было показано в наших ранних работах, при низкой температуре вступают в реакцию с нуклеофилами с обеспечением высоких выходов целевых продуктов.

На примере бис-диметиламинопроизводного было установлено, что триметиламинные соли триазинов с гуанидином в присутствии щелочи или избытка гуанидина в водной среде при низкой температуре образуют гуанидиновые соли окси-*симм*-триазинов.



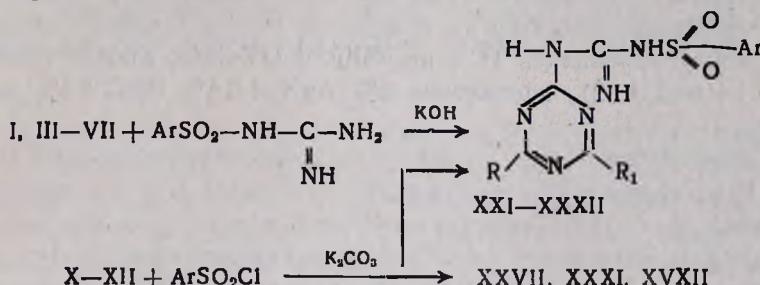
В целях предотвращения гидролиза исходных солей указанная конденсация была проведена в сухих полярных растворителях (ацетон, дioxan), что привело к образованию гуанидино-*симм*-триазинов.

С указанными четвертичными аммониевыми солями в сухом ацетоне гладко реагирует и дициандиамид с образованием ожидаемых цианганидино-*симм*-триазинов.



- I, X, XIV. $A=N(CH_3)_2$, $R=R_1=CH_3$; II, XV. $A=N(C_2H_5)_2$, $R=R_1=C_2H_5$;
 III, XVI. $A=NHC_2H_5$, $R=H$, $R_1=C_2H_5$; IV, XVII. $A=NHC_2H_5$, $R=H$, $R_1=изо-C_3H_7$;
 V, XVIII. $A=изо-NHC_3H_7$, $R=H$, $R_1=изо-C_3H_7$; VI, XI, XIX. $A=OCH_3$, $R=R_1=CH_3$;
 VII, XII, XX. $A=SCH_3$, $R=R_1=CH_3$; VIII, XIII. $A=OCH_3$, $R=H$, $R_1=изо-C_3H_7$.

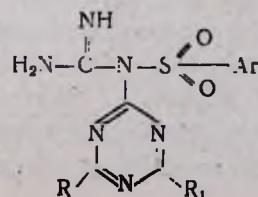
В связи с возросшим интересом к *N*-симм-триазинил-*N*-арилсульфонилмочевинам, получаемым из труднодоступных триазинил- или арилсульфонилизоцианатов и проявившим высокую гербицидную активность в чрезвычайно малых дозах [2—5], нами были синтезированы *N*-симм-триазинил-*N'*-арилсульфонилгуанидины по схеме:



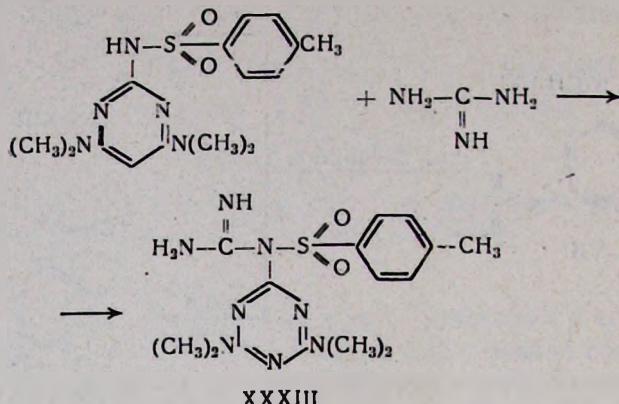
- XXI, XXVII. $R=R_1=N(CH_3)_2$; XXII, XXVIII. $R=R_1=NHC_2H_5$;
 XXIII, XXIX. $R=NHC_2H_5$; $R_1=изо-NHC_3H_7$; XXIV, XXX. $R=R_1=изо-NHC_3H_7$;
 XXV, XXXI. $R=OCH_3$; $R_1=N(CH_3)_2$; XXVI, XXXII. $R=SCH_3$, $R_1=N(CH_3)_2$;
 XXI, XXVI, $Ar=4-CH_3C_6H_4$; XXVII—XXXII. $Ar=4-ClC_6H_4$.

Указанные соединения легко получаются также взаимодействием арилсульфонилгуанидинов с четвертичными аммониевыми солями триазинового ряда в присутствии щелочи.

Поскольку полученные обоими способами соединения могли иметь изомерное строение:



был синтезирован *N*-(*n*-толуолсульфонил)-*N*-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)гуанидин (XXXIII), и на основании данных ИК спектра установлено, что он четко отличается от соединения XXI.



В ИК спектре соединения XXXIII в отличие от XXI имеются поглощения при $3435, 3330 \text{ см}^{-1}$ NH_2 -группы. Это, бесспорно, говорит о том, что соединения XXI—XXXII имеют присвоенную им структуру с заместителями у обоих атомов азота.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизации 50 эВ. Индивидуальность веществ контролировалась ТСХ на «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гексан (1:1 или 1:2), проявление 2% $\text{AgN}_3 + 0,4\%$ БФС + 4% лимонной кислоты.

Гуанидиновая соль 2-окси-4,6-бис-диметиламино-симм-триазина (IX). К раствору 0,33 г (5,5 ммоля) гуанидина в 2 мл воды при охлаждении до 0° и перемешивании прибавляют по порциям 0,65 г (2,5 ммоля) хлористого (4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)три-метиламмония (I) в 3 мл воды. Смесь перемешивают до прекращения выделения амина (4—5 ч), затем фильтруют и осадок промывают водой. Получают 0,45 г (77%) соединения IX с т. разл. 272—273°. Найдено %: N 46,38. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}$. Вычислено %: N 46,66.

Идентификация гуанидиновой соли. К суспензии 1 г (0,004 моля) соединения IX в 10 мл воды (рН 8—9) прибавляют 0,1 мл азотной кислоты. Реакционную смесь перемешивают 2 ч при 20°, фильтруют и осадок промывают водой. Осадок—2-окси-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин получается с выходом 0,6 г (80%), т. разл. 259—260°. Найдено %: N 38,60. $\text{M}^+ 183$. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено %: N 38,25. Фильтрат упаривают и гуанидиннитрат перекристаллизовывают из минимального количества воды. Получают 0,3 г (60%) с т. разл. 215—216°. Найдено %: N 46,20. $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено %: N 45,90 [6].

4,6-Бис-Диметиламино-симм-триазинил-2-гуанидин (X). К суспензии 1,3 г (0,022 моля) гуанидина в 10 мл диоксана при охлаждении до

0—5° и перемешивании прибавляют по порциям 2,6 г (0,01 моля) соединения I. Смесь перемешивают при 20° до прекращения выделения амина (48 ч), фильтруют, осадок обрабатывают водой и снова фильтруют. Получают 1,73 г (77%) соединения X с т. разл. 224—226°. Найдено %: C 42,47; H 6,94; N 49,78. M⁺ 224. C₈H₁₆N₈. Вычислено %: C 42,85; H 7,14; N 50,00. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640 (N—C=NH), 1510, 1580 (C=N сопр. кольца), 3250, 3350, 3480 (NH, NH₂). Аналогично получены соединения XI—XIII (табл. 1).

Соединения X—XX

Таблица 1

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
X	77	224—226	42,47	6,94	49,78	C ₈ H ₁₆ N ₈	42,85	7,14	50,00
XI	79	246—247	40,23	6,39	46,09	C ₇ H ₁₃ N ₇ O	39,81	6,16	46,44
XII	72	284—285	36,62	6,04	42,99	C ₇ H ₁₃ N ₇ S	37,00	5,72	43,17
XIII	68	212—213	43,05	7,11	43,24	C ₈ H ₁₅ N ₇ O	42,66	6,66	43,55
XIV	89	298—299	43,59	5,68	49,92	C ₉ H ₁₅ N ₉	43,37	6,02	50,60
XV	82	143—150	51,62	7,82	40,93	C ₁₃ H ₂₃ N ₉	51,14	7,54	41,31
XVI	88	290—291	43,80	6,39	50,25	C ₉ H ₁₅ N ₉	43,37	6,02	50,60
XVII	94	274—275	45,10	7,00	47,47	C ₁₀ H ₁₇ N ₉	45,62	6,46	47,90
XVIII	86	280—282	47,80	6,95	45,20	C ₁₁ H ₁₉ N ₉	47,62	6,58	45,48
XIX	70	262—263	41,04	5,26	47,25	C ₈ H ₁₃ N ₈ O	40,67	5,08	47,45
XX	95	268—269	37,83	5,04	44,26	C ₄ H ₁₂ N ₈ S	38,09	4,76	44,44

N-Циан-*N*-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)гуанидин (XIV). К суспензии 0,4 г (0,01 моля) едкого натра и 0,84 г (0,01 моля) дициандиамида в 20 мл сухого ацетона при 0° и перемешивании по порциям добавляют 2,6 г (0,01 моля) соединения I. Смесь перемешивают при 55—60° до прекращения выделения амина (6 ч). Отгоняют 2/3 ацетона, остаток обрабатывают водой и фильтруют. Получают 2,3 г (88, 7%) соединения XIV с т. разл. 298—299°. Найдено %: C 43,61; H 6,27; N 50,13. M⁺ 249. C₉H₁₅N₉. Вычислено %: C 43,37; H 6,02; N 50,60. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1639 (N—C=NH), 1530, 1590 (C=N сопр. кольца), 2200 (C≡N), 3120, 3300 (NH, NH₂). Аналогично получены соединения XV—XX (табл. 1).

N[*n*-Метил(хлор)фенилсульфонил]-*N'*[4,6-бис-алкил(диалкил)-амино-симм-триазинил-2]гуанидины (XXI—XXXII, табл. 2).

Соединение XXI. а) Смесь 2,24 г (0,01 моля) соединения X, 1,91 г (0,01 моля) *n*-толуолсульфохлорида и 1,4 г (0,01 моля) углекислого калия в 10 мл диметилформамида нагревают при 120—125° 4—5 ч. Отгоняют половину ДМФ, остаток приливают к холодной воде и фильтруют продукт реакции. Выход 0,6 г (63, 5%), т. пл. 226—228°. Найдено %: N 29,82; S 8,07. M⁺ 378. C₁₅H₂₂N₈O₂S. Вычислено %: N 29,62; S 8,47. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3140 (NH), 1645 (N—C=NH), 1520, 1600

(C=N сопр. кольца и C=C аром.), 1180—1140 (S=O). б) К смеси 0,7 г (0,01 моля) 84% едкого кали, 0,7 мл воды и 2,1 г (0,01 моля) 4-метилфенилсульфогуанидина при перемешивании и охлаждении до 0° по порциям добавляют 2,6 г (0,01 моля) соединения I в 20 мл ацетона. Смесь нагревают при 40—50° до прекращения выделения амина (5 ч). Отгоняют 2/3 ацетона, остаток обрабатывают водой и фильтруют соединение XXI.

Соединения XXI—XXXII

Таблица 2

Соединение	Выход, %	T. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
XXI	81	224—225	30,03	8,80	C ₁₅ H ₂₂ N ₈ O ₂ S	29,62	8,45
XXII	92	220—221	29,21	8,03	C ₁₅ H ₂₂ N ₈ O ₂ S	29,62	8,45
XXIII	96	201—202	29,00	8,60	C ₁₄ H ₂₁ N ₈ O ₂ S	28,57	8,16
XXIV	89	234—235	27,19	8,20	C ₁₇ H ₂₁ N ₈ O ₂ S	27,58	7,88
XXV	89	118—120	27,15	9,10	C ₁₄ H ₁₉ N ₇ O ₃ S	26,84	8,76
XXVI	91	103—105	25,52	16,95	C ₁₄ N ₁₉ N ₇ O ₂ S ₂	25,72	16,79
XXVII	70	195—196	28,47	8,41	C ₁₁ H ₁₉ ClN ₈ O ₂ S	28,10	8,03
XXVIII	92	210—212	29,29	8,35	C ₁₁ H ₁₉ ClN ₈ O ₂ S	28,10	8,03
XXIX	87	153—154	26,90	7,29	C ₁₅ H ₂₁ ClN ₈ O ₂ S	27,15	7,75
XXX	93	203—204	26,47	7,91	C ₁₄ H ₂₂ ClN ₈ O ₂ S	26,26	7,50
XXXI	84	110—112	25,12	8,69	C ₁₃ H ₁₆ ClN ₇ O ₃ S	25,43	8,30
XXXII	80	105—106	24,73	16,32	C ₁₃ H ₁₆ ClO ₇ O ₂ S ₂	24,40	15,94

N-(n-Толуолсульфонил)-N'-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)гуанидин (XXXIII). Смесь 1 г (0,003 моля) N-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)-n-толуолсульфамида и 0,36 г (0,006 моля) гуанидина нагревают при 160° 1 ч (до прекращения выделения аммиака). Смесь обрабатывают водой и фильтруют 1 г (88%) соединения XXXIII, т. разл. 238—240°. Найдено %: N 29,99; S 7,92. C₁₅H₂₂N₈O₂S. Вычислено %: N 29,62; S 8,47.

ԳՈՒԱՆԻԴԻՆԱԿԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ԱՄԱՆՑԱԼՈՒԹՅՈՒՆ

Գ. Գ. ԴԱՎԻԴՅԱՆ, Ա. Ա. ԲԱԿԱՅԱՆ և է. Ա. ՂԱՅԱՐԵԱՆ

Տրիազինային շաբթի շորրորդային ամոնիումային աղերք և գուանիդինի ու նրա ածանցյալների փոխադրեցությամբ ստացված են նոր գուանիդինափիմ-տրիազիններ, որոնց կառուցվածքը հաստատված է ինչպես սպեկտրոսկոպիական վերլուծությամբ, այնպես էլ հանդիպական սինթեզով:

DERIVATIVES OF GUANIDINE-*summ*-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN and E. A. KAZARIAN

By the interaction of quaternary ammonium salts of triazine series with guanidine and its derivatives guanidino-*summ*-triazines have been obtained.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Beiling II.*, Radusche M., Wenzel G., Beyer H. — *J. Prakt. Chem.*, 1965, v. 28, № 5—6, p. 325.
2. Пат. 4127405 (1979), США/Ford J. M. — С. А., 1979, v. 90, 104022 л.
3. Пат. 9419 (1980), Eur/Levitt Q. — С. А., 1980, v. 93, 204695 к.
4. Пат. 4190432 (1980), США/Levitt Q. — С. А., 1980, v. 93, 26106 л.
5. Пат. 2440158 (1981), Франция/Demande Fr. — С. А., 1981, v. 94, 59786 е.
6. Спирт. орг. препаратов. М., ИЛ, сб. 1, 1949, с. 176.

Армянский химический журнал, т. 41, № 9, стр. 581—585 (1988 г.)

УДК 541.64 : 547.322

РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА БЕНЗИЛИЗОТИУРОНИХЛОРИДОМ

А. Дж. БАРСЕГЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 11 XI 1986

Установлено, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена в качестве регулятора молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) с успехом можно применять бензилизотиуронийхлорид (БХ). Такое действие БХ, по всей вероятности, обусловлено его превращением в бензилмеркаптан под действием щелочей.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 8.

При всех известных способах полимеризации регуляторы (меркаптан, тиокислоты, сера, полисульфиды и т. д.) задаются в мономерную фазу, поскольку они плохо растворяются в воде, что приводит к неравномерному расходованию их по ходу процесса и, следовательно, к неравномерному регулированию молекулярной массы полимера [1—3].

Согласно недавно предложенной уточненной модели эмульсионной полимеризации, основными зонами полимеризации [4] являются слои эмульгатора и объем полимерно-мономерных частиц.

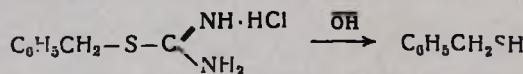
Нежелательны вторичные реакции, протекающие в основном в объеме полимерно-мономерных частиц, преимущественно после исчезновения мономерной фазы, когда весь непрореагированный мономер и регулятор находятся внутри полимерно-мономерных частиц.

В ряде работ по регулирующей способности меркаптанов [5] и меркаптидов [6] при полимеризации хлоропрена была подтверждена

справедливость вышеизложенных положений. Эти данные с полной очевидностью показали, что основной зоной эмульсионной полимеризации является слой эмульгатора.

Естественно было ожидать, что введение регулятора в слой эмульгатора должно привести к равномерному регулированию ММ и ММР полихлоропрена по всему ходу процесса.

Учитывая тот факт, что эмульсионная полимеризация хлоропрена осуществляется в щелочной среде, можно предполагать, что для регулирования ММ и ММР можно использовать не меркаптан, а соответствующие изотиурониевые соли, которые хорошо растворяются в водной фазе, а под действием щелочей расщепляются с образованием соответствующих меркаптанов.



С целью проверки сделанного предложения нами изучена эмульсионная полимеризация хлоропрена с подачей БХ в водную фазу в качестве регулятора.

Для установления основных закономерностей регулирования ММ и ММР полихлоропрена и выбора дозировки нами изучена кинетика расхода БХ и его влияние на ММР полимера по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена, вплоть до 96—98% конверсии.

Для сравнения приводятся также результаты эмульсионной полимеризации хлоропрена в присутствии трет-додецилмеркаптана и первичного додецилмеркаптана, подаваемых в углеводородную фазу.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Эмульсионная полимеризация хлоропрена проводилась при 40° в атмосфере воздуха. В качестве инициатора применен персульфат калия, в качестве регулятора—бензилизотиуронийхлорид. Регулятор вносился в систему в начале процесса полимеризации (в водную фазу как в сухом виде, так и в виде 16% водного раствора). Эмульгатором служили алкилсульфонат натрия (Е-30—натриевые соли сульфокислот парафиновых углеводородов среднего состава $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{Na}$) и кауфифоль.

Количество непрореагировавшего регулятора определялось методом амперометрического титрования [7].

Пробы, взятые при разных глубинах полимеризации, стабилизировались антиоксидантом НГ 2246 и выделялись этиловым спиртом. Полимеры высушивались при 60° при остаточном давлении 100 мм рт. ст.

Средние молекулярные массы про^б определялись: M_v —вискозиметрическим методом, M_w —методом светорассеяния, M_n —расчетным методом. Кривые молекулярно-массового распределения снимались методом турбидиметрического титрования бензольных растворов полимера метанолом [8]. Результаты измерений приведены на рис. 1—3 и в таблице.

Показано, что кинетики расхода меркаптана, растворенного в хлоропрене и введенного в водную фазу вместе с эмульгатором, отли-

чаются друг от друга. Меркаптан, растворенный в хлоропрене, расходуется неравномерно (рис. 1, кр. 1, 3), а введенный в слой эмульгатора — с постоянной скоростью (рис. 1, кр. 2, 4).

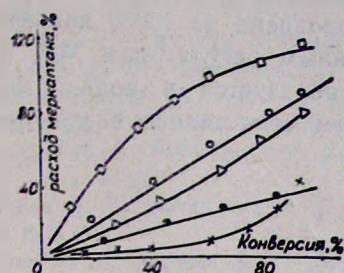


Рис. 1. Расход меркаптана по ходу полимеризации хлоропрена: 1, 2 — третичный додецилмеркаптан, 3, 4 — первичный додецилмеркаптан, 5 — бензилизотиуронийхлорид. 1, 3 — попада меркаптана в мономерную фазу, 2, 4, 5 — в водную фазу.

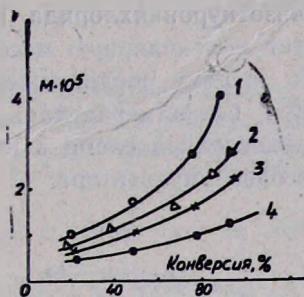


Рис. 2. Кривые зависимости средней молекулярной массы полихлоропрена от конверсии и начальной концентрации задаваемой в эмульсионную систему бензилизотиуронийхлорида, при инициаторе персульфат калия: 1 — 0,6; 2 — 0,8; 3 — 1,0; 4 — 1,2 % по весу мономера.

Таблица

Зависимость средней молекулярной массы полихлоропрена от степени конверсии и концентрации задаваемого в эмульсионную систему бензилизотиуронийхлорида (С-начальная концентрация бензилизотиуронийхлорида в граммах на 100 г хлоропрена)

С	Конверсия, %	Растворимость в бензole, %	Средняя молекулярная масса, $M \cdot 10^{-3}$			Отношение $\frac{M_w}{M_n}$
			M_n	M_v	M_w	
6	26	100	72	110	136	1,90
	55	100	95	152	190	1,98
	82	100	149	248	305	2,05
	94	100	218	385	482	2,21
8	18	100	59	90	110	1,86
	45	100	72	115	138	1,91
	72	100	97	155	192	1,98
	90	100	129	220	265	2,06
	99	100	149	265	326	2,18
10	22	100	57	80	105	1,85
	54	100	74	110	140	1,90
	82	100	93	150	182	1,96
	95	100	104	170	210	2,02
	99	100	113	195	238	2,10
12	25	100	22	43	52	1,82
	52	100	38	58	70	1,82
	80	100	46	70	85	1,84
	90	100	55	85	102	1,86
	98	100	64	100	126	1,98

Как видно из рис. 1 (кр. 5), расход бензилизотиуронийхлорида по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена протекает также равномерно.

номерно и, в отличие от готовых меркаптанов, происходит полное расходование. На рис. 2 приведены зависимости средней молекулярной массы полихлоропрена от конверсии при различных концентрациях бензилизотиуронийхлорида. Из рисунка видно, что БХ хорошо регулирует молекулярную массу полихлоропрена до 100% конверсии.

По нашему предположению, истинным регулятором ММ и ММР является бензилмеркаптан, который образуется в водной фазе по вышеприведенной схеме и находится непосредственно в зоне реакции, т. е. в слое эмульгатора.

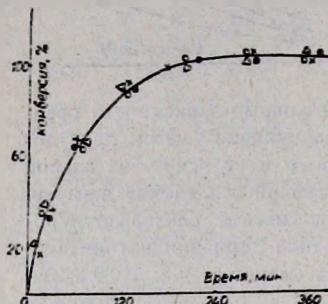


Рис. 3. Зависимость конверсии полихлоропрена-инициатора персульфата калия при различных концентрациях регулятора (бензилизотиуронийхлорид); о — 0,6; x — 0,8; ● — 1,0; △ — 1,2% по весу мономера.

На рис. 3 приведена зависимость конверсии от времени при эмульсионной полимеризации хлоропрена. В качестве регулятора применяется БХ, инициатор — персульфат калия. Как видно из рис. 3, полимеризация достигает 100% конверсии после 6 ч и не зависит от концентрации регулятора.

Сказанное выше и данные таблицы дают основание предложить бензилизотиуронийхлорид в качестве эффективного водорастворимого регулятора.

ՊՈԼԻՖԼՈՐՈՓՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՐՆԱԳԱՍՏԱՅԻՆ ԲԱՇԽՄԱՆ ԿԱՐԳԱՎՈՐՈՒՄԸ
ԲԵՆԶԻԼԻԶՈՒՐՈՆԻՈՐՈՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴՈՎ

Ա. Զ. ԲԱՐՍԵՂՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ քլորոպրենի էմուլսիոն պոլիմերացման պրոցեսում որպես մոլեկուլային զանգվածի և մոլեկուլազանգվածային բաշխման կարգվորիչ հաջողությամբ կարելի է կիրառել բենզիլիզուրոնիումի քլորիդը: Վերջինս հիմնային միշավայրում ամենայն հավանականությամբ փոխարկվում է բենզիլմերկապտանի:

REGULATION OF POLYCHLOROPRENE MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION BY BENZYLISOTHIURONIUM CHLORIDE

A. J. BARSEGHIAN, R. V. BAGHDASSARIAN and G. T. MARTIROSSIAN

It has been established that as a regulator of molecular weight and molecular-weight distribution in emulsion polymerisation of chloroprene, benzylisothiouronium chloride can be successfully used. The effect of the compound is linked probably with its further transformation into benzylmercaptan under the influence of alkali.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелконян Л. Г., Багдасарян Р. В. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 4, с. 253.
2. Мелконян Л. Г., Багдасарян Р. В., Карапетян Р. А. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 4, с. 262.
3. Мелконян Л. Г., Багдасарян Р. В., Карапетян Р. А. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 10, с. 733.
4. Мелконян Л. Г. — Уч. зап. ЕГУ, 1970, № 1, с. 111.
5. Багдасарян Р. В. — Закономерность регулирования молекулярно-весового состава полихлоропрена по ходу эмульсионной полимеризации и конечного продукта. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1968.
6. Карапетян Р. А., Багдасарян Р. В., Мелконян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 10, с. 874.
7. Мелконян Л. Г., Багдасарян Р. В., Бунатянц Ж. В. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 6, с. 402.
8. Геворкян А. В., Симонян Л. Х., Егиян Е. С., Авакян С. С., Мелконян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 12, с. 976.

Армянский химический журнал, т. 41, № 9, стр. 585—587 (1988 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.239.2+547.339.2

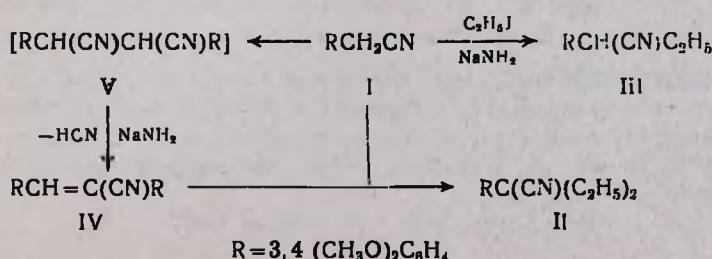
АЛКИЛИРОВАНИЕ 3,4-ДИМЕТОКСИФЕНИЛАЦЕТОНИТРИЛА ИОДИСТЫМ ЭТИЛОМ В ПРИСУТСТВИИ АМИДА НАТРИЯ

А. С. АВЕТИСЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 5 XII 1986

В процессе разработки оптимальных условий синтеза 2-(3,4-диметоксифенил)-2-этилбутиронитрила (II) [1]—основного полупродукта для получения биологически активных производных изохинолина с гемдиэтильной группировкой [2]—нами установлено, что при алкилировании 3,4-диметоксифенилацетонитрила (I) 2-кратным избытком йодистого этила в присутствии амида натрия в кипящем толуоле, наряду с обычными продуктами алкилирования II и III, получается также ссоединение IV, которое ранее в реакциях алкилирования нитрилов не было обнаружено [3]. Структура минорного продукта IV установлена на основании данных ПМР и ИК спектров. Кроме того, осуществлен встречный синтез по [4]. Образование IV можно представить двумя последовательными реакциями—сочетания [5] и дегидроцианирования [6].



Предположение, что реакция протекает по предложенной схеме, косвенно подтверждается обнаружением цианид-аниона в водной среде после соответствующей обработки реакционной смеси.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проведен на хроматографе «Хром-41», длина колонки 120 см. внутренний диаметр 3 мм, газ-носитель—гелий, расход газа: 10 мл/мин, сорбент—15% силикон Е-301 на хромосорбе «а»-30/60. ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометре «Varian T-60», внутренний эталон—тетраметилсилан. Масс-спектры сняты на спектрометре МХ-1303 прямым вводом образца в ионный источник при 36—38 эВ. ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности в системе бензола—ацетон, 1:1. Проявитель—пары йода.

Ацетилирование 3,4-диметоксифенилацетонитрила. К суспензии свежеприготовленного амида натрия, полученного из 30 г (1,3 г-ат) натрия, в 600 мл сухого толуола добавляют 70,9 г (0,4 моля) 3,4-диметоксифенилацетонитрила (I), перемешивают 40 мин при 35—40°. Затем повышают температуру реакционной смеси до 50—55° и в течение 30 мин небольшими порциями приливают 249,6 г (1,6 моля) йодистого этила. Кипятят при перемешивании 4 ч. По охлаждению фильтруют, фильтрат промывают водой (2×50 мл) и сушат сернокислым изотрием. После отгонки растворителя остаток фракционируют в вакууме.

I фракция. Собирают вещество в интервале 150—160°/2 мм (60,2 г). ГЖХ—два пика, время удерживания 1 мин (15%)—III, 2 мин (85%)—II (температура испарителя 160°, температура термостата 130°). При повторной перегонке с дефлэгматором длиной 80 см собирают соединение II в интервале 139—140°/0,7 мм. Выход 43 г (46%), n_D^{20} 1,5330, d_4^{20} 1,0904. ГЖХ—два пика, время удерживания 1 мин (3%)—III, 2 мин (97%)—II (температура испарителя 160°, температура термостата 130°). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2250 (C≡N). Масс-спектр: M^+ (233), m/e (M-1)⁺, 204 (M-29)⁺. Найдено %: C 72,38; H 8,08; N 6,09. $C_{14}H_{19}NO_2$. Вычислено %: C 72,07; H 8,21; N 6,01.

II фракция—IV, т. кип. 210—222°/2 мм, выход 9,5 г (7%), т. пл. 155—156° (из абс. этанола) [4], R_f 0,83. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1520, 1580, 1595 (C=C аром.), 1608 (C=C сопряж. алкен), 2220 (C≡N). Масс-спектр: M^+ (325). Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,60—6,56 м (7H, аром. протоны и CH=’G), 3,80 с (6H, 2CH₃O), 3,76 с (6H, 2CH₃O). Найдено %: C 70,44; H 6,08; N 4,07. $C_{19}H_{19}NO_4$. Вычислено %: C 70,14; H 5,89; N 4,31.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 1343163 (1963), Фр./Farbwerke Hoechst A.-G.—С. А., 1964, в. 61, Р14479h.
2. Аветисян А. С., Погосян А. В., Маркарян Э. А.—Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 12, с. 1007.
3. Кон А. Ч., Холм Х. Л., Хаус Г. О.—В кн.: Органические реакции. М., ИЛ, 1959, т. 9, с. 125.
4. Shapiro D. — J. Org. Chem., 1951, v. 16, № 8, p. 1247.

5. Auwers K., Meyers V. — Ber., 1889, Bd 22, № 8, S 1227.

6. Hauser C. R., Brasen W. H. — J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 1, p. 82.

Армянский химический журнал, т. 41, № 9, стр. 587—590 (1988 г.)

УДК 678.685.284

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА НА АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАХ МОЛИБДЕНИЛА, ВАНАДИЛА И ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ И В ОТСУТСТВИЕ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ

Н. А. ДУРГАРЯН, Е. В. ВАРЯН, Р. К. ЛУЛУКЯН,
М. Г. ИНДЖИКЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 X 1986

В последние десятилетия сильно возрос интерес к полисопряженным полимерам в связи с их применением в качестве полупроводниковых и термостойких материалов, стабилизаторов, в спектротехнике и т. д. При этом особое внимание уделяется линейно растворимым полисопряженным полимерным системам.

Ряд работ посвящен полимеризации пропаргилового спирта (ПС). Описана полимеризация ПС в присутствии солей переходных металлов и их комплексов с фосфинами, например, $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2\text{PR}_3$ [1] или $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{PBu}_3$ и др. [2], в органических растворителях, в присутствии и в отсутствие восстановителей, под давлением и без него. В результате получены нерастворимые полимеры, либо их смеси с циклическими тримерами с невысокими выходами. Образование нерастворимого полимера наблюдалось также при полимеризации ПС над пятихлористым молибденом, нанесенным на лигнин или каолин [3]. Изучена полимеризация ПС в условиях гомогенного катализа в пиридине и ДМФА в присутствии хелатов никеля [4] с образованием полисопряженных полимеров. Установлено, что полимеризация прекращается на глубинах превращения 40%, что объяснено ингибирующим действием полученного полимера, образующего комплекс с катализатором. Высокие выходы полипропаргилового спирта получены при полимеризации ПС при 120—140 над хлористым палладием в пиридине, играющем роль как лиганда, так и растворителя [5]. Полученный полимер после выделения из раствора структурируется, что делает невозможным его применение.

Образование растворимых полимеров ПС в присутствии серной кислоты, гидроокисей и алкоголятов щелочных металлов описано в работах [6, 7]. В работе [8] указывается на образование в случае щелочных катализаторов при 80—100° гребневидных полимеров (выход 11—61%) с эфирными связями путем полиприсоединения гидроксильных групп по тройной связи.

Учитывая большой интерес, проявляемый к полисопряженному полимеру ПС, представлялось интересным изыскание новых, более эффективных катализаторов для полимеризации ПС.

Настоящая работа посвящена изучению поведения ПС в присутствии ацетилацетонатов молибденила (ААМ), ванадила (ААВ) и железа (ААЖ), их смесей с трифенил- и трибутилфосфинами, а также в присутствии фосфинов.

Проведенные исследования показали, что в процессе полимеризации образуются растворимые и нерастворимые полимеры с системой сопряженных двойных связей. В ИК спектрах этих полимеров присутствует широкая полоса поглощения при $1580-1640 \text{ см}^{-1}$, характерная для полисопряженных систем.

Таблица
Полимеризация ПС на ацетилацетонатах в присутствии и в отсутствие третичных фосфинов (время полимеризации 18 ч)

№ пп	Катализатор, количество по мономеру, мол. %		Темпера- тура С	Выход, %		Электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	
	ацетилацетонат	фосфин		растворимый	нерастворимый	до додиро- вания	после додиро- вания
1	4,5 MoO_2 (acac) ₂		-10	—	—		
2	4,5	—	28	—	—		
3	4,5	—	55	25,5	53,6	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
4	4,5	—	94	6,5	81,5	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
5 ^a	4,5	—	55	3	—		
6 ^b	4,5	—	55	30	—	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
7 ^b	4,5	—	55	58	27		
8	2,0	—	94	—	68,2	$3,8 \cdot 10^{-13}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$
9	4,5	—	2,5 Ph_3P	55	35,4		
10	4,5	—	2,5 Ph_3P	94	50	41	
11	4,5	—	3,1 Bu_3P	94	27,3	50	
12	4,5	—	2,8 Bu_3P	55	31	—	$3,8 \cdot 10^{-10}$
13	3,5 VO (acac) ₂		94				$1,3 \cdot 10^{-6}$
14	3,5	—	2,5 Bu_3P	94	9	—	
15	5,1	—	2,5 Bu_3P	55	13,7	—	
16	5,1	—	2,5 Ph_3P	94	18	—	
17	3,5	—	2,5 Ph_3P	55	12,7	—	
18	3,5	—	2,5 Ph_3P	94	18,2	—	
19	3,7 Fe (acac) ₃		94	—	—		
20	3,5	—	2,5 Ph_3P	94	25,4	—	
21	3,5	—	2,5 Bu_3P	55	24,5	—	

* $\eta=0,1$ (ДМФА, 25°). ** $\eta=0,05$ (ДМФА, 25°)

а — ДМФА — 5 мл, б — бензол — 5 мл, в — этанол — 4 мл.

В таблице приведены результаты полимеризации ПС над указанными катализаторами при различных температурах в присутствии и в отсутствие растворителей.

Как видно из полученных данных, из примененных катализаторов наибольшей активностью обладает ААМ в количестве 4,5 мол. % от ПС. Оптимальная температура при этой концентрации катализатора—94°. Выход полимера в этих условиях составляет 91%, из них 6,5% растворимого и 84,5% нерастворимого полимера. С понижением температуры до 55° общий выход полимера понижается до 79,1%, однако доля растворимого полимера увеличивается до 25,5%. Дальнейшее понижение температуры приводит к сильному уменьшению выхода продукта. Наибольший выход растворимого полимера (58%) получается при проведении полимеризации при 55° в растворе этанола (количество нерастворимого полимера при этом—27%). Использование в качестве растворителя бензола приводит к образованию исключительно растворимого полимера с выходом 30%. В ДМФА образуется лишь незначительное количество полимера (3%). Добавка трифенилfosфина при 94° увеличивает выход растворимого полимера от 6,5 до 50% без изменений общего его выхода. В случае трибутилфосфина общий выход снижается до 77,3%.

При проведении полимеризации при 55° фосфин сильно понижает выход, приводя к исключительному образованию растворимого полимера.

В случае ААВ и ААЖ фосфиновые добавки, наоборот, способствуют полимеризации. На ацетилацетонатах этих металлов в отсутствие фосфинов полимеризация не протекает.

Исследования показали, что трибутил- и трифенилфосфины в отдельности не катализируют полимеризацию ПС.

Полученные полимеры представляют собой темно-коричневые порошки. Они обладают электропроводностью, характерной для полимерных полупроводников. Электропроводность полимеров ПС лежит в пределах 10^{-8} — 10^{-10} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а полимеров, допированных йодом, в пределах 10^{-5} — 10^{-7} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

По ИК спектроскопическим данным, в полимере имеются полосы поглощения при 1589—1640, 3250—3540, 2870—2930, 830, 1030—1060 см^{-1} , соответственно, характерные для сопряженной двойной связи ОН, $-\text{CH}_2-$, тризамещенной двойной связи, С—О-групп. В ИК спектрах нерастворимого полимера появляется полоса малой интенсивности в области 1150—1170 см^{-1} , которая дает возможность предположить, что сшивание в полимере происходит по С—О—С связям.

Экспериментальная часть

Для полимеризации использовали высушенный над MgSO_4 свежеперегнанный в атмосфере аргона ПС (т. кип. 111°/680 Torr , чистоту определяли ГЖХ). Электропроводность полимеров измеряли в специальной ячейке с радиусом 0,3 см, где создавали давление 500 $\text{кг}/\text{см}^2$, с помощью прибора тераомметр Е6—13. Толщина полимерных таблеток 0,11 см. ИК спектры снимали на приборе «Specord-75 IR» в вазелиновом масле, пленки из ДМФА и хлороформа. Ацетилацетонаты получали по методикам [9—11].

Полимеризация. Раствор ПС, катализатора и растворителя нагревали 18 ч в атмосфере аргона. Количество компонентов, температура процесса и выходы полимеров приведены в таблице. Полученные полимеры выделяли осаждением из реакционной смеси эфиrom, очищали повторным осаждением из раствора ДМФА, а также промыванием водным раствором соляной кислоты (3 мл 33% раствора HCl и 13 мл воды). Полимеры сушили под вакуумом при 94°/2Torr до постоянного веса.

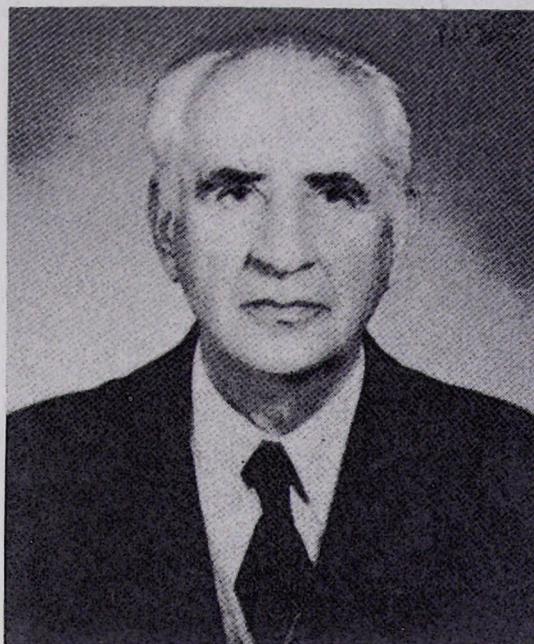
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 3405110 (1968). США/Hecht, Otto F., Castaldi, Arthur P. — С. А., 1969, № 70, с. 4806.
2. Daniels W E. — J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 2936.
3. Юсупбеков А. Х., Абдурахмедов Ш. Т., Арисланов С. С. — Сб. научн. тр. Ташкент. политех. ин-та, 1981, № 17, с. 326.
4. Акопян Л. А., Григорян С. Г., Егурджян Ш. Т., Мацоян С. Г. — ВМС, 1975, № 17А, с. 1072.
5. Акопян Л. А., Григорян С. Г., Жамкочян Г. А., Мацоян С. Г. — ВМС, 1975, № 17А, с. 2517.
6. Авт. свид. 798116 (1978), СССР/Матнишян А. А., Григорян С. Г., Мкртчян А. А., Мардоян М. К., Матевосян Р. О. — Бюлл. изобр. 1981, № 3.
7. Авт. свид. 554269 (1975), СССР/Акопян Л. А., Григорян С. Г., Мацоян С. Г. — Бюлл. изобр. 1977, № 14.
8. Матнишян А. А., Григорян С. Т., Мкртчян А. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 7, с. 584.
9. Bellst, № 1, p. 783.
10. Bellst, I, № 1, p. 782.
11. Bellst, II, № 1, p. 836.

Члену-корреспонденту АН АрмССР
Л. М. Гаспаряну — 80 лет

Многоуважаемый АРЦРУН МАРТИРОСОВИЧ!

Отделение химических наук АН Армянской ССР, редколлегия «Армянского химического журнала» и вся химическая общественность республики сердечно поздравляют Вас с 80-летием.



На протяжении нескольких десятилетий Вы стоите у ключевых позиций при решении принципиальных вопросов теории и практики процессов и аппаратов химической технологии. Трудно переоценить значение созданного Вами известного способа получения соляной кислоты, коренным образом изменившего технологию ее получения и нашедшего широкое распространение как в нашей стране, так и за рубежом. Широко известны Ваши фундаментальные исследования в области стесненного движения частиц в вязкой среде. Выдвинутые Вами новые представления, теоретические и практические разработки в этой области позволили предложить новый высокоеффективный способ пневмотранспорта.

Большой вклад внесен Вами в дело подготовки научно-технических и инженерных кадров республики. Ваше умение просто и четко излагать сложный материал, принципиальность, строгое и самокритичное отношение к себе, отзывчивое отношение к коллегам и ученикам снискали Вам добрую славу ученого и педагога, глубокое уважение научной общественности, инженерно-технических кадров и студентов.

От всей души желаем Вам доброго здоровья и долгих лет работы на благо химической науки.