

Издаётся с 1947 г.

Выходит 12 раз в год на русском языке

Լ Ե Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ե Ն Կ Ո Ղ Ե Գ Ի Ո

Հ. Գ. Բարսյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դավթյան,
Մ. Հ. Իճևիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մազադյան (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Նարակյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. քարտուղար),
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян, И. А. Варданян,
С. А. Вартанян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Мантяшян,
С. Г. Мацюкян (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, С. С. Саакян
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

Ֆիզիկական Բիմիա

Հարությունով Վ. Ս., Վեդենև Վ. Ի., Կնյազև Վ. Գ. — *Թթվածնի ատոմների էթի-
լենի հետ փոխազդեցության ռեակցիայի ուղիների հարաբերակցությունը* 71

Անօդաճանաչ Բիմիա

Կարախանյան Ս. Ս., Գեորգյան Չ. Ա., Սահարունյան Ս. Ա. — *Կրիտիտի և նատ-
րիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցության հետազոտումը* 79

Օրգանական Բիմիա

Ստեփանյան Տ. Ա., Գյուլնազարյան Ա. Խ., Մարգարյան Ն. Հ., Փանոսյան Հ. Ա., Բա-
րյան Ա. Թ., Ալստրոուլով Ա. Ն., Յավորովսկայա Վ. Ս. — *Ուսումնասի-
րություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների ընդհանուր
տոմ: C. X. Պրոպեն-2-իլ կամ պենտ-4-են-2-ինիլ խումբ պարունակող
ամոնիումային ազերի բրոմացումը և բրոմոպային ամինների ներկայու-
թյամբ: 2,3,4,5-Տետրաբրոմպենտեն-2-իլ կամ 4,5-դիբրոմպենտեն-2-իլ
խումբ պարունակող ամոնիումային ազերի սինթեզը և հակավիրուսային
ակտիվության որոշումը* 84

Վալարյան Հ. Ա., Գեոլեցյան Ա. Ն., Նոնեզյան Ն. Գ., Հակոբյան Ս. Կ., Մարտի-
րոսյան Գ. Թ. — *N-Նենդիլալդիմինների ալկիլումբ բուտադիենոլ կատա-
լիտիկ քանակությամբ նատրիումի ներկայությամբ* 93

Գեոլեցյան Ա. Ն., Վալարյան Հ. Ս., Մխարյան Ս. Հ., Գրիգորյան Է. Ա., Հա-
կոբյան Ա. Կ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *α-C-Տեղակայված N-րենդիլալդի-
մինների ալկիլումբ բուտադիենոլ* 106

Համբարձումյան Է. Ն., Որսկանյան Ա. Ս., Գովարյան Վ. Վ. — *Մյորամիդների
և քլորալիդրազինների ռեակցիան իզոցիանաանների հետ* 113

Համբարձումյան Է. Ն., Որսկանյան Ա. Ս., Գովարյան Վ. Վ. — *Արիլուլֆոն-
ամիդների և արիլուլֆոնհիդրազինների նոր ածանցյալների սինթեզը* 117

Հայրապետյան Ս. Մ., Փոքրիկյան Գ. Վ., Հակոբյան Լ. Ա. — *Պոլիմերիացիտատի
հիման վրա կազմով լցոնված կոմպոզիտների ֆիզիկամեխանիկական
հատկությունները* 123

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
Физическая химия	
<i>Арутюнов В. С., Веденеев В. И., Князев В. Д.</i> — О соотношении каналов в реакции атомов кислорода с этиленом	71
Неорганическая химия	
<i>Караханян С. С., Геворкян Э. А., Сагарунян С. А.</i> — Исследование взаимодействия криолита с гидроксидом натрия	79
Органическая химия	
<i>Саакян С. С., Гюльназарян А. Х., Маркарян Н. О., Паноян Г. А., Бабаян А. Т., Евстропов А. Н., Яворовская В. Е.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССХ. Бромирование аммониевых солей, содержащих пропен-2-ильную или пент-4-ен-2-инильную группу в присутствии третичных аминов. Синтез и определение антивирусной активности аммониевых солей, содержащих 2,3,4,5-тетрабромпентен-2-ильную или 4,5-дибромпентин-2-ильную группу . . .	84
<i>Казарян А. Ц., Геолециян А. Н., Нонезян Н. Г., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т.</i> — Алкилирование N-бензилальдиминов бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия	93
<i>Геолециян А. Н., Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Григорян Э. А., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т.</i> — Алкилирование бутадиеном α -С-замещенных N-бензилальдиминов	105
<i>Амбарцумян Э. Н., Ворсканян А. О., Довлатян В. В.</i> — Реакции хлоральамидов и хлоральгидразидов с изоцианатами	113
<i>Амбарцумян Э. Н., Ворсканян А. С., Довлатян В. В.</i> — Синтез новых производных арилсульфонамидов и арилсульфогидразидов	117
<i>Айрапетян С. М., Покрикян Г. В., Акопян Л. А.</i> — Физико-механические свойства мелонаполненных композитов на основе поливинилацетага	123

C O N T E N T S

Physical Chemistry

- Harutyunov V. C., Vedeneyev V. I., Knyazev V. D.*— On the Ratio of the Channels in the Reaction of Oxygen Atoms with Ethylene 71

Inorganic Chemistry

- Karakhanian S. S., Guevorkian Z. A., Saharounian S. A.*— A Study of the Reaction of Cryolite with Sodium Hydroxide 79

Organic Chemistry

- Sahakian T. A., Gyulnazarian A. Ch., Margarian N. H., Panosian H. A., Babayan A. T., Yeustropov A. N., Yavorovskaya V. E.*— Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCX. Bromination of Ammonium Salts Containing Propen-2-yl or Pent-4-en-2-ynyl Groups in the Presence of Tertiary of Amines. Synthesis and Determination of Antiviral Activity of Ammonium Salts Containing 2,3,4,5-Tetrabromopenten-2-yl or 4,5-Dibromopentyn-2-yl Groups . . . 84
- Kazarian A. Ts., Geoletsian A. N., Nonezian N. G., Haropian S. K., Martirosian G. T.*— Alkylation of N-Benzyl Aldimines by Butadiene in the Presence of Catalytic Amounts of Sodium 93
- Geoletsian A. N., Kazarian A. Ts., Misarian S. O., Grigorian E. A., Hakopian S. K., Martirosian G. T.*— α -C-Substituted-N-Benzaldimines Alkylation by Butadiene 105
- Hambartsumian E. N., Vorskianian A. S., Dovlatian V. V.*— The Reactions of Chloralamides and Chloralhydrazides with Isocyanates 113
- Hambartsumian E. N., Vorskianian A. S., Dovlatian V. V.*— The Synthesis of the new Derivatives of Arylsulfonamides and Arylsylfohydrazides 117
- Hayrapetian S. M., Pokrikian G. V., Hakopian L. A.*— Physico-Mechanical Properties of Chalk-Filled Composites Based on Polyvinylacetate . . . 123

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128

О СООТНОШЕНИИ КАНАЛОВ В РЕАКЦИИ АТОМОВ
КИСЛОРОДА С ЭТИЛЕНОМ

В. С. АРУТЮНОВ, В. И. ВЕДЕНЕЕВ и В. Д. КНЯЗЕВ

Институт химической физики АН СССР, Москва

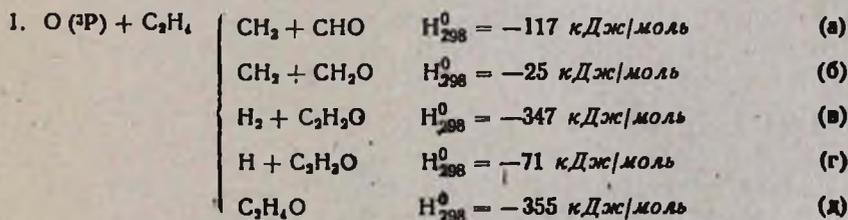
Поступило 10 XII 1990

Методом резонансной флуоресценции определено значение константы скорости брутто-реакции взаимодействия атомов кислорода с этиленом. Обнаружена зависимость относительного выхода атомов Н, образовавшихся в реакции атомов кислорода с этиленом, от давления в реакторе.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 29.

В цепных реакциях окисления углеводородов, в реакциях горения и экохимических процессах большую роль играют реакции бирадикалов с непредельными углеводородами. Такие бирадикалы, как О, S, CH_2 , CF_2 , SO, NH, PH и др., определяют важнейшие черты этих процессов. Общей особенностью реакций бирадикалов с непредельными углеводородами является их многоканальность, т. е. возможность образования в одной и той же реакции совершенно различных продуктов. Естественно, без знания соотношения скоростей этих элементарных стадий и их зависимости от внешних параметров, таких, как температура, давление, состав реагирующей смеси, трудно говорить о построении надежных механизмов сложных процессов окисления углеводородов. К сожалению, сейчас нет четких теоретических представлений и надежных однозначных экспериментальных данных даже по таким простейшим реакциям этого типа, как реакции атомов кислорода с ацетиленом и этиленом [1—3].

Реакция атомов кислорода с этиленом имеет, например, пять термодинамически разрешенных каналов.



Экспериментальному изучению только этой реакции за последние тридцать лет было посвящено несколько десятков работ [1]. Тем не менее, степень неопределенности в этом вопросе сейчас такова, что, например, по данным, полученным масс-спектроскопическими методами [4—6], основным и практически единственным каналом этой реакции является канал (а), по данным, полученным методом молекулярных пучков [7, 8],—канал (г). В ряде работ [9—12] даются промежуточные соотношения этих каналов.

В данной работе для определения соотношения каналов в этой реакции использовали метод резонансной флуоресценции. Хотя этот метод не столь универсален, как масс-спектрометрия, он позволяет с очень высокой чувствительностью регистрировать атомы и простые радикалы, особенно такие атомы, как О и Н. Высокая чувствительность принципиально необходима при изучении многоканальных реакций. Для правильной оценки соотношения каналов необходимо гарантировать отсутствие заметного вклада вторичных реакций с участием активных радикалов, образующихся в каналах основной реакции. Легко показать [2], что для этого должен выполняться критерий $k^1[O]_0 t \ll 1$, где k^1 —константа скорости наиболее быстрой вторичной реакции, $[O]_0$ —начальная концентрация атомов, O , t —время контакта реагентов до места регистрации. Для типичных струевых условий это означает, что $[O]_0 \ll 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Относительно легко достигаемая в методе резонансной флуоресценции чувствительность 10^9 см^{-3} позволяет гарантировать выполнение этого требования. В то же время каналы с отщеплением атомов Н или замещающих их групп по складывающимся сейчас представлениям типичны для реакций атомов кислорода с непредельными углеводородами, и их изучение может дать много для понимания механизма таких реакций.

Техника эксперимента подробно описана в [2]. Работа проводилась при комнатной температуре в струевых условиях при давлениях 0,08—9,5 *торр*, начальных концентрациях атомов кислорода 10^{10} — $7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, при не менее чем 100-кратном избытке этилена. Газами-разбавителями служили гелий и аргон. Скорость струи составляла 2,5—13 *м/с*, при этом вводилась поправка на аксиальную диффузию атомов. Методом резонансной флуоресценции регистрировались атомы О и Н с чувствительностью 10^9 см^{-3} .

Экспериментально было показано отсутствие зависимости результатов от начальной концентрации атомов кислорода, концентрации этилена, источника атомов О (в качестве источника атомов О использовали СВЧ-разряд в гелии с добавками O_2 или N_2O), диаметра реактора (применяли реакторы диаметром 20 и 11 *мм*).

Определенное нами значение константы скорости брутто-реакции (1) хорошо совпадает с другими результатами, полученными современными высокочувствительными методами, в которых можно гарантировать отсутствие заметного вклада вторичных реакций (табл.). Достигнутая сейчас точность в определении константы скорости брутто-реакции атомов кислорода с этиленом $\approx 5\%$ позволяет считать ее одной из наиболее точно определенных констант в газофазной кинетике, так что она может служить эталоном для доказательства отсутствия систематических ошибок в той или иной методике. Из данных таблицы следует, что в диапазоне давлений 0,35—200 *торр* величина этой константы практически постоянна.

Основной экспериментальный результат данной работы (см. также [2]) состоит в обнаружении зависимости относительного выхода атомов Н (концентрации образующихся атомов Н, отнесенной к концентрации поглощенных атомов О) от давления в реакторе. При 9,5 *торр* относитель-

ный выход атомов Н составляет всего $0,62 \pm 0,06$ от этой величины при давлении в 1,0 торр, т. е. наблюдается зависимость доли канала (г) от давления при не зависящей от давления брутто-константе скорости реакции (1). Анализ всей совокупности литературных данных по соотношению каналов в этой реакции (рис. 1) также убедительно свидетельствует о существовании такой зависимости. Из рис. 1 следует, что доля канала (1г) монотонно падает с ростом давления от 1 в условиях молекулярных пучков до $\approx 0,3$ при давлениях 20—30 торр и далее остается постоянной вплоть до давления в 760 торр.

Таблица
Результаты определения константы скорости
брутто-реакции $O + C_2H_4$ ($T=298\text{ K}$)

$K_1 \cdot 10^{13}$ см ³ /молек·с	P , торр	Метод	Год	Источник
8,44	1,3- 240	ИФ, РФ ОС, МС	1972	23
7,96	40	ИФ, РФ	1973	24
7,7	0,7-2,2	РС, МС	1974	4,5
7,5	5	ИФ, РФ	1976	25
7,01	26	ИФ, ХЛ	1977	26
7,17	40-200	ИФ, РФ	1982	27
7,9	0,4; 2; 6	РС, РФ	1983	10
7,7	50-100	ЛФ, ХЛ	1984	28
8,0	0,35-3,9	1984	1984	29
8,0	1,0	РС, РФ		Данные авторов

Среднее: $7,8 \pm 0,6$

Примечание: ИФ — импульсный фотолиз, ЛФ — лазерный фотолиз, РС — разрядно-струевая методика, РФ — резонансная флуоресценция, ХЛ — хемилуминесценция, МС — масс-спектрометрия, ОС — оптическая спектроскопия.

На базе имеющегося квантово-химического расчета этой системы [13] может быть предложено следующее объяснение этого явления [2, 9] (рис. 2). Первичным актом реакции является электрофильное присоединение атома $O(^3P)$ к двойной связи этилена с образованием триплетного несимметричного бирадикала CH_2-CH_2-O . При этом возможно образование двух различных электронных состояний первичного бирадикала, обозначаемых (π, π) и (π, σ) , не переходящих друг в друга при вращении вокруг связи C-C и отличающихся взаимной ориентацией P -электронных облаков атомов C и O. Эти состояния отличаются по энергии всего на $\approx 4,18$ кДж/моль при рассчитанной глубине потенциальной ямы в $\approx 62,7$ кДж/моль, однако их роль в реакции совершенно различна. Из состояния (π, π) распад первичного бирадикала на $H + CH_2CHO$ требует преодоления небольшого потенциального барьера всего в ≈ 25 кДж/моль, что на 37,6 кДж/моль ниже исходной энергии реагентов. Образующиеся при

этом продукты в условиях молекулярных пучков имеют нестатистическое распределение внутренней энергии, что позволяет сделать оценку времени жизни этого состояния $\tau(\pi, \pi) \leq 10^{-12} \text{ с}$ [8]. Это означает, что даже при давлениях, значительно превышающих атмосферное, быстрый распад через (π, π) -состояние на соответствующие продукты будет происходить независимо от внешних условий. В противоположность этому для радикалов в (π, σ) -состоянии аналогичный распад на продукты требует преодоления активационного барьера, превышающего энергию исходных реагентов. В бесстолкновительных условиях молекулярных пучков это закрывает возможность образования продуктов через (π, σ) -состояние, оставляя для них единственную возможность—обратный распад на исходные реагенты. Этим же объясняется, почему в условиях молекулярных пучков [7] единственным наблюдаемым каналом реакции (1) является канал (1г).

Рис. 1. Зависимость относительного выхода атомов Н в реакции (1) от давления; 1 — [7], 2 — [9], 3 — [10], 4 — [11], 5 — верхняя оценка по результатам [12], 6 — данные авторов.

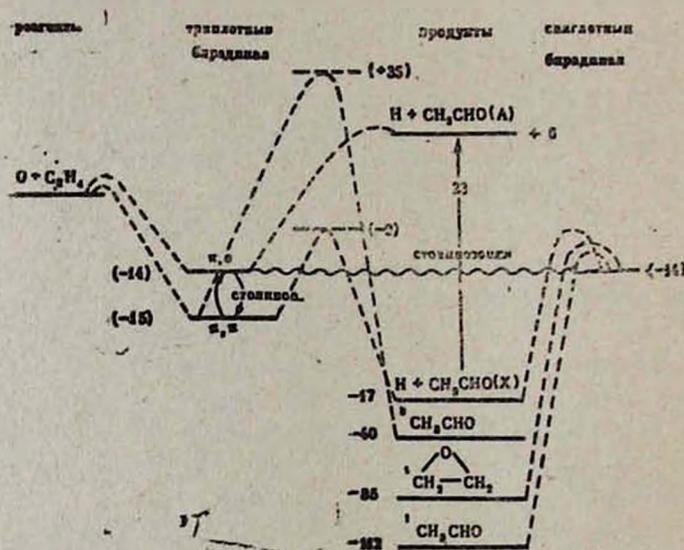
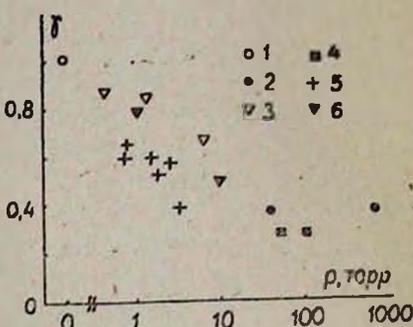


Рис. 2. Схематическая диаграмма уровней энергии для реакции (1).

Рост давления открывает возможность столкновительной стабилизации в (π, σ) -состоянии и одновременно, по нашему предположению, возможность столкновительного обмена между почти изоэнергетиче-

скими (π, π) и (π, σ)-состояниями. При этом для радикалов, перешедших из (π, σ) в (π, π)-состояние с еще достаточным запасом энергии, открывается возможность быстрого преодоления барьера в 25 кДж/моль с последующим распадом также по каналу (1г). В то же время увеличение давления открывает и возможность перехода из триплетного в изоэнергетическое синглетное состояние этого же бирадикала, в котором барьер на распад с образованием других продуктов существенно ниже. Таким образом, с ростом давления будет увеличиваться скорость стабилизации бирадикалов в (π, σ)-состоянии и одновременно скорость их перехода в синглетное состояние с последующим образованием синглетных продуктов, например ${}^1\text{CH}_2\text{CHO}$, который, обладая большим избытком энергии (≈ 468 кДж/моль), будет в основном распадаться с разрывом С—С связи, т. е. образуя продукты, соответствующие каналу (1а).

При высоких давлениях все радикалы, первоначально образовавшиеся в (π, σ)-состоянии, должны стабилизироваться в этом состоянии и затем перейти в синглетное состояние бирадикала с последующим распадом по каналу (1а). Таким образом, при высоких давлениях соотношение каналов (1а) и (1г) должно соответствовать соотношению состояний (π, σ) и (π, π) при образовании первичных триплетных бирадикалов. Согласно данным работ [9] и [11] (рис. 1), доля канала (1г) при высоких давлениях равна $\approx 0,3$. Но из предложенного механизма следует, что при низких давлениях, когда образование продуктов возможно только через (π, π)-состояние, сама константа скорости брутто-реакции расщепления атомов кислорода должна составлять ту же долю от этой константы при высоких давлениях, какую образование (π, π)-состояния составляет от всех актов образования триплетного бирадикала, т. е. $\approx 0,3$.

С целью обнаружения такой зависимости константы скорости брутто-реакции от давления были проведены опыты в диапазоне давлений 0,08—1,5 торр (получить данные при более низких давлениях не удалось из-за необходимости вводить слишком большую поправку на аксиальную диффузию атомов). Результаты представлены на рис. 3. Они свидетельствуют о реальном наличии такой зависимости от давления, которая, согласно схеме, должна описываться выражением:

$$K_1(P) = \alpha K_1^\infty + (1 - \alpha) K_1^- P / (P + P_0),$$

которое и использовалось для аппроксимации экспериментальных данных. Здесь K_1 —значение константы скорости брутто-реакции (1) при высоких давлениях, которое реально уже почти достигается при давлениях $P > 0,4$ торр, т. к. при больших давлениях отклонение от K_1 не превышает ошибки эксперимента, а величина α определяет значение константы скорости брутто-реакции при низких давлениях. На рис. 3 наряду с экспериментальными данными приведен результат аппроксимации полученной зависимости приведенной выше формулой по методу наименьших квадратов. Определенное таким образом значение $K_1^\infty = (8,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-13}$ см³/молекул·с совпадает со значением,

полученным нами ранее, и с литературными данными (табл.). При аппроксимации получены также значения $\alpha = 0,30$ и $P_0 = 0,12$, однако из-за большой погрешности измерений в области самых низких давлений точность их определения соответствует коэффициенту 3.

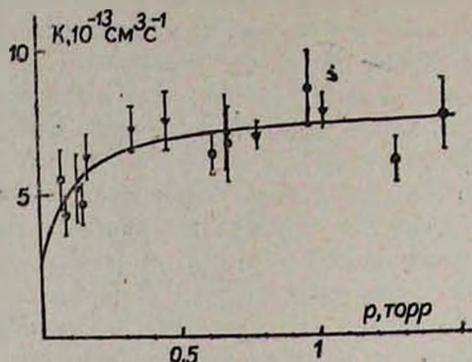


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции (1) от давления.
 $T = 298$ К. ∇ — диаметр реактора равен 2,0 см, \circ — 1,1 см.

Предложенная модель взаимодействия атомов кислорода $O(^3P)$ с молекулой этилена существенно образом опирается на расчет, проведенный в работе [13]. Справедливость основных результатов этого расчета и полученной на его основании схемы уровней этой системы (рис. 2) до сих пор подтверждается всеми имеющимися экспериментальными данными по реакции (1).

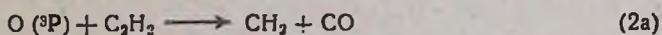
Более того, имеющиеся расчеты других аналогичных систем взаимодействия бирадикалов с непредельными углеводородами ($O + C_2H_2$ [14, 15], $S + C_2H_4$ и $S + C_2H_2$ [16], $CH_2 + C_2H_4$ [17, 18]) позволяют предположить наличие некоторых общих черт в механизме этих процессов.

Синглетные состояния этих бирадикалов могут реагировать непосредственно по пути наименьшего движения симметрии C_{2v} (т. е. перпендикулярно С-С связи) с образованием соответствующих циклических соединений, например, для атомов $O(^1D)$ и $S(^1D)$ — окиси этилена и этиленсульфида в основном состоянии [16, 19]. Радикалы CF_2 , для которых синглетное состояние является основным, реагируют с тетрафторэтиленом, приводя к образованию в основном перфторциклопропана [20], а возбужденные синглетные 1CH_2 радикалы — очень быстро, с константой скорости реакции $K = 2 \cdot 10^{-10}$ см³/молекул·с приводят в реакциях с этиленом и ацетиленом к образованию соответствующих циклопродуктов [21].

Как было показано расчетом этих систем [13—18], первоначальное взаимодействие триплетных бирадикалов с непредельными углеводородами происходит путем присоединения только к одному из атомов углерода при кратной связи с образованием соответствующего

триплетного же бирадикала*. Из рассмотрения поверхностей потенциальной энергии для соответствующих систем [13—17] можно сделать вывод, что канал превращения образовавшихся триплетных бирадикалов, связанный с 1,2-миграцией атома водорода или его заместителя, требует преодоления на этой триплетной поверхности значительного потенциального барьера. В то же время эти же бирадикалы имеют близко расположенные по энергии синглетные состояния, причем барьеры для аналогичной 1,2-миграции на синглетной поверхности оказываются существенно ниже [13, 16]. Это делает при наличии столкновений весьма вероятным путь реакции, связанный со столкновительным переходом на синглетную поверхность соответствующего бирадикала с последующей 1,2-миграцией, для которой требуется преодоление более низкого энергетического барьера. Образовавшиеся в результате такой миграции молекулярные продукты в основном синглетном состоянии имеют, как правило, очень большой избыток энергии и при не очень высоких давлениях распадаются с разрывом С-С связи. Скорость перехода бирадикалов из триплетного в синглетное состояние возрастает в присутствии тяжелых атомов [22], например в процессах с участием атома S или при наличии тяжелых заместителей атома Н, таких, как атом Вг.

При таком механизме, так же как и в случае реакции $O + C_2H_4$, можно ожидать существенного различия в соотношении каналов в условиях молекулярных пучков и при обычных давлениях, когда достаточно велика вероятность столкновительного перехода бирадикалов в синглетное состояние. Кроме того, расчеты показывают, что одно из первоначально образующихся состояний триплетного бирадикала может иметь величину барьера для образования продуктов, превышающую энергию исходных реагентов [13—15]. В этом случае возможность столкновительного перехода на синглетную поверхность потенциальной энергии может приводить к увеличению константы скорости грунто-реакции по сравнению с бесстолкновительными условиями молекулярных пучков, аналогично наблюдаемому для реакции $O + C_2H_4$. Наличием такого механизма, связанного со столкновительным переходом бирадикалов в синглетное состояние, можно в принципе объяснить и расхождение расчетных величин, полученных в предположении одной поверхности потенциальной энергии, для соотношения каналов и зависимости этого соотношения от температуры в реакции:



полученной в [15], с экспериментальными данными, цитируемыми в этой же работе и в работах [3, 6].

* Первоначальное присоединение бирадикала сразу к обоим атомам углерода с образованием соответствующего циклопродукта в основном синглетном состоянии запрещено и по спину, и по симметрии состояния [19], поэтому этот процесс приводил бы к возбужденному триплетному состоянию этого циклопродукта, что оказывается энергетически менее выгодным.

ԹԹՎԱՆԻ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ԷԹԻԼԵՆԻ ՀԵՏ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՂԻՆԵՐԻ ՀԱՐԱՐԵՐԱԿՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՈՎ, Վ. Ի. ՎԵԴԵՆԵՅԵՎ և Վ. Դ. ԿՆՅԱԶԵՎ

Ռեզոնանսային ֆլուորեսցենցիայի մեթոդով որոշվել է թթվածնի ատոմների էթիլենի հետ փոխազդեցության ռեակցիայի արագության հաստատունը: Հայտնաբերվել է $O + C_2H_4 \rightarrow H + C_2H_3O$ ռեակցիայում ջրածնի ատոմների հարաբերական ելքի կախվածությունն ռեակտորում առկա ճեղքմից: Առաջադրված է այդ երևույթի հնարավոր բացատրությունը:

ON THE RATIO OF THE CHANNELS IN THE REACTION OF
OXYGEN ATOMS WITH ETHYLENE

V. C. HARUTYUNOV, V. I. VEDENEYEV and V. D. KNYAZEV

By the method of resonance fluorescence the value of the total rate constants of the title reaction has been determined. The dependence of relative output of H atoms formed by $O + C_2H_4 \rightarrow H + C_2H_3O$ reaction on pressure has been noticed. A possible explanation of this phenomenon has been suggested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Cvetanovic R. J., Singleton D. L.—Rev. Chem. Intermed., 1984, v. 5, p. 123.
2. Александров Е. Н., Арутюнов В. С., Веденеев В. И., Князев В. Д., Козлов С. Н.—Хим. физика, 1987, т. 6, с. 1413.
3. Александров Е. Н., Арутюнов В. С., Дубровина И. В., Козлов С. Н.—Хим. физика, 1983, т. 2, с. 1050.
4. Slagle I. R., Pruss F. J., Gutman D.—Int. J. Chem. Kinet., 1974, v. 6, p. 111.
5. Slagle I. R., Pruss F. J., Gutman D.—J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 663.
6. Blumenberg B., Hoyerman K., Stevert R.—16th Symposium (International) on Combustion, Pittsburg: Combustion Institute, 1976, p. 841.
7. Buss R. J., Baseman R. J., O. He, Lee Y. T.—J. Photochem., 1981, v. 17, p. 389.
8. Kleinnarmanns K., Luntz A. C.—J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1956.
9. Hunziker H. F., Knepe H., Wendt H. R.—J. Photochem., 1981, v. 17, p. 377.
10. Shridharan U. S., Kaufman F.—Chem. Phys. Lett., 1983, v. 102, p. 45.
11. Smalley J. F., Nesbitt F. L., Klemm R. B.—J. Phys. Chem., 1986, v. 90, p. 491.
12. Temps F., Wagner H. Gg.—Max-Planck-Institute für Stömungenforshung. Bericht 18/1982.
13. Dupuis M., Wendolski J. J., Tokada T., Lester W. A.—J. Chem. Phys., 1982, v. 76, pp. 481, 488.
14. Harding L. B.—J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 10.
15. Harding L. B., Wagner A. F.—J. Phys. Chem., 1986, v. 90, p. 2974.
16. McKee M. L.—JACS, 1986, v. 108, p. 5059.
17. Bodor N., Dewar M. J. S., Wasson J. S.—JACS, 1972, v. 94, p. 9095.
18. Stroni M., Raimondi M., Copper D. L., Serrat J.—JCSFT 2, 1987, v. 83, p. 1651.
19. Пурсон Р.—Правила симметрии в химических реакциях. М., Мир, 1979.
20. Saunders D., Heicklen J.—JACS, 1965, v. 87, p. 2038.
21. Canosa-Mas C. E., Prey H. M., Walsh R.—JCSFT 2, 1985, v. 81, p. 283.
22. Salem L.—Electrons in Chemical Reactions: First Principles: John Wiley and Sons: New York, 1982.
23. Davis D. D., Huie R. E., Herron J. T., Kurylo M. J., Braun W.—J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 4868.
24. Kurylo M. J., Huie R. E.—J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 1258.

25. Manning R. G., Braun W., Kurylo M. J. — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, P. 2609.
 26. Atkinson R., Pitts J. N. — J. Phys. Chem., 1977, v. 67, p. 38.
 27. Nicoulch J. M., Ravishankara A. R. — 19th Symposium (International) on Combustion. Pittsburgh; Combustion Institute, 1982, p. 23.
 28. Perry R. A. — J. Chem. Phys., 1984, v. 80, p. 153.
 29. Park J. Y., Sawyer P. F., Heaven M. C., Gutman D. — J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 2821.

Армянский химический журнал, т. 44, № 2, стр. 79—83 (1991 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.161:546.33—36

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРИОЛИТА С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ

С. С. КАРАХАНЯН, З. А. ГЕВОРКЯН и С. А. САГАРУНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армении, Ереван

Поступило 27 XI 1989

Исследована скорость разложения криолита раствором гидроксида натрия. Установлено, что скорость реакции в исследуемой области скорости вращения мешалки практически не зависит от нее. Определены суммарный временной порядок, кажущаяся константа скорости и кажущаяся энергия активации реакции. Установлено, что при 160° и времени контакта фаз 45 мин реакция практически завершается.

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

Производство алюминия дает большое количество отходов в виде шлама, образующегося после содовой абсорбции фтористых газов, отработанных катодных блоков, пыли электрофильтров, хвостов флотации и угольной пены, которые при выбросе загрязняют окружающую среду; при этом теряются такие полезные компоненты, как фтор, натрий и алюминий в довольно больших количествах. Анализ твердых отходов Канакерского алюминиевого завода показал следующий средний химический состав, масс. %: Na_3AlF_6 —30,4; AlF_3 —6,0; Al_2O_3 —30,0; сажа и смола—28,98; SiO_2 —1,31; F_2O_3 —1,5; SO_4^{2-} —2,5. Известны способы переработки этих отходов каустической содой, позволяющие извлекать из них полезные компоненты [1, 2]. Однако механизм взаимодействия отдельных полезных компонентов (Na_3AlF_6 , AlF_3 , Al_2O_3) не выявлен. Для выявления механизма выщелачивания AlF_3 и Al_2O_3 в работах [3, 4] исследованы закономерности их взаимодействия с гидроксидом натрия.

Целью настоящей работы является изучение кинетики взаимодействия третьего компонента—криолита с гидроксидом натрия.

Экспериментальная часть

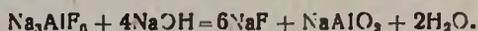
Исследование проводилось в термостатированной трехтубусной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Температура процесса поддерживалась с точностью до $\pm 0,1^\circ$.

Исходным веществом являлся раствор гидроксида натрия, приготовленный из препарата марки «х.ч.» и криолит марки «ч» β -модификация, со следующим гранулометрическим составом:

Таблица

Размер частиц, мк	30—20	20—15	15—10	10—5	<5
Кол-во частиц, %	10,25	20,66	19,75	15,12	34,22

В 250 мл раствора гидроксида натрия концентрации 31 г/л по $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ вводили навеску криолита в количестве, соответствующем стехиометрии реакции:



После смешивания компонентов через определенное время в колбу опускали специально приготовленное из винилпласта фильтрующее приспособление, соединенное с вакуум-насосом. Оно позволяло в течение одной секунды отбирать пробу отфильтрованного раствора, в которой из-за отсутствия одного из реагирующих компонентов (криолита) реакция практически останавливалась. В растворе определяли количество фтор-иона по методике [5] и рассчитывали степень прохождения реакции.

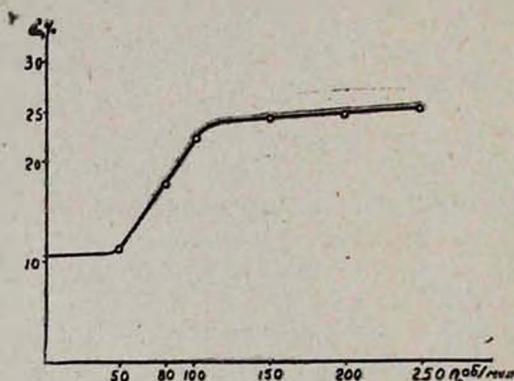


Рис. 1. Зависимость степени прохождения реакции от скорости вращения мешалки

Предварительные опыты проводили при различных скоростях вращения мешалки, температуре 40° и времени выдержки 60 мин (рис. 1). Как видно из рисунка, при скорости вращения мешалки $n = 0—50$ об/мин степень прохождения реакции (α) меняется незначительно (10,5—11,5%), что, очевидно, объясняется неполным перемешиванием твердой фазы. Дальнейшее увеличение скорости вращения мешалки (60—100 об/мин) повышает степень превращения и при скоростях вращения мешалки 150—250 об/мин степень прохождения реакции практически не меняется. Это говорит о том, что в указанном интервале (150—250 об/мин) скорости вращения мешалки и температуре 40° скорость реакции не зависит от скорости вращения мешалки.

В дальнейшем опыты проводили при постоянной скорости вращения мешалки 250 об/мин и различных температурах 40—90° (рис. 2).

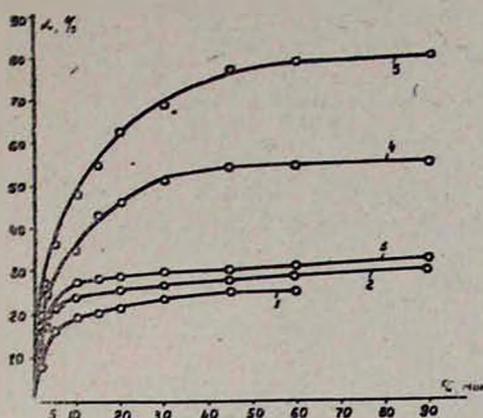


Рис. 2. Зависимость степени превращения реакции от времени при различных температурах, °C: 1—40, 2—60, 3—70, 4—80, 5—90.

Как видно из рис. 3, наблюдается прямолинейная зависимость обратной концентрации ($1/c$) от времени (τ), что соответствует реакции второго порядка ($n = 2$).

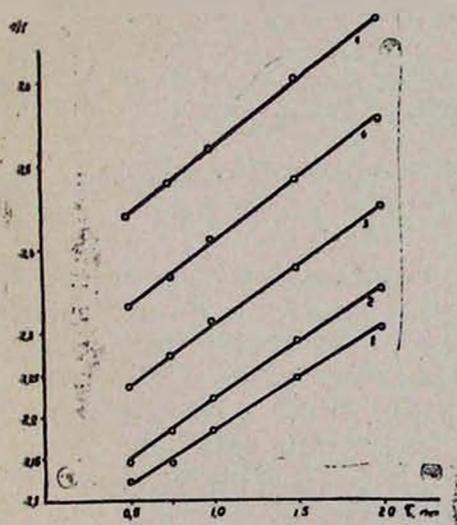


Рис. 3. Зависимость обратной концентрации от врем.ли. °C при: 1—4), 2—60, 3—70, 4—80, 5—9).

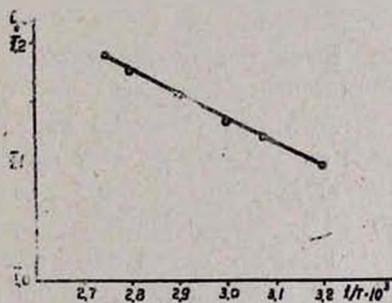


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной термодинамической температуры.

Построив графическую зависимость K от $1/T$ (рис. 4), определили кажущуюся энергию активации E реакции по формуле:

$$\operatorname{tg} \varphi = -E/(2,3R).$$

Таблица 2

Значения кажущейся константы скорости реакции (K) при различных температурах с соответствующими коэффициентами корреляции (r)

Температура, °C	40	60	70	80	90
$K, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	0,125	0,135	0,143	0,150	0,155
r	1,0	0,95	1,0	1,0	0,96

Расчетная величина кажущейся энергии активации равна 4120 Дж/моль.

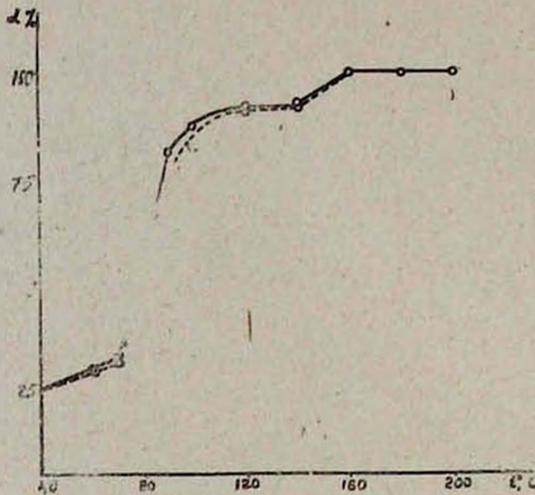


Рис. 5. Зависимость степени прохождения реакции от температуры: 1 — при времени контакта фаз 60 мин, 2 — 45 мин.

Были проведены также опыты по определению зависимости степени прохождения реакции от температуры при постоянном времени контакта фаз (45 и 60 мин). Как следует из кривых рис. 5, в интервале температур 40—70° степень превращения меняется незначительно (25—31%), при температуре же 70—90° прямолинейно растет от 31 до 82%. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому увеличению степени превращения и при 160° и времени контакта фаз 45 мин реакция практически завершается.

ԿՐԻՈՒՄԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻՐՈՔՍԻՂԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ս. Ս. ԿՈՐԱԿԱՆՅԱՆ, Զ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Ս. Ա. ՍԱՀԱՐՈՒՅԱՆ

Հետազոտված է կրիոլիտի և նատրիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցությունը: Հաստատված է, որ ռեակցիայի արագությունը խառնիչի պտտման հե-

տաղաթվող տիրույթում գործնականում կախված չէ նրանից: Որոշված է
աեակցիայի զոմարային կարգը, նրա արագության թվացող հաստատունը
և թվացող ակտիվացման էներգիան: Հաստատված է, որ 160° շերմաստիճա-
նում և ֆազերի շփման 45 րոպե ժամանակամիջոցում աեակցիան գործնա-
կանորեն ավարտվում է:

A STUDY OF THE REACTION OF CRYOLITE WITH SODIUM HYDROXIDE

S. S. KARAKHANIAN, Z. A. GUEVORKIAN and S. A. SAHAROUNIAN

The rate of decomposition of cryolite by sodium hydroxide so-
lution has been studied.

It has been established that the reaction rate essentially does not
depend on a stirrer rotation rate over the examined region of rotation
rate.

The total time order, the apparent rate constant and the apparent
reaction activation energy have been determined.

It has been established that at 160° and in 45 *min* time of phase
contact the reaction practically is completed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Клименко В. А. — Регенерация фтористых солей из твердых отходов электроли-
тического производства алюминия. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд.
техн. наук. Иркутск, 1973, с. 21.
2. Дубчак Р. В. — Переработка отходов алюминиевого производства за рубежом,
М., 1978, с. 30.
3. Геворкян З. А., Караханян С. С., Сагарунян С. А. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42,
№ 5, с. 284.
4. Караханян С. С., Геворкян З. А., Сагарунян С. А. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43,
№ 6, с. 367.
5. Киселева Е. К. — Анализ фторсодержащих соединений. М., Химия, 1966.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.944.1+547.223/233+616.921.5

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

ССХ. БРОМИРОВАНИЕ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ
ПРОПЕН-2-ИЛЬНУЮ ИЛИ ПЕНТ-4-ЕН-2-ИНИЛЬНУЮ ГРУППУ В
ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ. СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ
АНТИВИРУСНОЙ АКТИВНОСТИ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ
2,3,4,5-ТЕТРАБРОМПЕНТЕН-2-ИЛЬНУЮ ИЛИ
4,5-ДИБРОМПЕНТИН-2-ИЛЬНУЮ ГРУППУ.

Т. А. СААКЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. О. МАРКАРЯН, Г. А. ПАНОСЯН,
А. Т. БАБАЯН, А. Н. ЕВСТРОПОВ и В. Е. ЯВОРОВСКАЯ

Институт органической химии АН Армении, Ереван
Новосибирский государственный медицинский институт

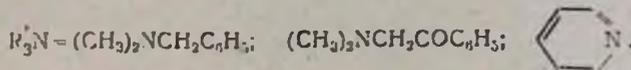
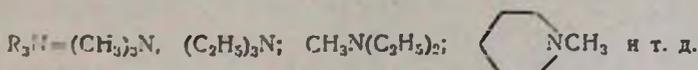
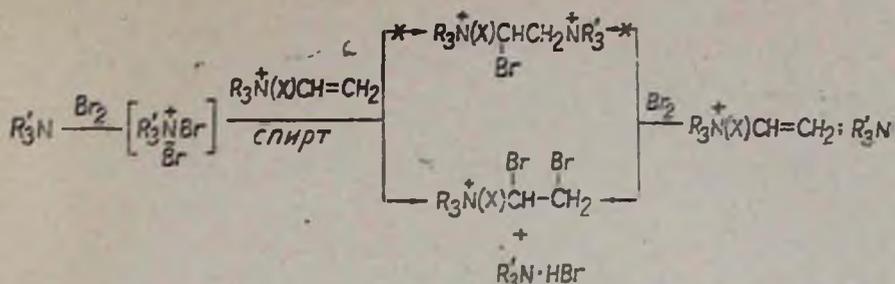
Поступило 28 VI 1990

Изучено взаимодействие четвертичных аммониевых солей, содержащих пропен-2-ильную или пент-4-ен-2-инильную группу с бромом в присутствии третичных аминов, не содержащих β -Н. Показано, что при этом образуются сложные смеси, где основными компонентами являются продукты аддитивного присоединения брома к исходным аммониевым солям и гидробромиды взятых аминов. Синтезированы аммониевые соли, содержащие 2,3,4,5-тетрабромпентен-2-ильную и 4,5-дибромпентин-2-ильную группу. Определена антивирусная активность синтезированных соединений.

Табл. 5, библиографических ссылок 12.

Бромирование 1,3-диенов и 1,3-диенаммониевых солей в присутствии третичных аминов, не содержащих β -Н, приводит в основном к продуктам сопряженного бромирования—моноаммониевым солям с 4-бромалкен-2-ильной группой в первом и смеси 1,4-бисаммониевых солей с 3-бромалкен-1-ильной или 1-бромалкен-2-ильной общей группой во втором случае [1—4]. В то же время бромирование циклических олефинов (циклогексена, циклопентена) в присутствии пиридина и хинолина приводит преимущественно к дибромидам исходных соединений [5]. Аналогичные данные получены и при бромировании 3,7-диметиленбицикло[3, 3, 1]нона в присутствии пиридина [6].

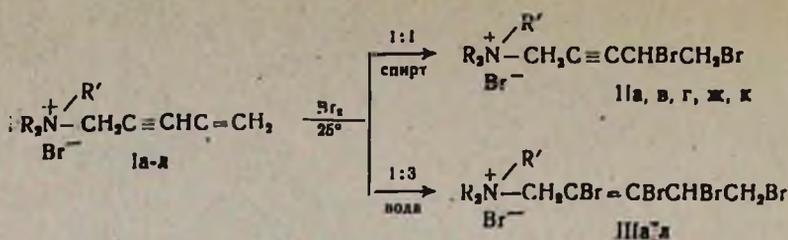
Настоящее сообщение посвящено изучению реакции бромирования аммониевых солей с пропен-2-ильной или пент-4-ен-2-инильной группой в присутствии пиридина, диметилбензил- и диметилфенацетил-аминов в этаноле. Оказалось, что при этом образуются сложные смеси, где основными компонентами (ПМР) являются продукты аддитивного присоединения брома к исходным аммониевым солям и гидробромиды взятых аминов. Изменение порядка добавления реагентов (спиртовый раствор аммониевой соли добавлялся к предварительно полученному бромаммонийбромиду) не привело к существенному изменению состава образующихся смесей. Продукты сопряженного присоединения в обоих случаях не образуются.



Учитывая, что аммониевые соли, содержащие бромалкильные группы, представляют определенный интерес в качестве противовирусных препаратов [7], и что аддитивное бромирование аллиламмониевых систем почти не изучено, а пентениламмониевых не изучено вообще, мы сочли целесообразным исследовать бромирование указанных аммониевых соединений и в отсутствие третичных аминов. Данные по бромированию солей с группами аллильного типа приведены в работе [8].

При бромировании аммониевых солей, содержащих пент-4-ен-2-инильную группу (Ia-л), оказалось, что в зависимости от соотношения реагирующих веществ, а также природы растворителя можно получить как ди-, так и тетрабромаддукты. Так, взаимодействием эквимолярных количеств солей (Ia, в, г, ж, к) и брома в этаноле при комнатной температуре были получены продукты региоселективного присоединения брома к терминальной двойной связи исходных солей, что согласуется с литературными данными о галоидировании винилацетиленовых систем [9]. Физико-химические константы и спектры ПМР синтезированных триалкил(4,5-дибромпентин-2-ил)аммонийбромидов (IIa, в, г, ж, к) приведены в табл. 2 и 3. Надо отметить, что в этаноле при соотношении как 1:2, так и 1:3 индивидуальных продуктов присоединения не удалось выделить. Образуются смеси ди- и тетрабромаддуктов. В отличие от этого индивидуальные продукты присоединения брома к исходным аммониевым солям—триалкил(2,3,4,5-тетрабромпентин-2-ил)аммонийбромиды (IIIa-л) были получены при проведении бромирования в воде при соотношении соль—бром, 1:3.



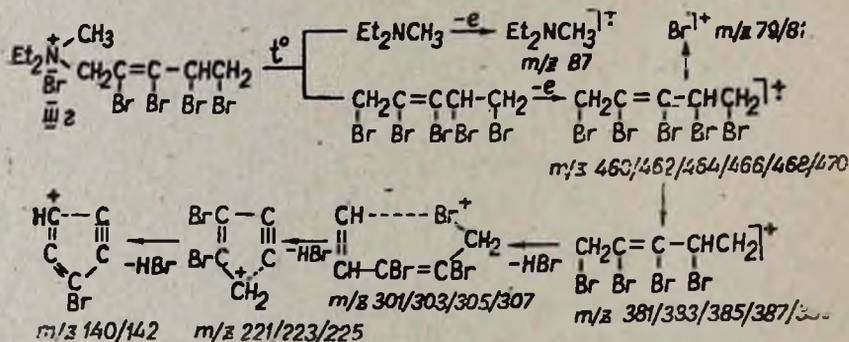


- а. R=R'=CH₃; б. R=CH₃, R'=C₂H₅; в. R=CH₃, R'=C₃H₇; г. R=C₂H₅, R'=CH₃;
 д. R=R'=C₂H₅; е. R=C₂H₅, R'=C₃H₇; ж. R=C₃H₇, R'=CH₃; з. R=C₃H₇, R'=C₂H₅;
 и. R=R'=C₃H₇; к. R=C₄H₉, R'=CH₃; л. R=C₄H₉, R'=C₃H₅.

Строение полученных соединений доказано с помощью ИК, ПМР и масс-спектрометрии. В ИК спектрах солей, содержащих 2,3,4,5-тетрабромпентен-2-ильную группу (III а-л), имеются поглощения в области 1600—1610 см⁻¹, характерные для —СВг=СВг—группы [10], солей с 4,5-дибромпентин-2-ильной группой (II а, в, г, ж, к)—в области 2260 см⁻¹ (—С≡С—). В обоих случаях имеются интенсивные поглощения в области 570—590 см⁻¹, характерные для связи С-Вг.

Параметры спектров ПМР полученных соединений обобщены в табл. 3 и 5. Как видно из этих данных, бромирование 2,3-тройной связи в аммониевых соединениях сопровождается слабопольным смещением сигналов протонов не только соседней с аммонийным азотом метиленовой группы, что ранее наблюдалось нами в случае бромирования солей, содержащих группы пропаргильного типа [11], но и протонов группы СНВг, также соседней с кратной связью.

Масс-спектры снимали в ионизационной камере при температуре 150—170°. Надо отметить, что при этом соли распадаются на компоненты, фрагментацию которых можно проиллюстрировать схемой распада осколков соли III г.



Антивирусную активность соединений (Ia-л, IIa-л, IIIa, в, г, ж, к) определяли по методу [12] с определением химиотерапевтического индекса (ХТИ), являющегося отношением максимальной переносимой дозы вещества к минимальной его активной концентрации. Согласно данным испытаний, соль Ia обладает активностью в отношении вирусов везикулярного стоматита (Indiana) и простого герпеса (ВПГ-1) с ХТИ-1 и 2, соответственно, а соль IIIж—в отношении вируса вези-

кулярного стоматита с ХТИ=1. Остальные соли антивирусную активность не проявляют.

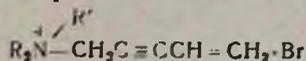
Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометрах «UR-20» и «Spesord 751R» в вазелиновом масле и в виде таблеток с КВг. Спектры ПМР снимали на спектрометре «Perkin-Elmer R12B» с рабочей частотой 60 МГц. Хим. сдвиги приведены относительно ГМДС. Растворители D₂O и CD₃OD. Масс-спектры снимали на приборе «MX-1320» при прямом вводе образца в область ионизации и ионизационном напряжении 70 эВ. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей 1-бутанол—этанол—вода—уксусная кислота, 10:7:4:6. Проявитель—пары йода.

Исходные аммониевые соли с пент-4-ен-2-инильной группой (Ia-l) синтезированы взаимодействием диалкил(пент-4-ен-2-инил)аминов с соответствующими алкилгалогенидами. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Аммониевые соли, содержащие пент-4-ен-2-инильную группу (а л)



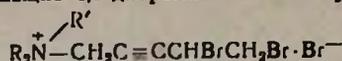
Соединение	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		R _f	M (титрометр)	
					Br	N		Br	N		найд.	выч.
Ia	CH ₃	CH ₃	99	153—154	39,21	6,90	C ₈ H ₁₄ BrN	39,21	6,86	0,43	203	204
Iб	CH ₃	C ₂ H ₅	76	*	36,90	5,92	C ₉ H ₁₆ BrN	36,70	6,42	0,42	217	218
Iв	CH ₃	C ₃ H ₇	64	*	33,70	6,23	C ₁₀ H ₁₈ BrN	34,48	6,03	0,46	227	232
Iг	C ₂ H ₅	CH ₃	67	*	34,90	6,00	C ₁₀ H ₁₈ BrN	34,48	6,03	0,30	226	232
Id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	85	111—112	33,00	6,25	C ₁₁ H ₂₀ BrN	32,52	6,69	0,37	228	246
Ie	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	79	121—122	29,09	5,65	C ₁₂ H ₂₂ BrN	30,74	5,38	0,50	265	260
Iж	C ₃ H ₇	CH ₃	69	*	30,88	5,53	C ₁₂ H ₂₂ BrN	30,74	5,33	0,39	259	260
Iз	C ₃ H ₇	C ₃ H ₅	85	*	29,42	5,01	C ₁₃ H ₂₄ BrN	29,20	5,11	0,45	273	274
Iи	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	67	103—104*	24,10	5,0	C ₁₁ H ₂₀ BrN	27,78	4,84	0,5	286	288
Iк	C ₄ H ₉	CH ₃	69	14—155	27,67	4,89	C ₁₄ H ₂₆ BrN	27,78	4,8	0,41	259	288
Iл	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	67	94—95*	25,70	4,70	C ₁₅ H ₂₈ BrN	26,49	4,63	0,52	301	302

* Вещество гигроскопично

Взаимодействие брома со смесью третичного амина и спиртового раствора аммониевой соли, содержащей пропен-2-ильную или пент-4-ен-2-инильную группу. К смеси 0,05 моля третичного амина (пиридин, диметилбензил- и диметилфенацетамин) и раствора 0,05 моля аммониевой соли с пропен-2-ильной или пент-4-ен-2-инильной группой в 30 мл этанола при перемешивании и —10° добавляли по каплям 0,05 моля брома. Перемешивание в тех же условиях продолжали еще 4 ч, после чего растворитель отгоняли под умеренным вакуумом (40—

Таблица 2

Аммониевые соли, содержащие 4,5-дибромпентин-2-ильную группу (IIa, в, г, ж, к)

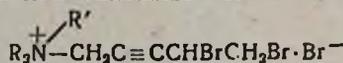


Соединение	R	R'	Выход, %	Т. пла. °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		R _f	M (титрометр)	
					Br ⁻	N		Br ⁻	N		найд.	выч.
IIa	CH ₃	CH ₃	65	137—138	21,71	3,85	C ₈ H ₁₄ Br ₃ N	21,98	3,85	0,51	368	364
IIв	CH ₃	C ₃ H ₇	86	123—124	20,23	3,63	C ₁₀ H ₁₈ Br ₃ N	20,41	3,57	0,42	395	392
IIг	C ₂ H ₅	CH ₃	84	104—105*	20,04	3,75	C ₁₀ H ₁₈ Br ₃ N	20,41	3,57	0,36	399	392
IIж	C ₃ H ₇	CH ₃	84	87—88*	19,08	3,10	C ₁₂ H ₂₂ Br ₃ N	19,05	3,33	0,50	421	420
IIк	C ₄ H ₉	CH ₃	60	*	17,70	2,97	C ₁₁ H ₂₀ Br ₃ N	17,86	3,12	0,58	452	448

* Вещество гигроскопично.

Таблица 3

Спектры ПМР аммониевых солей IIa, в, г, ж, к



Соединение	Спектр ПМР, δ, м. д.; J, Гц			
	CH ₂ Br	CHBr	⁺ NCH ₂ C≡	R ₃ NR'
IIa*	4,03 м и 4,06 м	5,31 м	4,40 м и 4,50 м	3,32 с (9H, ⁺ NCH ₃)
IIв	3,89 м и 3,92 м	5,10 м	4,42 м и 4,43 м	0,96 м (3H, ⁺ NCH ₂ CH ₂ CH ₃), 1,42 ÷ 2,15 м (2H, ⁺ NCH ₂ CH ₂ CH ₃), 2,97 ÷ 3,66 м (2H, ⁺ NCH ₂ C ₃ H ₇), 3,20 с (6H, ⁺ NCH ₃)
IIг	4,00 м и 4,03 м	5,31 м	4,29 м и 4,43 м	1,40 т (6H, ⁺ NCH ₂ CH ₃ , J 7,5), 3,15 с (3H, ⁺ NCH ₃), 3,55 к (4H, ⁺ NCH ₂ CH ₃)
IIж	4,18 м и 4,20 м	5,28 м	4,34 м и 4,48 м	1,08 м (6H, ⁺ NCH ₂ CH ₂ CH ₃), 1,56 ÷ 2,24 м (4H, ⁺ NCH ₂ CH ₂ CH ₃), 3,04 ÷ 3,74 м (4H, ⁺ NCH ₂ C ₃ H ₇), 3,25 с (3H, ⁺ NCH ₃)
IIк	4,00 м и 4,03 м	5,24 м	4,30 м и 4,44 м	1,03 м (6H, ⁺ NCH ₂ CH ₃), 1,25 ÷ 2,20 м (8H, ⁺ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃), 3,11 ÷ 3,71 м (2H, ⁺ NCH ₂ C ₃ H ₇), 3,20 с (3H, ⁺ NCH ₃)

* Масс-спектр соединения IIa, m/z (относительная интенсивность, %): 368 (5), 306 (13), 304 (13), 302 (5), 227 (39), 225 (69), 223 (39), 135 (94), 144 (41), 143 (94), 142 (41), 82 (91), 81 (37), 80 (91), 79 (37), 59 (100).

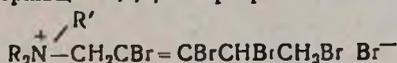
50 мм рт ст). Остаток несколько раз промывали абс. эфиром и сушили. Согласно данным ПМР, в результате получают сложные смеси, где основными компонентами являются продукты аддитивного присоединения брома к взятым солям и гидробромиды исходных аминов. Сигналы, характерные для продуктов сопряженного присоединения, не обнаружены. Аналогичная картина наблюдается и при проведении реакции при 0°. Такие же смеси образуются и при изменении очередности взаимодействия реагентов, когда к предварительно полученному бромаммонийбромиду добавлялся спиртовый раствор соли.

Синтез аммониевых солей, содержащих 4,5-дибромпентен-2-ильную группу (II а, в, г, ж, к). К раствору 0,01 моля исходной аммониевой соли (I а, в, г, ж, к) в 25 мл этанола при комнатной температуре и интенсивном перемешивании добавляли по каплям эквимольное количество брома. Через 4 ч растворитель отгоняли под умеренным вакуумом (40—50 мм рт ст), осадок несколько раз промывали абсолютным эфиром, фильтровали (в случае гигроскопичных солей декантировали) и сушили. Данные приведены в табл. 2, 3.

Синтез аммониевых солей, содержащих 2,3,4,5-тетрабромпентен-2-ильную группу (III а-л). К раствору 0,01 моля солей (I а-л) в 25 мл воды при комнатной температуре добавляли по каплям трехкратное мольное количество брома. Через 4 ч осевший комплекс промывали водой и сушили. Разложение комплексов проводили их растворением в ацетоне марки «х.ч.». Через 6—8 мин выделяли осевшую соль, промывали абс. эфиром и сушили. Данные приведены в табл. 4, 5.

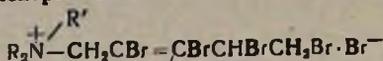
Таблица 4

Аммониевые соли, содержащие 2,3,4,5-тетрабромпентен-2-ильную группу (III а-л)



Соединение	K	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		R _f	M (титрометр.)	
					Br ⁻	N		Br ⁻	N		найд.	выч.
IIIа	CH ₃	CH ₃	91	151—152	15,51	3,03	C ₈ H ₁₄ Br ₅ N	15,15	2,67	0,36	520	524
IIIб	CH ₃	C ₂ H ₅	93	136—138	14,99	2,50	C ₉ H ₁₀ Br ₅ N	15,87	2,60	0,39	534	538
IIIв	CH ₃	C ₃ H ₇	87	152—153	14,46	2,54	C ₁₀ H ₁₈ Br ₅ N	14,49	2,54	0,51	553	552
IIIг	C ₂ H ₅	CH ₃	77	149—150	14,52	2,87	C ₁₀ H ₁₈ Br ₅ N	14,49	2,54	0,13	550	552
IIIд	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	96	139—140	14,30	2,19	C ₁₁ H ₂₀ Br ₅ N	14,13	2,47	0,45	572	566
IIIе	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	82	144—145	13,82	2,53	C ₁₂ H ₂₂ Br ₅ N	13,79	2,41	0,53	580	580
IIIж	C ₃ H ₇	CH ₃	93	157—160	13,73	2,11	C ₁₂ H ₂₂ Br ₅ N	13,79	2,41	0,48	579	580
IIIз	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	79	145—146	13,45	2,50	C ₁₃ H ₂₄ Br ₅ N	13,47	2,36	0,46	595	594
IIIи	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	82	98—99	13,18	2,45	C ₁₄ H ₂₆ Br ₅ N	13,18	2,30	0,51	606	608
IIIк	C ₄ H ₉	CH ₃	74	136—137	13,14	2,27	C ₁₄ H ₂₆ Br ₅ N	13,18	2,30	0,52	609	608
IIIл	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	84	гипр.	12,84	2,33	C ₁₅ H ₂₈ Br ₅ N	12,86	2,25	0,55	624	622

Спектры ПМР аммониевых солей III-a



Соединение	Спектр ПМР, δ , м. д.; J, Гц			
	CH ₂ Br	CHBr	⁺ NCH ₂ CBr=	R ₂ N ⁺ R'
1	2	3	4	5
IIIa*	4,04 д, J=8,0	5,97 т, J=8,0	4,96 м и 4,98 м J _{гем.} =15,0	3,38 с (9H, ⁺ NCH ₃)
IIIб	4,08 м и 4,10 м	5,91 дд, J ₁ =8,9, J ₂ =6,5	4,93 м и 4,97 м J _{гем.} =15,0	1,43 т (3H, ⁺ NCH ₂ CH ₃ , J=7,5) 3,35 с (6H, ⁺ NCH ₃), 3,77 к (2H, ⁺ NCH ₂ CH ₃)
IIIв**	4,11 м и 4,13 м	6,00 дд, J ₁ =8,9, J ₂ =6,5	4,95 м и 5,00 м J _{гем.} =15,0	1,16 м (6H, ⁺ NCH ₂ CH ₂ CH ₃), 1,60÷2,0 м (4H, ⁺ NCH ₂ CH ₂ CH ₃), 3,40 с (3H, ⁺ NCH ₃), 3,25÷3,8 м (4H, ⁺ NCH ₂ C ₂ H ₅)
IIIг***	4,09 д, J=8,0	6,00 дд, J ₁ =8,9, J ₂ =6,5	4,95 м и 5,00 м J _{гем.} =15,0	1,47 т (6H, ⁺ NCH ₂ CH ₃ , J=7,5) 3,29 с (3H, ⁺ NCH ₃), 3,69 к (4H, ⁺ NCH ₂ CH ₃)
IIIд	4,04 д J=8,0	5,97 т, J=8,0	4,95 м и 4,97 м J _{гем.} =15,0	1,40 т (9H, ⁺ NCH ₂ CH ₃ , J=7,5), 3,6 к (6H, ⁺ NCH ₂ CH ₃)
IIIе	4,00 м и 4,02 м	5,97 дд, J ₁ =8,9, J ₂ =6,5	4,90 м и 4,93 м J _{гем.} =15,0	1,04 т (3H, ⁺ NCH ₂ CH ₂ CH ₃ , J=8,0), 1,46 т (6H, ⁺ NCH ₂ CH ₃ , J=8,0), 1,69÷2,22 м (2H, ⁺ NCH ₂ CH ₂ CH ₃), 3,27÷3,91 м (6H, ⁺ NCH ₂ CH ₃ и ⁺ NCH ₂ C ₂ H ₅)
IIIж	4,11 м и 4,13 м	6,00 дд, J ₁ =8,9, J ₂ =6,5	4,95 м и 5,00 м J _{гем.} =15,0	1,16 м (6H, ⁺ NCH ₂ CH ₂ CH ₃), 1,60÷ 2,0 м (4H, ⁺ NCH ₂ CH ₂ CH ₃), 3,40 с (⁺ NCH ₃ , 3H), 3,25÷3,85 м (4H, ⁺ NCH ₂ C ₂ H ₅)

1	2	3	4	5
IIIa	4,13 д. $J=8,0$	6,04 дд. $J_1=8,9$ $J_2=6,5$	4,95 м и 4,97 м $J_{гем.}=15,0$	1,11 т (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$, $J=8,0$). 1,53 т (3H, $\overset{+}{N}CH_3CH_3$, $J=8,0$). 1,73÷2,31 м (4H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$), 3,29÷3,93 м (6H, $\overset{+}{N}CH_2C_3H_7$ и $\overset{+}{N}CH_2C_3H_7$)
IIIb	4,08 д. $J=8,0$	5,92 т, $J=8,0$	4,95 м и 4,97 м $J_{гем.}=15,0$	0,87 т (9H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$, $J=8,0$). 1,27÷2,04 м (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$). 3,09÷3,60 м (6H, $\overset{+}{N}CH_2C_3H_7$)
IIIк	4,13 м и 4,15 м	6,02 дд. $J_1=8,9$ $J_2=6,5$	4,95 м и 5,00 м $J_{гем.}=15,0$	1,13 м (6H, CH_2CH_3), 1,25÷2,35 м (8H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_2CH_3$), 3,42 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,25÷3,85 м (4H, $\overset{+}{N}CH_2C_3H_7$)
IIIл	4,02 д. $J=8,0$	5,95 т, $J=8,0$	4,95 м и 4,97 м $J_{гем.}=15,0$	0,69—2,09 м (17H, $\overset{+}{N}CH_2C_3H_7$ и $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 3,07÷3,83 м (6H, $\overset{+}{N}CH_2C_3H_7$ и $\overset{+}{N}CH_2CH_3$)

* Для IIIa M^+ 460/462/464/166/463/470 и 59

** Для IIIb M^+ 460/462/464/466/468/470 и 87.

*** Масс-спектр соединения IIIг, m/z (относительная активность, %): 466 (3), 464 (3), 389 (5), 387 (19), 386 (5), 335 (28), 384 (5), 383 (19), 382 (3), 381 (5), 307 (5), 306 (5), 305 (19), 304 (19), 303 (19), 302 (19), 301 (5), 300 (5), 225 (36), 224 (22), 223 (80), 222 (42), 221 (50), 220 (22), 142 (100), 141 (64), 140 (100), 139 (64), 87 (50), 86 (28), 82 (47), 81 (22), 80 (47), 79 (22).

**ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

ССХ. Պրոպեն-2-ի ԿԱՄ ՊԵՆՏ-4-ԵՆ-2-ԻՆԻ ԽՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԲՐՈՄԱՑՈՒՄԸ ԵՐՐՈՐԳԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆԵՐՎԱՑՈՒԹՅԱՄԲ: 2, 3, 4, 5-ՏԵՏՐԱՐՈՄ-ՊԵՆՏԵՆ-2-Ի ԿԱՄ 4, 5-ԴԻԲՐՈՄՊԵՆՏԻՆ-2-Ի ԽՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱԿԱՎԻՐՈՒՄԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Տ. Ա. ՍԱՀԱՅԱՆ, Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ն. Հ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ,
Ա. Բ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ա. Ն. ԵՎՍՏՐՈՊՈՎ Լ Վ. Ե. ՅԱՎՈՐՈՎՍԿԱՅԱ

Ուսումնասիրված է պրոպեն-2-ի կամ պենտ-4-են-2-ինիլ խումբ պատուհակող շորրորդային ամոնիոլային ազերի փոխազդեցությունը բրոմի

հետ β -H չպարունակող երրորդային ամինների ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ այդ դեպքում առաջանում են բարդ խառնուրդներ, որոնք հիմնականում բաղկացած են ելային աղերի և բրոմի գումարային միացման արգասիքներից և վերցված ամինների հիդրոբրոմիդներից: Հուզորդված միացման արգասիքներ չեն ստացվում: Սինթեզվել են 2,3, 4,5-տետրաբրոմացենտեն-2-իլ և 4,5-դիբրոմացենտեն-2-իլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղեր: Որոշվել է նրանց հակավիրուսային ակտիվությունը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCX. BROMINATION OF AMMONIUM SALTS CONTAINING PROPEN-2-YL
OR PENT-4-EN-2-YNYL GROUPS IN THE PRESENCE OF TERTIARY AMINES.
SYNTHESIS AND DETERMINATION OF ANTIVIRAL ACTIVITY OF
AMMONIUM SALTS CONTAINING 2,3,4,5-TETRABROMOPENTEN-2-YL
OR 4,5-DIBROMOPENTYN-2-YL GROUPS

T. A. SAHAKIAN, A. Ch. GYULNAZARIAN, N. H. MARGARIAN,
H. A. PANOSSIAN, A. T. BABAYAN, A. N. YEVSTROPOV
and V. E. YAVOROVSKAYA

The title reaction has been studied. It has been shown the formation of the complex mixture when the main components are the products of additive addition reaction of bromine to the initial ammonium salts as well as hydrobromides of the amines. The ammonium salts containing 2,3,4,5-tetrabromopenten-2-yl or 4,5-dibromopentyn-2-yl groups has been obtained. The antiviral activity of the salts has been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабалян А. Т., Гюльназарян А. Х., Аракелян Э. М., Давтян Н. М., Саакян Т. А., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 5, с. 404.
2. Бабалян А. Т., Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Григорян Д. В., Бабалян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 8, с. 655.
3. Гюльназарян А. Х., Чуркина Н. П., Саакян Т. А., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 35, № 12, с. 739.
4. Бабалян А. Т., Гюльназарян А. Х., Мартиросян Г. Т. — ДАН АрмССР, 1972, т. 75, № 1, с. 42.
5. Hayes F. N., Suzuki H. K., Peterson D. E. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 10, p. 4524.
6. Сергучев Ю. А., Хоткевич А. Б., Краусуцкий П. А. — ДАН УССР, 1985, Б, № 11, с. 51.
7. Евстропов А. Н., Яворовская В. Е., Киселева В. Н., Бабалян А. Т., Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Гайдукевич А. Н., Гончаренко Ю. Л., Моисеев И. К. — Вопросы вирусологии, 1985, т. 30, № 4, с. 512.
8. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Маркарян Н. О., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 2, с. 132.
9. Варганян С. А. — Химия винилацетилена и его производных, Ереван, Изд. АН АрмССР, 1966, с. 85.
10. Беллами Л. — Новые данные по ИК спектроскопии сложных молекул, М., Мир, 1971, с. 41, 52.
11. Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Саакян Т. А., Киоян Ф. С., Паносян Г. А., Бабалян А. Т. — ЖОрХ, 1988, т. 24, вып. 3, с. 504.
12. De Clercq E., Descamps J., Verhelts G., Walker R. T., Jones A. S., Torrens P. F., Shugar D. — J. of Infect. Diseases, 1980, v. 141, № 5, p. 563.

АЛКИЛИРОВАНИЕ N-БЕНЗИЛАЛЬДИМИНОВ БУТАДИЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВ НАТРИЯ

А. Ц. КАЗАРЯН, А. Н. ГЕОЛЕЦЯН, Н. Г. НОНЕЗЯН,
С. К. АКОПЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 23 V 1990

Изучено алкилирование N-бутилиден- и N-изоамилиденбензиламинов и их прототропных изомеров—N-бензилиденбутиламина и N-бензилиденизоамиламина бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что алкилирование изомерных азометинов протекает в основном с образованием 2-алкил-3-винил-5-фенилпирролидинов.

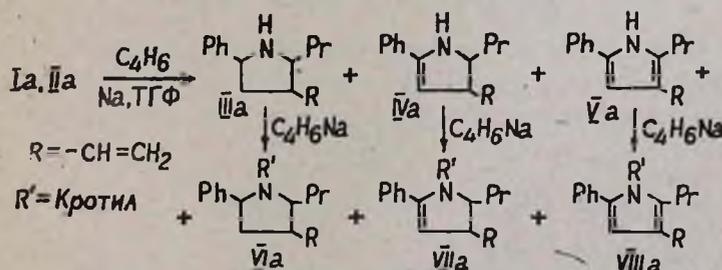
Табл. 3, библиограф. ссылок 6.

Ранее нами было показано, что алкилирование N-изобутилиденбензиламина бутадиеном в тетрагидрофуране (ТГФ) и бензоле в присутствии каталитических количеств натрия приводит к продуктам 3+2-циклоприсоединения, α -С-алкилирования по Михаэлю [1], изомеризации и др. [2].

В настоящей работе изучено алкилирование бутадиеном N-бутилиден- (Ia), N-изоамилиденбензиламинов (Iб) и их прототропных изомеров N-бензилиденбутиламина (IIa) и N-бензилиденизоамиламина (IIб) в ТГФ в присутствии каталитических количеств натрия.

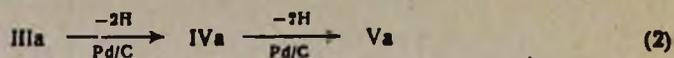
При алкилировании газообразным бутадиеном амина Ia в основном получается смесь продуктов 3+2-циклоприсоединения—2-пропил-3-винил-5-фенилпирролидина (30%) (IIIa), продукта дегидрирования соединения IIIa—2-пропил-3-винил-5-фенил [4,5H]-пирролина (2%) (IVa), 2-пропил-3-винил-5-фенилпиррола (3%) (Va) и их N-алкилированных производных VIa, VIIa и VIIIa с выходами 10,3 и 4%, соответственно (схема 1, табл. 1).

Молекулярные веса и строение продуктов IIIa—VIIIa установлены по ПМР, ИК и хромато-масс-спектрам. Кроме того, индивидуальные соединения VIa—VIIIa получены встречным синтезом, алкилированием продуктов IIIa—Va бутадиеном.



Для доказательства наличия пирролинового и пиррольного циклов в соединениях IVa и Va был осуществлен их синтез дегидриро-

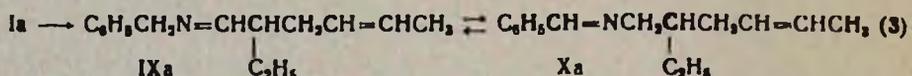
ванием производного пирролидина IIIa на палладии, нанесенном на животный уголь при 250° [3].



Идентичность продуктов дегидрирования IIIa с соединениями IVa и Va подтверждена хромато-масс-спектрометрически.

Образование пирролинов IVa, VIIa и пирролов Va и VIIIa в реакции алкилирования иминов бутадиеном, по-видимому, связано с побочными процессами дегидрирования и диспропорционирования [4]. Следует отметить, что при использовании двухкратного избытка бутадиена основными продуктами реакции становятся N-алкилированные циклические продукты.

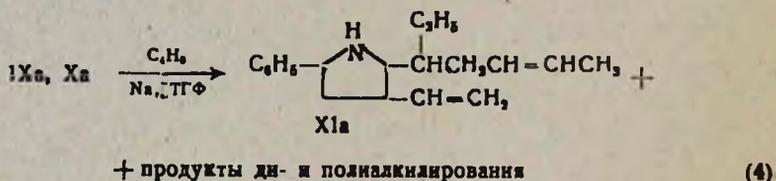
Реакция между азометином Ia и бутадиеном протекает также в направлении α -C-алкилирования по Михаэлю с образованием в основном продуктов 1,4-присоединения IXa и Xa.



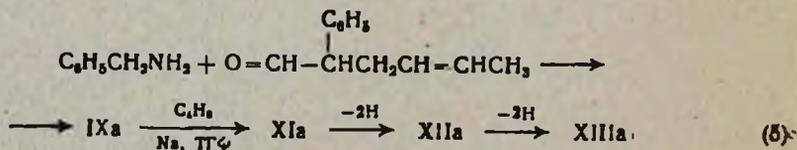
Идентификация этих соединений проведена на основе их хромато-масс-спектров.

Продукты реакции алкилирования подвергались гидролизу разбавленной серной кислотой по стандартной методике [2]. В этих условиях продукты IIIa—VIIIa выделяются неизменными, а непрореагировавшие имины Ia, IIa и азидины IXa и Xa гидролизуются до бета-амина, бутиламина, 2-этил-4-гексениламина, бензальдегида, масляного альдегида и 2-этил-4-гексеналя, которые также были идентифицированы по хромато-масс-спектрам.

Продукты IXa и Xa в условиях реакции имина Ia с бутадиеном частично подвергаются алкилированию с образованием 2-(2-этил)пентен-3-ил-3-винил-5-фенилпирролидина (XIa) и смеси продуктов ди- и полналкилирования.



Для подтверждения строения продукта XIa, кроме спектроскопических данных, был осуществлен встречный синтез (5) [2] с хромато-масс-спектроскопической идентификацией интермедиатов.



Производные пирролина XIIa и пиррола XIIIa являются продуктами дегидрирования пирролидина XIa.

Алкилирование именов Ia, б и IIa, б бутадием в системе натрий-ТГФ (40—45°, 2 ч)

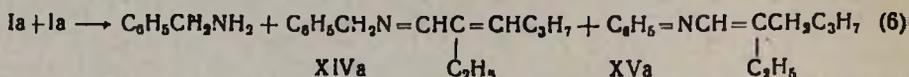
Таблица 1

№№ п/п	Исходный имин	Мольные отношен. имин : бутадием	Конвер- сия имина, %	Выходы продуктов реакции, мол. %															Неидентифицированные продукты и смолы
				изом имин	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	бензил, амин	
1	Ia	1:1	93	4	30	2	3	10	3	4	2	5	4	2	2	3	6	3	10
2	Ia	1:2	93	2	5	3	—	30	16	11	2	3	7	1	3	2	5	2	6
3	IIa	1:1	72	2	29	4	8	4	2	2	1	2	2	3	2	1	1	2	7
4	IIa	1:2	87	1	3	1	2	20	16	17	4	3	2	2	3	1	3	2	7
5	Ia*	1:1	90	78	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	2	2	5
6	Iб	1:1	95	8	37	6	4	5	7	7	—	—	4	1	3	2	2	1	8
7	Iб	1:2	99	3	12	3	5	35	11	13	—	—	3	2	3	1	3	2	3
8	IIб	1:1	92	6	22	8	9	8	6	4	2	3	5	1	2	3	5	3	5
9	IIб	1:2	97	2	7	4	7	21	14	12	4	5	3	2	3	1	3	2	7
10	IIб*	1:1	85	62	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	5	3	9
11	Ia + IIa (7:93)	1:1	74	2	30	3	8	4	2	2	3	1	3	3	3	1	15	2	6
12	Iб + IIб (6:94)	1:1	87	7	24	7	8	7	6	3	2	2	6	2	1	3	2	1	6

* Опыты без бутадием.

Пирролиновые, пиррольные и N-алкилированные производные соединения XIa нам не удалось достоверно идентифицировать в продуктах алкилирования имида Ia бутадиеном вследствие их низких выходов.

В составе продуктов реакции алкилирования имида Ia бутадиеном были обнаружены также бензиламин и соединения XIVa и XVa, которые, вероятно, являются продуктами конденсации имида Ia. Эти соединения вместе со смолами и изомерным имином IIa являются основными продуктами реакции при выдерживании азометина Ia в присутствии натрия в ТГФ без бутадиена.

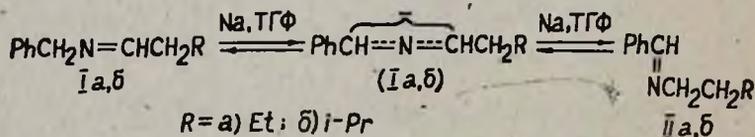


Строение азадиенов подтверждено ИК, ПМР и масс-спектрами, а также их гидролизом 10% серной кислотой до бензиламина, 2-этил-2-гексенала (для XIVa) и бензальдегида (для XVa). Соотношение изомеров XIVa и XVa в продуктах реакции равно 1:2.

При сравнении полученных данных с работой [2] можно заметить, что выходы продуктов 3+2 циклоприсоединения в случае имида Ia существенно ниже по сравнению с алкилированием N-бензилиден-изобутиламина, что, вероятно, объясняется отсутствием стерических затруднений для протекания побочных реакций.

Алкилирование азометина Ib бутадиеном протекает аналогично алкилированию Ia (схема 1, табл. 1).

Как видно из состава продуктов алкилирования Ia, Ib и гидролиза реакционной смеси, в ходе реакции имеет место изомеризация исходных азометиннов и азадиенов IXa, б и Xa, б. В связи с этим представляло интерес изучение анионной изомеризации иминов Ia, Ib и реакций алкилирования бутадиеном образовавшихся иминов—N-бензилиденбутиламина (IIa) и N-бензилиденизоамиламина (IIб). Как и ожидалось, в реакционной системе Na—ТГФ азометины Ia и Ib легко изомеризуются в имины IIa и IIб (схема 7).



В результате изомеризации иминов Ia, б образуются их равновесные смеси с имидами IIa, б, соответственно, с значительным преобладанием последних, что объясняется сопряжением иминогруппы с ароматическим циклом и меньшей СН-кислотностью иминов II [5] (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что скорость изомеризации иминов Ia, б в условиях реакции алкилирования (оп. 4, 5, 8) велика, в реакционной среде происходит накопление иминов IIa, б, которые также могут вступать в реакцию с бутадиеном. Следует отметить, что ионизация иминов IIa, б приводит исключительно к 2-азааллильным кар-

банионам, в отличие от азометинов Ia, б, способных генерировать и 1- и 2-азааллильные карбанионы [6] (схема 7).

Таблица 2

Изомеризация азометинов Ia, б в присутствии оснований

Опыт №№	Азо-метин	Растворитель	Основание (молярное отношение к азометину)	Температура	Время изомеризации, мин	Соотношение иминов I:II, %
1	Ia	DMCO	KOH (3:1)	20	5	5:95
2	Ia	TGF	KOH + 18-краун-6-эфир (3:0,1:1)	20	10	6:94
3	Ia	бензол	KOH + 18-краун-6-эфир (3:0,1:1)	20	50	14:86
4	Ia	TGF	Na (0,1:1)	20	30	7:93
5	Ia	TGF	Na (0,1:1)	65	30	6:94
6	Iб	DMCO	KOH (3:1)	20	7	7:93
7	Iб	TGF	KOH + 18-краун-6-эфир (3:0,1:1)	20	10	6:94
8	Iб	TGF	Na (0,1:1)	65	30	4:96

Интересные результаты получены при алкилировании бугадиеном азометинов IIa и IIб. Как и в случае иминов Ia, Iб, получают идентичные продукты реакции 3+2 циклоприсоединения, циклоприсоединения-дегидрирования, α -С-алкилирования, конденсации и др. Аналогичная картина наблюдается и при алкилировании равновесных смесей иминов Ia+IIa (7:93) и Iб+IIб (6:94). Особенностью алкилирования иминов IIa и IIб по сравнению с Ia и Iб является уменьшение выходов продуктов α -С-алкилирования и конденсации.

Экспериментальная часть

Индивидуальность исходных и полученных продуктов установлена хроматографически на приборе «ЛХМ-80» с пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель—гелий, скорость 30—40 мл/мин, неподвижная фаза—5% силоксанового эластомера S-30 на хромосорбе W, размеры стальных колонок 2000 × 3 мм, температура 150—300°) и хромато-масс-спектрометрически на приборе «GC/MS Hewlett-Packard 5980». ИК спектры сняты на приборе «ИКС-14», спектры ПМР—на «Varian T-60».

1. *Изомеризация азометинов Ia и Iб.* В термостатируемую трехтубусную колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 16,1 г (0,1 моля) ими́на Ia, 25 мл DMCO, 17,0 г едкого кали и перемешивают содержимое колбы, периодически анализируя состав реакционной смеси хроматографически. При установлении равновесной концентрации иминов Ia и IIa реакционную смесь нейтрализуют 10% HCl, органический слой экстрагируют эфиром, ими́н II выделяют дробной перегонкой при 103—106°/3 мм. Изомеризацию иминов Ia и Iб с использованием TGF, бензола, натрия или KOH и 18-краун-6 эфира выполняют аналогично (табл. 1).

2. *Взаимодействие азометинов Ia, б и IIa, б с бутадиеном.* В четырехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником, охлаждаемым ацетоном (-60°), и трубкой для подачи бутадиена, помещают 16,1 г (0,1 моля) Ia, 25 м.л. ТГФ, 0,1 г металлического натрия и 0,1 г ингибитора (неозон «Д»). В реакционную смесь пропускают газообразный бутадиен, испаряющийся при нагревании, 5,4 г (0,1 моля) или 10,8 г (0,2 моля) жидкого (-60°) бутадиена. После подачи бутадиена реакционную смесь продолжают перемешивать в течение 1 ч. Органический слой отделяют и анализируют хроматографически и хромато-масс-спектрометрически. Определили продукты IIIa—VIIa (табл. 3); IXa M^+ 215, $(M-CH_3)^+$ 200, $(M-C_2H_5)^+$ 186, $(M-C_4H_7)^+$ 160, $(C_7H_7)^+$ 91; Xa M^+ 215, $(M-CH_3)^+$ 200, $(M-C_2H_5)^+$ 186, $(M-C_4H_7)^+$ 160, $(M-C_6H_5)^+$ 138, $(M-C_7H_{13})^+$ 118, $(C_6H_6)^+$ 77, XIa (табл. 3) и бензиламин (M^+ 107).

Растворитель испаряют, ректификацией в вакууме получают продукт IIIa. Содержание остальных продуктов реакции определяют хроматографическим методом внутренней стандартизации относительно IIIa. Данные по выходам IIIa—XIIIa и физико-химические константы продукта IIIa приведены в табл. 2, 3. Алкилирование бутадиеном иминов IIa, Ib, IIb выполняют аналогично.

3. *Гидролиз продуктов алкилирования азометина Ia.* После завершения реакции бутадиена (16,2 г, 0,3 моля) с имином Ia (48,3 г, 0,3 моля) перегонкой отделяют растворитель и реакционную смесь нагревают с 440 мл 10% серной кислоты в течение 5 ч при $80-90^\circ$, после чего экстрагируют эфиром. Эфир упаривают, остаток анализируют хромато-масс-спектрометрически. Определяют масляный альдегид ($M^+ = 72$), 2-этилгексен-4 аль (M^+ 126), бензальдегид ($M^+ = 106$). Подщелочением кислого слоя и экстрагированием эфиром с последующей перегонкой выделяют 16 г (27%) продукта IIIa, хромато-масс-спектрометрически повторно определяют продукты IIIa—VIIa, XIa и продукты гидролиза исходных азометинов Ia, IIa и азидинов IXa, Xa, XIIa, XIIIa: бензиламин (M^+ 107), бутиламин (M^+ 73), 2-этил-4-гексениламин (M^+ 127). Гидролиз и анализы продуктов алкилирования азометинов IIa, Ib и IIb выполняют аналогично (табл. 2, 3).

4. *Дегидрирование соединений IIIa и IIIб.* В трехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 21,50 г (0,1 моля) IIIa и 0,6 г (5 вес.% от IIIa) палладия, осажденного на активированном угле. Реакционную смесь нагревают при перемешивании до 250° в течение 5 ч. Продукты реакции разделяют дробной перегонкой. Получают 3,0 г IVa (16,6%) и 6,8 г Va (32,2%) (табл. 3). Дегидрирование соединения IIIб проводят аналогично, выходы продуктов IVб—3,5 г (15,2%) и Vб—7 г (31%) (табл. 3).

5. *Алкилирование соединений IIIa и IIIб бутадиеном.* В реакционную смесь, содержащую 10,5 г IIIa или 11,5 г IIIб (0,05 моля),

Физико-химические константы, данные спектрального и элементарного анализа

Соединение	Т. кип. °С/мм	Спектры ПМР, δ , м. д.	Масс спектры, ИК спектры, ν , см ⁻¹	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %
1	2	3	4	5	6	7
IIIa	133—136/3 1,5298	7,1 (5H, с, аром), 4,5 (1H, уш, NH), 4,2 (1H, кв, C ₆ H ₅ CH), 4,8 (2H, м, =CH ₂), 5,8—6,4 (1H, м, =CH—), 2,9 (1H, кв, CHN), 2,2 (2H, т, CH ₂), 2,6 (1H, кв, CH), 1,4—1,7 (4H, м, CH ₂), 0,8—1,0 (3H, т, CH ₃)	M ⁺ 215, (M—CH ₃) ⁺ 200, (M—C ₂ H ₅) ⁺ 186, (M—C ₃ H ₇) ⁺ 172, (M—C ₆ H ₅) ⁺ 158, (C ₆ H ₅ CH=N) ⁺ 104, (C ₆ H ₅ CH=NH) ⁺ 105, (C ₇ H ₇) ⁺ 91, (C ₆ H ₅) ⁺ 77 ИК спектр: 3300 (NH), 1640 (=CH ₂)	C 83,56 H 9,71 N 6,73	C ₁₅ H ₂₁ N	C 83,72 H 9,77 N 6,51
IIIб	137—138/3 1,5220	7,1 (5H, с, аром), 4,5 (1H, уш, NH), 4,8 (2H, м, =CH ₂), 4,2 (1H, м, C ₆ H ₅ CH), 5,7—6,3 (1H, м, =CH—), 2,9 (1H, т, CHN), 2,4—2,6 (2H, м, CH), 2,2—2,4 (4H, т, CH ₂), 0,8—1,0 (6H, д, CH ₂)	M ⁺ 229, (M—CH ₃) ⁺ 214, (M—C ₃ H ₇) ⁺ 186, (M—C ₆ H ₅) ⁺ 152, (C ₆ H ₅ CH=NH) ⁺ 105, (C ₆ H ₅ CH=N) ⁺ 104, (C ₇ H ₇) ⁺ 91, ИК спектр 3300 (NH), 1640 (CH ₂ =)	C 84,58 H 9,17 N 6,11	C ₁₆ H ₂₃ N	C 84,23 H 9,12 N 6,65
IVa	140—142/3 1,5512		M ⁺ 213 (M—CH ₃) ⁺ 198 (M—CH ₂ =CHCH=CC ₃ H ₇) ⁺ 117, (M—C ₃ H ₅) ⁺ 184, (M—C ₂ H ₇) ⁺ 170 (M—C ₆ H ₅) ⁺ 136, (C ₆ H ₅ —CH=NH) ⁺ 105, (C ₆ H ₅ CH=N) ⁺ 104, (C ₆ H ₅) ⁺ 77	C 84,5 H 8,92 N 6,57	C ₁₆ H ₂₃ N	C 84,41 H 8,72 N 6,87
IVб	150—152/5 1,5488		M ⁺ 227, (M—CH ₃) ⁺ 212 (M—C ₃ H ₇) ⁺ , (M—CH ₂ =CHCH=CC ₂ H ₅) ⁺ 131, 184, (M—C ₆ H ₅) ⁺ 150, (C ₆ H ₅ —CH=NH) ⁺ 105 (C ₆ H ₅ —CH=N) ⁺ 104, (C ₆ H ₅) ⁺ 77	C 84,58 H 9,17 N 6,11	C ₁₆ H ₂₁ N	C 84,23 H 9,12 N 6,65

1	2	3
Va	150—155/3 1,5630	7,2—7,8 (5H, м, аром), 5,8—6,2 (2H, м, =CH—), 8,9 (1H, NH), 5,3—5,6 (2H, д, =CH ₂), 4,0—4,2 (2H, м, CH ₂) 1,3—1,7 (2H, м, CH ₂); 0,8—1,0 (3H, т, CH ₃)
Vб	160—163/3 1,5540	7,2—7,4 (5H, м, аром). 8,9 (1H, NH). 5,8—6,6 (2H, м, =CH—), 5,3—5,5 (2H, д, =CH ₂), 4,0—4,2 (2H, м, CH ₂), 2,4—2,6 (1H, т, CH), 0,8—1,0 (6H, д CH ₃)
Vв	156—160/3 1,5408	7,1 (5H, с, аром), 5,8—6,6 (3H, м, =CH), 4,8 (2H, м, =CH ₂), 4,2 (1H, м, C ₆ H ₅ CH), 5,6 (2H, т, NCH ₂), 2,9 (1H, м, CH), 2,6 (1H, м, CH), 2,2 (2H, т, CH ₂), 1,7 (3H, т, =CCH ₃), 1,4—1,7 (4H, т, CH ₂), 0,8—1,0 (3H, т, CH ₃)
Vг	167—168/3 7,5511	7,1 (5H, с аром), 5,8—6,6 (3H, м, =CH), 4,9—5,1 (2H, м, =CH ₂), 4,2 (1H, м, C ₆ H ₅ CH), 5,6 (2H, т, NCH ₂), 2,9 (1H, м, CH), 2,4—2,6 (2H, м, CH), 2,2—2,4 (4H, т, CH ₂), 1,7 (3H, т, =CCH ₃), 0,8—1,0 (6H, д CH ₃)

Продолжение таблицы 3

4	5	6	7
M^+ 211, $(M-C_3H_7)^+$ 168, $(M-C_6H_6)^+$ 134, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104, $(C_7H_7)^+$ 91, $(C_6H_5)^+$ 77	C 85,30 H 8,03 N 6,63	$C_{15}H_{17}N$	C 85,12 H 7,89 N 6,99
M^+ 225, $(M-CH_3)^+$ 210, $(M-C_3H_7)^+$ 132, $(M-C_6H_5)^+$ 148, $(C_6H_5CH=NH)^+$ 105, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104, $(C_6H_5)^+$ 77	C 85,33 H 8,44 N 6,22	$C_{16}H_{16}N$	C 85,10 H 8,32 N 6,58
M^+ 269, $(M-C_3H_7)^+$ 226, $(M-C_6H_7)^+$ 214, $(M-C_6H_5)^+$ 192, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104, $(C_6H_5)^+$ 77	C 84,75 H 10,3 N 5,20	$C_{13}H_{27}$	H 10,11 C 84,53 N 5,36
M^+ 283, $(M-CH_3)^+$ 268, $(M-C_3H_7)^+$ 240, $(M-C_6H_5)^+$ 206, $(C_6H_5CH=NH)^+$ 105, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104, $(C_6H_5)^+$ 77	C 84,80 H 10,24 N 4,95	$C_{20}H_{26}N$	C 84,52 H 10,27 N 5,27

1	2	3	4	5	6	7
VI a	167—169/3 1,5650		M^+ 267, $(M-C_2H_7)^+$ 224 $(M-CH_2=CHCH=CHC_6H_5)^+$ 157, $(C_6H_5CH=N)^+$ 101, $(C_6H_5)^+$ 77	C 85,39 H 9,36 N 5,24	$C_{19}H_{23}N$	C 85,20 H 9,46 N 5,34
VII b	188—190/3 1,5689		M^+ 279 $(M-CH_3)^+$ 264, $(M-C_3H_7)^+$ 236, $(M-CH_2=CHCH=CHC_6H_7)^+$ 169, $(M-C_6H_5)^+$ 202, $(C_6H_5CH=NH)^+$ 105, $(C_6H_5CH=N)$ 104, $(C_6H_5)^+$ 77	C 86,02 H 8,96 N 5,02	$C_{20}H_{23}N$	C 85,88 H 8,72 N 5,40
VII a	147—180/3 1,5780	7,2—7,8 (5H, с. аром). 8,2—6,9 (2H, м. =CH—), 5,3—5,7 (2H, д, =CH ₂), 5,0—5,5 (2H, м. NCH ₂), 5,6—6,7 (2H, м. =CH—), 4,0—4,3 2H, м. CH ₂), 1,8 (3H, д. CH ₃), 1,3—1,7 (2, м. CH ₂), 0,8—1,0 (3H, τ, CH ₃)	M^+ 265 $(M-C_3H_7)^+$ 222, $(M-C_4H_7)^+$ 210, $(M-C_6H_5)^+$ 188, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104, $(C_6H_5)^+$ 77	C 86,65 H 8,67 N 5,28	$C_{19}H_{23}N$	C 85,86 H 8,60 N 5,51
VIII b	188—190/3 1,5889		M^+ 279, $(M-CH_3)^+$ 264, $(M-C_3H_7)^+$ 238, $(M-C_6H_5)^+$ 202, $(C_6H_5CH=NH)$ 105, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104, $(C_6H_5)^+$ 77	C 86,02 H 8,96 N 5,02	$C_{20}H_{23}N$	C 85,88 H 8,72 N 5,40
XI a	180—184/3 1,5415	7,1 (5H, с. аром), 4,4 (1H, уш, NH), 5,8—6,4 (3H, м. =CH—), 4,8 (2H, м. =CH ₂), 2,6—2,9 (2H, м. CH), 1,9—2,1 (2H, м. =CCH ₂), 1,8 (3H, д. CH ₃); 1,4—1,7 (4H, м, CH ₂), 2,4—2,7 (1H, м. CH), 0,8— 1,0 (3H, τ, CH ₃)	M^+ 269, $(M-CH_3)^+$ 254, $(M-C_4H_7)^+$ 214, $(M-C_6H_5)^+$ 192, $(C_7H_7)^+$ 91, $(C_6H_5)^+$ 77	C 84,75 H 10,03 N 5,20	$C_{19}H_{27}N$	C 84,52 H 10,10 N 5,38

1	2	3
XIIb	182—184/3 1,5485	
XIIIa	192—194/3 1,5580	
XIIIb	197—199/3 1,5495	
XIIIa	200—202/3 1,5622	
XIIIb	207—210/3 1,5524	
XIVa	125/5 1,5350	7,1 (5H, м, аром), 7,7 (1H, с, N=CH—), 5,6 (1H, τ, =CH—), 4,5 (2H, с, NCH ₃), 2,4 (2H, м, CH ₂), 2,1 (2H, м, CH ₂), 1,4 (2H, м, CH), 0,8—1,05 (6H, м, CH ₃)

Продолжение таблицы 3

4	5	6	7
M^+ 283, $(M-CH_3)^+$ 265, $(M-C_4H_7)^+$ 228, $(M-C_6H_5)^+$ 206, $(C_8H_5CH-NH)^+$ 105, $(C_8H_5CH=N)^+$ 104, $(C_6H_5)^+$ 77. Спектр ИК: 3300 (NH), 1640 (=CH ₂)	C 84,80 H 10,24 N 4,95	C ₂₀ H ₂₉ N	C 84,53 H 10,21 N 5,26
M^+ 267, $(M-C_3H_5)^+$ 238, $(M-C_4H_7)^+$ 212, $(M-C_6H_5)^+$ 190, $(M-C_7H_{13})^+$ 170, $(C_6H_5)^+$ 77	C 85,20 H 9,15 N 5,65	C ₁₉ H ₂₆ N	C 85,39 H 9,36 N 5,24
M^+ 281, $(M-C_3H_7)$ 238, $(M-C_8H_{15})$ 170, $(C_6H_5CH=NH)$ 105	C 85,22 H 9,69 N 5,09	C ₂₀ H ₂₇ N	C 85,40 H 9,60 N 4,93
M^+ 265, $(M-C_3H_5)^+$ 236, $(M-C_4H_7)^+$ 210, $(M-C_6H_5)^+$ 77	C 85,78 H 8,15 N 6,07	C ₁₉ H ₂₅ N	C 86,05 H 8,67 N 5,28
M^+ 279, $(M-C_3H_7)$ 236, $(M-C_8H_{15})$ 168, $(C_6H_5CH=NH)$ 105, $(M-C_6H_5)^+$ 77	C 85,76 H 8,78 N 5,46	C ₂₀ H ₂₅ N	C 86,02 H 8,96 N 5,02
M^+ 215, $(M-CH_3)^+$ 200, $(M-C_3H_5)^+$ 185, $(M-C_4H_7)^+$ 160, $(M-C_6H_5)^+$ 138, $(C_6H_5CH_2NH)^+$ 106 ИК спектр: 1720 (C=N), 1640 (=CH ₂)	C 83,02 H 9,87 N 7,11	C ₁₈ H ₂₁ N	C 83,72 H 9,77 N 6,51

1	2	3
XI. 6	138—140,5 1,5380	7,1 (5H, м, аром), 7,7 (1H, с, N=CH—), 5,6 (1H, т, =CH—), 4,5 (2H, с, NCH ₂), 2,4 (2H, кв, CH ₂), 2,1 (2H, м, CH ₂)
XVa	133—135,5 1,5372	7,2—7,8 (5H, м, аром), 7,7 (1H, м, CH=N), 6,9 (1H, с, NCH=), 2,5—2,7 (4H, м, CH ₂), 1,4 (4H, м, CH ₂), 0,8—1,0 (6H, м, CH ₃)
XV6	147—150,5 1,5420	7,2—7,8 (5H, м, аром), 7,7 (1H, м, CH=N), 6,9 (1H, с, NCH=), 2,4—2,8 (4H, м, CH ₂), 2,1 (1H, м, CH), 1,4 (2H, м, CH ₂), 0,8—1,0 (9H, м, (CH ₃))

Продолжение таблицы 3

4	5	6	7
M^+ 229, $(M-C_2H_5)^+$ 200, $(M-C_3H_5)^+$ 180, $(M-C_4H_7)^+$ 174, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104 ИК спектр: 1720 (C=N), 1640 (=CH ₂)	C 81,11 H 9,03 N 6,86	$C_{10}H_{23}N$	C 84,23 H 9,12 N 6,65
M^+ 215, $(M-C_2H_5)^+$ 186, $(M-C_4H_7)^+$ 160, $(M-C_7H_{13})^+$ 118, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104 ИК спектр: 1690 (C=N), 1640 (=CH ₂)	C 83,50 H 9,63 N 7,07	$C_{13}H_{21}N$	C 83,72 H 9,77 N 6,51
M^+ 229, $(M-C_2H_5)^+$ 200, $(M-C_4H_7)^+$ 174, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104 ИК спектр: 1690 (C=N), 1640 (=CH ₂)	C 84,05 H 9,10 N 6,85	$C_{16}H_{25}N$	C 84,23 H 9,12 N 6,65

15 мл ТГФ и 0,1 г натрия, пропускают 2,7 г (0,05 моля) бутадиена. Продукты анализируют и выделяют по п. 1, 4. Получают 6 г (55,8%) продукта VIa или 5,3 г (46%) соединения VIб (табл. 3). Алкилирование соединений IVa, б и Va, б выполняют аналогично. Получают 7,8 г (50%) продукта VIIa, 5,9 г (52%) продукта VIIб, 4,3 г (41%) продукта VIIIa и 4,2 г (38%) продукта VIIIб.

6. Алкилирование смеси азадиенов IXa, б и Xa, б бутадиеном. В реакционную смесь, содержащую 16,1 г (0,075 моля) соединений IXa и Xa, 20 мл ТГФ, 0,1 г натрия и 0,1 г неозона «Д» пропускают 4,1 г (0,075 моля) бутадиена. Продукты анализируют и выделяют по п. 1, 4. Получили 9 г (45%) соединения XIa (табл. 3). Кроме того, идентифицированы 3% 2-(1-этил)пентен-3-ил-3-винил-5-фенил [4, 5Н]-пирролина (XIIa) и 5% 2-(1-этил)пентен-3-ил-3-винил-5-фенилпиррола (XIIIa). Алкилирование соединений IXб, Xб выполняют аналогично.

7. Конденсация азометинов Ia и Ib. Выполняют п. 2 без подачи в реакционную смесь бутадиена. Данные приведены в табл. 2, 3.

ՈՒՍՏԱՆԱՍԻՐՎՄԱՆ ԱԿԻԼՈՒՄԸ ԲՈՒՏԱԴԻԵՆՈՎ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՔԱՆԱԿՈՒԹՅԱՄԲ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Հ. Յ. ՂԱԶԱՐԻԱՆ, Ա. Ն. ԳԵՈԼԵՏԻԱՆ, Ն. Գ. ՆՈՆԵՉԻԱՆ, Ս. Կ. ՀԱԿՈՅԻԱՆ և
Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Ուսումնասիրված է N-բուտիլիդեն և N-իզոամիլիդենբենզիլամինների և նրանց պրոտոտրոպիկ իզոմերների՝ N-բենզիլիդենբուտիլ-և N-բենզիլիդեն-իզոամիլամինների ալկիլումը բուտադիենով կատալիտիկ քանակությամբ նատրիումի ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ իզոմեր ազոմեթինների ալկիլումը ընթանում է հիմնականում 2-ալկիլ-3-վինիլ-5-ֆենիլպիրոլիդինների առաջացմամբ:

ALKYLATION OF N-BENZYL ALDIMINES BY BUTADIENE IN THE PRESENCE OF CATALYTIC AMOUNTS OF SODIUM

A. Ts. KAZARIAN, A. N. GEOLETSIAN, N. G. NONEZIAN,
S. K. HAKOPIAN and G. T. MARTIROŠSIAN

The alkylation reaction of N-butylidene- and N-isoamylidene benzyl amines and their prototropic isomers: N-benzylidene butylamine and N-benzylidene isoamylamine by butadiene in the presence of catalytic amounts of sodium has been studied.

The alkylation reaction of the isomeric azomethines has been shown to proceed resulting in mainly, the formation of 2-alkyl-3-vinyl-5-phenyl pyrrolidines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Серрей А. — Справочник по органическим реакциям. М., Хим. д-т., 1962, с. 188, 189.
2. Геолеция А. Н., Казарян А. Ц., Григорян Э. А., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 9, с. 592.

3. Общий практикум по органической химии/под ред. А. Н. Коста, М., Мир, 1965, с. 358.
4. Choi Jong M. *Epublige Robert W.* -- J. Org. Chem., 1959, v. 54, № 15, p. 1198.
5. Крам Д. — Основы химии карбанионов. М., Мир, 1967, 300 с.
6. Бартон Д., Оллис Д. — Общая органическая химия. М., Мир, 1985, т. 8, с. 196.

Армянский химический журнал, т. 44, № 2, стр. 105—113 (1991 г.)

УДК 547.253.3+547.281+547.282.2

АЛКИЛИРОВАНИЕ БУТАДИЕНОМ α -С-ЗАМЕЩЕННЫХ N-БЕНЗИЛАЛЬДИМИНОВ

А. Н. ГЕОЛЕЦЯН, А. Ц. КАЗАРЯН, С. О. МИСАРЯН, Э. А. ГРИГОРЯН,
С. К. АКОПЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 23 V 1990

Изучено алкилирование α -С-замещенных N-бензилальдиминов бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что при отсутствии подвижных атомов водорода в α -положении к иминогруппе реакция с высокой селективностью протекает в направлении 3+2 циклоприсоединения, с образованием производных пирролидина.

Табл. 2, библиографических ссылок 7.

Ранее нами было показано, что при катализируемом натрием взаимодействии N-бензилиминов с изопреном, стиролом и бутадиеном наряду с продуктами 3+2 циклоприсоединения получают продукты α -С-алкилирования и конденсации [1, 2]. Количество побочных продуктов уменьшалось в зависимости от степени замещенности α -положения к иминогруппе в карбонильной части молекулы [3, 4].

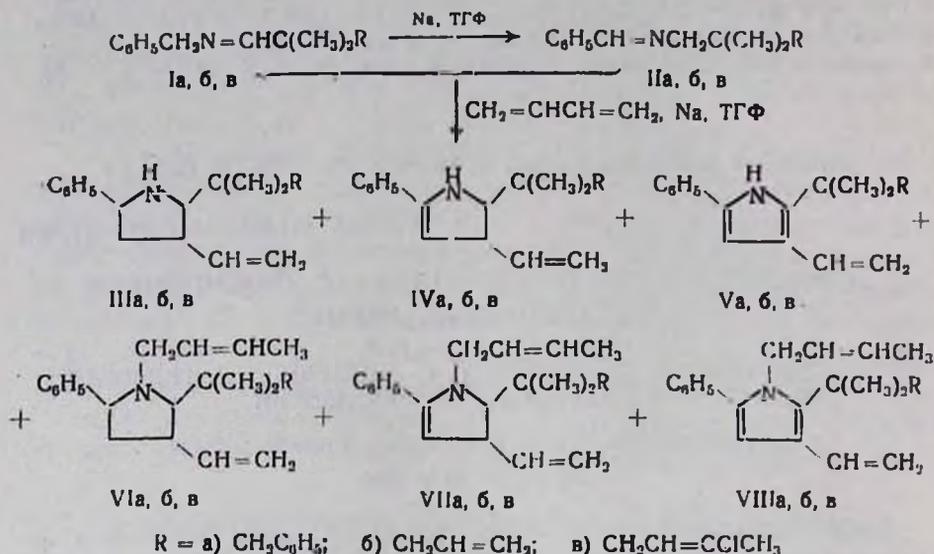
В связи с этим представляло интерес изучить взаимодействие бутадиена с азометинами, не содержащими подвижных атомов водорода в аллильном положении к иминогруппе.

В настоящем сообщении приводятся данные по алкилированию 2,2-диметил-3-фенилпропилиден-(Ia), 2,2-диметилпентен-4-илиден-(Iб) и 2,2-диметил-5-хлоргексен-4-илиденбензиламинов (Iв) бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия.

Исходные азометины были получены взаимодействием бензиламина с α -С-замещенными производными изомасляного альдегида, синтезированными по методике [5], алкилированием изомасляного альдегида бензилхлоридом, аллилбромидом и 1,3-дихлорбутеном-2.

Алкилирование иминов Ia, б, в эквимольным количеством бутадиена проводили в среде тетрагидрофурана (ТГФ) в присутствии каталитических количеств натрия при 40—45°. В условиях реакции имеет место имин-иминная изомеризация с образованием прототропных изомеров IIa, б, в. В результате реакции в основном получают соответствующие продукты 3+2 циклоприсоединения—2,3,5-замещенные пирролидины (IIIa, б, в). Кроме того, были идентифицированы продукты их дегидрирования—пирролины IVa, б, в, пирролы Va, б, в

и продукты N-алкилирования полученных гетероциклических соединений: VIa, б, в; VIIa, б, в; VIIIa, б, в.



Хромато-масс-спектрометрическое изучение продуктов реакции и продуктов кислотного гидролиза реакционной смеси подтвердило отсутствие азидиенов (продуктов конденсации и алкилирования) и продуктов их гидролиза—аминов и альдегидов [3]. Продукты 3+2-циклоприсоединения, их N-алкилирования и дегидрирования составляют около 90% от прореагировавших иминов I и II (табл. 1).

Таблица 1

Взаимодействие иминов I и II с бутадиеном, в присутствии каталитических количеств натрия (40—45°, 2 часа, ТГФ)

Имин	Мольное отношение имин: бутадиен	Конверсия, %	Выходы продуктов реакции, мол. %							
			изомерный имин	III	IV	V	VI	VII	VIII	неидентифициров. продукты и смолы
Ia	1:1	84	5	47	11	4	2	6	3	6
Ia	1:2	97	2	30	35	4	5	5	8	8
IIa	1:1	88	1	27	16	8	5	12	11	8
IB	1:1	80	6	39	10	6	2	8	3	6
IB	1:2	94	4	27	32	2	6	6	10	7
IIb	1:1	80	2	28	18	7	5	9	7	4
Iв	1:1	76,6	4	29	11	4	32	7	5,5	13
Iв	1:2	84	2	18	29	3	4	5	7	16
IIв	1:1	79	2	20	18	6	7	8	3	15

Строение продуктов III—VIIIa, б, в доказано по данным масс-, ИК и ПМР спектров (табл. 2).

Кроме того, пирролины IVa и VIIa были получены дегидрированием соответственно пирролидинов IIIa и VIa. Соединение VIa получили алкилированием бутадиеном пирролидина IIIa. Встречный синтез

N-замещенного пирролина VIIa был осуществлен также алкилированием пирролина IVa.

При проведении реакции иминов Ia, б, в с двойным мольным количеством бутадиена пирролидины VI становятся основными продуктами реакции. Содержание в реакционной смеси соединения VII также возрастает за счет расходования продукта IV (табл. 1).

Использование вместо иминов Ia, б, в их прототропных изомеров IIa, б, в существенно не влияет на реакцию, с той разницей, что в реакционной смеси возрастает содержание продуктов N-алкилирования и дегидрирования. Этот факт объясняется идентичностью реакционного 2-азааллильного карбаниона для обоих иминов, а также незначительными различиями скоростей ионизации азометинов в ТГФ под действием натрия.

Таким образом, полученные данные показывают, что блокирование аллильного положения к иминогруппе алкильными, алкилароматическими или олефиновыми группами приводит к протеканию реакции между азометином и бутадиеном исключительно в направлении 3-+2-циклоприсоединения. Образующиеся в небольших количествах побочные вещества являются продуктами реакций N-алкилирования и дегидрирования производных пирролидинов.

Экспериментальная часть

Индивидуальность исходных и полученных продуктов определяли хроматографически на приборе «ЛХМ-80» (6) с пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель—гелий, скорость 30—40 мл/мин, неподвижная фаза—5% силиконовый эластомер S—30 на хромосорбе W, размеры стальных колонок 2000 × 3 мм, температура 150—300°) и хромато-масс-спектрометрически на приборе «G C/MS Hewlett-Packard 5980». Спектры ИК снимали на приборе «ИКС-4», ПМР—на приборе «Varian T-60».

1. *Алкилирование изомаляного альдегида алкилгалогенидами* [6]. В четырехлестную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали 72 г (1 моль) изомаляного альдегида, 63 г бензола, 95,3 г (0,75 моля) бензилхлорида, 66,4 г (0,83 моля) 50% водного раствора едкого натра и 0,7 г тетрабутиламмонийхлорида. Реакционную смесь кипятили при перемешивании 3 ч. Затем органический слой экстрагировали и перегоняли. Получили 94 г (58%) 2,2-диметил-3-фенилпропионового альдегида с т. кип. 117—118°/13 мм, n_D^{20} 1,5100, M^+ 162. Аналогично получены 2,2-диметил-4-пентеналь (53%), с т. кип. 112—115°/15 мм, n_D^{20} 1,4439, M^+ 112 и 2,2-диметил-5-хлор-4-гексеналь (45%) с т. кип. 86—89°/27 мм, n_D^{20} 1,4602, M^+ 160, 162.

2. *Получение азометинов I и II*. Синтез иминов Ia, б, в осуществляли конденсацией бензиламина с альдегидами, полученными по п. 1 [7]. Получили Ia с выходом 66%, т. кип. 145—146°/2 мм, n_D^{20} 1,5542, M^+ 251; Ib с выходом 64%, т. кип. 98—100°/5 мм, n_D^{20} 1,5120, M^+ 201; Iv с выходом 33%, т. кип. 120—123°/11 мм, n_D^{20} 1,5230, M^+ 249, 251.

Физико-химические константы и данные элементного анализа

Соединение	Т. кип., °C/мм рт.ст.	Спектры ПМР, δ , м. д.	Масс-спектры, m/e ; ¹ спектры ИК, ν , см ⁻¹	Найдено, %	Брутто- формула	Вычислено, %
1	2	3	4	5	6	7
IIIa	210—213/9 1,5604	7,1—7,2 д (10.1, аром.); 4,2 т (1Н, NH); 5,6—5,9 м (1Н, —CH=); 4,8—5,1 м (2Н, =CH ₂); 4,2 кв (1Н, CHC ₆ H ₅), 2,6 с (2Н, CH ₂ C ₆ H ₅); 2,0—2,3 м (1Н, CH); 2,8—2,9 м (1Н, CH); 1,6 т (2Н, CH ₂); 0,9 с (6Н, CH ₃)	M ⁺ 305, (M—CH ₃) ⁺ 290, (M—CH ₂ C ₆ H ₅) ⁺ 214, (M—C ₆ H ₅) ⁺ 228, (C ₆ H ₅ CH=N) ⁺ 104, (C ₆ H ₅) ⁺ 77. Спектр ИК: 3300 (NH), 1640, 3090 (=CH ₂)	С 86,23 Н 8,75 N 5,61	C ₂₂ H ₂₇ N	С 86,56 Н 8,85 N 4,59
IIIб	168—169/3 1,5590	7,1 с (5Н, аром.); 4,2 т (1Н, NH); 5,6—6,3 м (2Н, —CH=); 4,8—5,1 м (4Н, —CH ₂); 4,2 кв (1Н, C ₆ H ₅ CH), 1,9 д (2Н, CH ₂ =); 2,0—2,3 м (1Н, CH); 2,8—2,9 м (1Н, CH). 1,6 т (2Н, CH ₂); 0,9 с (6Н, CH ₃)	M ⁺ 255, (M—CH ₃) ⁺ 240, (M—C ₆ H ₅) ⁺ 214, (M—C ₆ H ₅) ⁺ 178, (C ₆ H ₅ CH=N) ⁺ 104, Спектр ИК; 3300 (NH) 1640, 3090 (=CH ₂)	С 84,53 Н 9,68 N 5,79	C ₁₈ H ₂₃ N	С 84,70 Н 9,80 N 5,49
IIIв	165—168/15 1,5491	7,1 с (5Н, аром.), 4,2 уш. с (1Н, NH); 5,6—6,7 м (2Н, —CH=); 4,8—5,1 м (2Н, CH ₂); 4,2 кв (1Н, CHC ₆ H ₅); 3,6— 3,7 д (2Н, CH ₂ CH=); 2,4 с (3Н, CH ₃); 2,0—2,3 м (1Н, CH); 2,8—2,9 м (1Н, C ₆); 1,6 т (2Н, CH ₂); 0,9 с (6Н, CH)	M ⁺ 303, 305, (M—Cl) ⁺ 268, (M—C ₆ H ₅ Cl) ⁺ 214, (M—C ₆ H ₅) ⁺ 226, 228, (C ₆ H ₅ CH=N) ⁺ 104, (C ₇ H ₇) ⁺ 91 Спектр ИК: 3300 (NH), 1640, 3090 (=CH ₂), 870 (Cl)	С 75,02 Н 8,48 N 4,97 Cl 11,53	C ₁₉ H ₂₀ NCI	С 75,12 Н 8,56 N 4,61 Cl 11,69
IVa	228—239/9 1,5710	7,1—7,25 м (10Н, аром.); 4,2 уш. с (1Н, NH); 5,6—6,7 м (2Н, CH=); 4,8—5,1 д (2Н, —CH ₂); 4,6—4,8 т (1Н, CH); 2,6 с (2Н, CH ₂ C ₆ H ₅); 4,8—5,2 т (1Н, CH); 0,9 с (6Н, CH ₃)	M ⁺ 303, (M—CH ₃) ⁺ 288, (M—C ₆ H ₅) ⁺ 226, (M—C ₇ H ₇) ⁺ 212, M—(CH ₃) ₂ CCH ₂ C ₆ H ₅ ⁺ 170: Спектр ИК: 1840, 3090 (=CH ₂) 3300 (NH)	С 86,95 Н 8,20 N 4,85	C ₂₂ H ₂₃ N	С 87,12 Н 8,25 N 4,62

1	2	3
IV6	179—182/3 1,5690	
IVB	182—183/15 1,5523	7,1 с (5H, аром.); 4,2 уш. с (1H, NH); 5,6—6,7 м (3 τ , —CH); 4,8—5,1 д (2H, =CH ₂); 3,4 д (2H, CH ₂); 2,8—2,9 д (1H, CH); 2,3 с (3H, CH ₃ CCl); 2,0—2,3 м (1H, CH); 1,0 с (6H, CH ₃)
Va	240—242/9 1,5808	7,1 с (5H, аром.); 6,8—7,3 м (5H, аром.); 7,3 уш. с (1H, NH); 6,4—6,8 м (2H, —CH=); 5,4—5,9 д (2H, =CH ₂); 2,7 с (2H, CH ₂); 1,25 с (6H, CH ₃)
V6	190—191/3 1,5723	7,3 уш. с (1H, NH); 6,8—7,2 м (5H, аром.); 6,3—6,8 м (2H, —CH=); 5,6 м (1H, —CH=); 5,4—5,9 д (2H, =CH ₂); 4,6—5,5 д (2H, =CH ₂); 1,9 д (2H, CH ₃); 1,25 с (6H, CH ₃)
VB	190—194/15 1,5598	

Продолжение таблицы 2

4	5	6	7
M^+ 253, $(M-C_6H_5)^+$ 176, $(M-C_3H_5)^+$ 212, $(C_6H_5CH-N)^+$ 104. Спектр ИК: 3300 (NH), 1640, 3090 ($=CH_2$)	C 85,21 H 9,02 N 5,59	$C_{18}H_{23}N$	C 85,37 H 9,09 N 5,53
M^+ 301, 303, $(M-Cl)^+$ 266, $(M-C_4H_6Cl)^+$ 212, $(M-C_6H_6)^+$ 224, 226 $(C_6H_5CH=N)^+$ 104, Спектр ИК: 3300 (NH), 1640, 3090, ($=CH_2$), 870 (Cl)	C 75,63 H 7,85 N 4,84 Cl 11,63	$C_{10}H_{21}NCl$	C 75,74 H 7,97 N 4,65 Cl 11,79
M^+ 301, $(M-CH_3)^+$ 286, $(M-C_6H_5)^+$ 224, $(M-CH_2C_6H_5)^+$ 210, $M-(CH_3)_2CCH_2C_6H_5)^+$ 170, $(M-CH=NH)^+$ 272. Спектр ИК: 3300—3500 (NH), 1640, 3090 ($=CH_2$)	C 87,33 H 7,45 N 5,22	$C_{27}H_{29}N$	C 87,71 H 7,64 N 4,65
M^+ 251, $(M-C_6H_5)^+$ 174, $(M-C_3H_5)^+$ 210, $(C_6H_5CH-N)^+$ 104	C 85,70 H 8,13 N 6,17	$C_{18}H_{21}N$	C 86,05 H 8,37 N 5,58
M^+ 299, 301, $(M-Cl)^+$ 264, $(M-C_4H_6Cl)^+$ 210, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104, $(M-C_6H_6)^+$ 222, 224	C 75,53 H 7,57 N 4,90 Cl 11,95	$C_{10}H_{21}NCl$	C 76,12 H 7,36 N 4,6 Cl 11,84

1	2	3
VIa	230-233/9 1,5788	7,1-7,15 д (10H, аром); 5,6-6,5 м (3H, CH=); 5,1 д (2H, =CH ₂); 4,2 кв (1H, CHC ₆ H ₅); 2,6 с (2H, CH ₂ C ₆ H ₅); 2,3 д (3H, CH ₃); 2,0-2,3 м (1H, CH); 2,8-2,9 м (1H, CH); 3,2-3,4 д (2H, CH ₂); 1,6 τ (2H, CH ₂); 0,9 с (6H, CH ₃)
VIб	201-202/3 1,5810	
VIв	205-2 8/15 1,5730	
VIIa	243-244/9 1,5848	7,1 с (5H, аром.); 6,6-7,1 м (5H, аром.); 5,6-6,7 м (4H, -CH-); 4,8-5,2 д (2H, =CH ₂); 2,8-2,9 д (1H, CH); 2,6 с (2H, CH ₂ C ₆ H ₅); 3,2-3,4 д (2H, CH ₂); 2,1 д (1H, CH); 1,7 д (3H, CH ₃); 1,0 с (6H, CH ₃)
VIIб	213-215/3	

Продолжение таблицы 2

4	5	6	7
M^+ 359, $(M-CH_3)^+$ 341, $(M-CH_2C_6H_5)^+$ 268, $(M-C_4H_7)^+$ 304, $(M-C_6H_5)^+$ 282, $(C_6H_5)^+$ 77, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104. Спектр ИК: 1640, 3090 ($=CH_2$)	C 86,72 H 9,05 N 4,23	$C_{20}H_{33}N$	C 86,9 H 9,19 N 3,89
M^+ 309, $(M-CH_3)^+$ 295, $(M-C_3H_5)^+$ 268, $(M-C_6H_{11})^+$ 266, $(M-C_6H_5)^+$ 232, $(M-C_4H_7)^+$ 254, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104,	C 84,98 H 10,22 N 4,80	$C_{22}H_{31}N$	C 85,44 H 10,03 N 4,53
M^+ 357, 359 $(M-CH_3)^+$ 342, 344, $(M-Cl)^+$ 322, $(M-C_4H_7)^+$ 302, 304, $(M-C_4H_5Cl)^+$ 269, $(C_6H_5CH=)^+$ 104, $(M-C_6H_{11})^+$ 274, 276. Спектр ИК: 1640, 3090 ($=CH_2$), 870 (Cl)	C 77,20 H 8,75 N 4,15 Cl 9,90	$C_{22}H_{32}Cl$	C 77,31 H 8,83 N 3,92 Cl 9,94
M^+ 357, $(M-CH_3)$ 342, $(M-CH_2C_6H_5)^+$ 266, $(M-C_4H_7)^+$ 302, $(M-C_6H_5)^+$ 280, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104. Спектр ИК: 1640, 3090 ($=CH_2$)	C 87,22 H 8,52 N 4,26	$C_{25}H_{31}N$	C 87,40 H 8,68 N 3,92
M^+ 397, $(M-CH_3)^+$ 293, $(M-C_3H_5)^+$ 266, $(M-C_6H_{11})^+$ 224, $(M-C_6H_5)^+$ 230, $(M-C_4H_7)^+$ 254, $(C_6H_5CH=N)^+$ 104	C 85,54 H 9,37 N 5,09	$C_{22}H_{29}N$	C 85,99 H 9,45 N 4,56

1	2	3
VIIa	220—222/15 1.5862	
VIIIa	250—253/9 1.5910	7,1 с (5H, аром.); 6,8—7,3 м (5H, аром.); 6,3—6,8 м (2H, —CH=); 5,6—5,7 м (2H, —CH=); 5,4—5,9 м (2H, =CH ₂); 4,3 д (2H, NCH ₂); 2,7 м (2H, CH ₂); 1,7 д (3H, CH ₃); 1,25 с (6H, CH ₃)
VII:6	220—221/3 1.5922	6,8—7,2 м (5H, аром.); 6,3—6,8 м (2H, —CH=); 5,6—6,0 м (3H, —CH=); 4,6—5,9 м (4H, =CH ₂); 4,3 д (2H, CH ₂); 1,9 д (2H, CH ₂); 1,7 д (3H, CH ₃); 1,2 с (6H, CH ₃)
VIIIa	230—231/15 1.5931	

Продолжение таблицы 2

4	5	6	7
M^+ 355, 357, $(M-CH_3)^+$ 340, 342, $(M-Cl)^+$ 320, $(M-C_2H_5)^+$ 300, 302, $(M-C_2H_5Cl)^+$ 267, $(C_8H_5CH=N)^+$ 104	C 77,63 H 8,38 N 4,14 Cl 9,85	$C_{23}H_{33}NCl$	C 77,74 H 8,45 N 3,91 Cl 10,0
M^+ 355, $(M-CH_3)$ 340, $(M-CH_2C_6H_5)^+$ 264, $(M-C_4H_7)^+$ 302, $(M-C_4H_7)^+$ 320, $(M-CH=NH)^+$ 326. Спектр ИК: 1640, 3090 ($=CH_2$)	C 87,41 H 8,47 N 4,12	$C_{20}H_{29}N$	C 87,89 H 8,17 N 3,94
M^+ 305, $(M-CH_3)^+$ 291, $(M-C_7H_5)^+$ 264, $(M-C_6H_{11})^+$ 222, $(M-C_6H_5)^+$ 228, $(M-C_4H_7)^+$ 252, $(M-CH=NH)^+$ 276	C 86,97 H 8,75 N 4,28	$C_{22}H_{27}N$	C 86,56 H 8,97 N 4,17
M^+ 353, 355, $(M-CH_3)^+$ 338, 340, $(M-Cl)^+$ 318, $(M-C_4H_7)$ 298, 300 $(M-C_2H_5Cl)^+$ 265, $(M-HCl)^+$ 317	C 78,12 H 7,65 N 3,43 Cl 10,80	$C_{23}H_{29}NCl$	C 78,08 H 7,92 N 3,96 Cl 10,01

Имины IIa, б, в получали изомеризацией соответственно иминов Ia, б, в [3].

3. *Взаимодействие иминов Ia, б, в, с бутадиеном.* В четыреххлористую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным ацетоновым холодильником (-60°), через который непрореагировавший бутадиен возвращается в колбу, термометром и трубкой для подачи бутадиена, помещают 20,1—25,1 г (0,1 моля) иминов Ia, б или в, 25 мл ТГФ, 0,1 г металлического натрия и 0,1 г неозона «Д». В реакционную смесь подавали газообразный бутадиен, испаряющийся при нагревании 5,4 г (0,1 моля) или 10,8 г (0,2 моля) жидкого бутадиена (-60°). В процессе реакции происходит повышение температуры до $40-45^{\circ}$. После подачи бутадиена реакционную смесь продолжали перемешивать в течение 1 ч. После удаления растворителя дробной перегонкой получили продукты IIIa, б или в. Данные по выходам различных продуктов реакций и их физико-химические константы приведены в табл. 1, 2.

4. *Дегидрирование производных пирролидина IIIa, б и в.* Соединения IIIa, б и в в количествах 12,8—15,3 г (0,05 моля) нагревали в течение 5 ч при $200-250^{\circ}$ в присутствии катализатора—палладия на животном угле, взятом в количестве 5 вес. % от исходного IIIa, б или в. Затем продукты реакции перегоняли и выделяли продукты: IVa 3,1 г (20,4%) и Va 4,4 г (29,2%); или продукты: IVб 2,29 г (18,1%) и Vб 3,89 г (31,0%); или IVв 1,54 г (10,2%) и Vв 3,36 г (22,4%). Физико-химические константы приведены в табл. 2.

5. *Взаимодействие соединений III и Va, б, в с бутадиеном.* Реакции проводили аналогично примеру 1. Получали соответственно продукты VIa, б, в, и VIIa, б, в. Физико-химические константы приведены в табл. 2.

6. *Дегидрирование соединения VIa.* Реакцию проводили аналогично примеру 4. Выделили продукт VIIa (28,5%), по физико-химическим константам идентичный соответствующим соединениям из оп. 2 и продукту VIIa из оп. 5.

**α-C-SbղԱԿԱԿԱԾ N-ԲԵՆԶԻԼԱԴԻՄԻՄԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ
ԲՈՒՏԱԴԻՆՆՈՎ**

Ա. Ն. ԳՆՈՒԵՑՅԱՆ, Հ. Յ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Հ. ՄԻՍԱԲՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Ս. Կ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ Ե Պ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է L-C-տեղակալված N-բենզիլադիմինների ալկիլումեր բուտադիենով կատալիտիկ քանակության նատրիումի ներկայությամբ, Յուլյց է տրված, որ խմինխմբի նկատմամբ α-դիրքում շարժուն շրածնի ատոմների բացակայությամբ ռեակցիան ընթանում է ընտրողական 3+2 ցիկլոմիացման ուղղությամբ, պիրոլիդինի ածանցյալների առաջացմամբ:

α -C-SUBSTITUTED-N-BENZALDIMINES ALKYLATION BY BUTADIENE

A. N. GEOLETSIAN, A. T. KAZARIAN, S. O. MISARIAN,
E. A. GRIGORIAN, S. K. HAKOPIAN and G. T. MARTIROSIAN

Alkylation of α -C-substituted N-benzaldimenes by butadiene in the presence of the catalytic amounts of sodium has been studied. It has been shown that in the absence of the mobile hydrogen atoms in α -position in respect of imino-group the reaction proceeds as highly selective 3+2 cycloaddition reaction resulting in the formation of pyrrolidine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 12, с. 913.
2. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мирикян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 12, с. 979.
3. Казарян А. Ц., Геолецян А. Н., Нонезян Н. Г., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 2, с.
4. Геолецян А. Н., Казарян А. Ц., Григорян Э. А., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 9, с. 592.
5. Мартиросян Г. Т., Казарян А. Ц., Мисарян С. О. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 11, с. 938.
6. Hans K. Dielt, Kent C. Brunok — Tetrah. Lett, 1973, № 15, S 1275.
7. Tollats R. — Bull. Soc. Chem. Fr. 1917, n. 7-8, p. 716.

Армянский химический журнал, т. 44, № 2, стр. 113—117 (1991 г.)

УДК 547.491+781.307+547..11

РЕАКЦИИ ХЛОРАЛЬАМИДОВ И ХЛОРАЛЬГИДРАЗИДОВ С ИЗОЦИАНАТАМИ

Э. Н. АМБАРЦУМЯН, А. С. ВОРСКАНЯН и В. В. ДОВЛЯТЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 13 IV 1990

Показано, что хлоральамиды и хлоральгидразиды арилокснуксусных кислот легко реагируют с изоцианатами, образуя соответствующие карбамоилпроизводные. Между тем, хлоральамиды сульфокислот с изоцианатами образуют продукты декарбокислирования промежуточных карбамоилпроизводных— α -ариламино- β,β -трихлорэтиларилсульфамиды.

Табл. 3, библиограф. ссылки 2.

Ввиду наличия электроакцепторного ацильного радикала у NH-группы амидов кислот скорость их реакции с изоцианатами резко понижена по сравнению с аминами. Поэтому ожидаемые производные ацилмочевин образуются в жестких условиях при повышенной температуре. Нами было установлено, что амиды арилокснуксусных кислот, в отличие от соответствующих гидразидов, с изоцианатами вообще не реагируют.

α -C-SUBSTITUTED-N-BENZALDIMINES ALKYLATION BY BUTADIENE

A. N. GEOLETSIAN, A. T. KAZARIAN, S. O. MISARIAN,
E. A. GRIGORIAN, S. K. HAKOPIAN and G. T. MARTIROSSIAN

Alkylation of α -C-substituted N-benzaldimenes by butadiene in the presence of the catalytic amounts of sodium has been studied. It has been shown that in the absence of the mobile hydrogen atoms in α -position in respect of imino-group the reaction proceeds as highly selective 3+2 cycloaddition reaction resulting in the formation of pyrrolidine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 12, с. 913.
2. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мирикян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 12, с. 979.
3. Казарян А. Ц., Геолецян А. Н., Нонезян Н. Г., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 2, с.
4. Геолецян А. Н., Казарян А. Ц., Григорян Э. А., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 9, с. 592.
5. Мартиросян Г. Т., Казарян А. Ц., Мисарян С. О. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 11, с. 938.
6. Hans K. Dielt, Kent C. Brunok — Tetrah. Lett, 1973, № 15, S 1275.
7. Tollats R. — Bull. Soc. Chem. Fr. 1917, n. 7-8, p. 716.

Армянский химический журнал, т. 44, № 2, стр. 113—117 (1991 г.)

УДК 547.491+781.307+547..11

РЕАКЦИИ ХЛОРАЛЬАМИДОВ И ХЛОРАЛЬГИДРАЗИДОВ С ИЗОЦИАНАТАМИ

Э. Н. АМБАРЦУМЯН, А. С. ВОРСКАНЯН и В. В. ДОВЛЯТЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

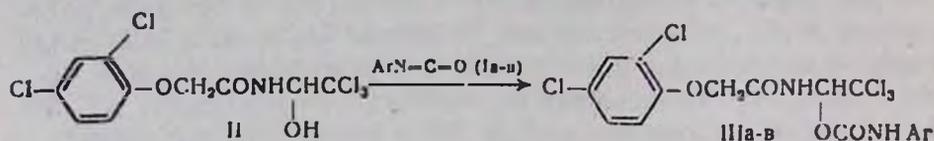
Поступило 13 IV 1990

Показано, что хлоральамиды и хлоральгидразиды арилокснуксусных кислот легко реагируют с изоцианатами, образуя соответствующие карбамоилпроизводные. Между тем, хлоральамиды сульфокислот с изоцианатами образуют продукты декарбокслирования промежуточных карбамоилпроизводных— α -ариламино- β,β -трихлорэтиларилсульфамиды.

Табл. 3, библиограф. ссылки 2.

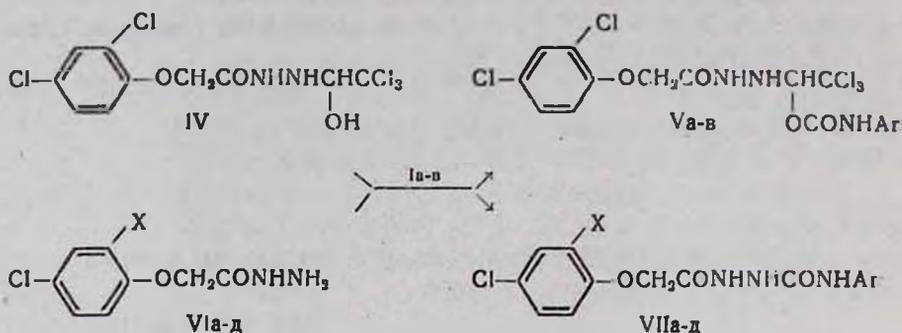
Ввиду наличия электроакцепторного ацильного радикала у NH-группы амидов кислот скорость их реакции с изоцианатами резко понижена по сравнению с аминами. Поэтому ожидаемые производные ацилмочевин образуются в жестких условиях при повышенной температуре. Нами было установлено, что амиды арилокснуксусных кислот, в отличие от соответствующих гидразидов, с изоцианатами вообще не реагируют.

В этой связи нами разработан принципиально новый подход к синтезу соединений III, содержащих арилоксиацетильные и арилкарбамоилные радикалы, сущность которого заключается в реакции изоцианатов I с ранее полученными хлоральдами арилоксиуксусных кислот II [1].



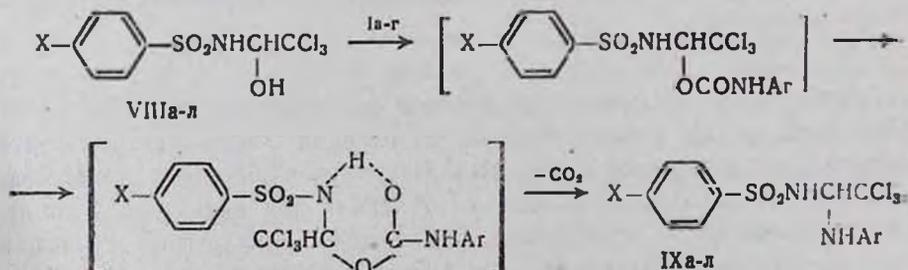
Ia, IIIa. Ar=C₆H₅; Ib, IIIb. Ar=4-ClC₆H₄; Ic, IIIc. Ar=3,4-Cl₂C₆H₃.

Изучение взаимодействия хлоральгидразидов IV с изоцианатами показало, что реакция протекает исключительно по месту гидроксильной группы хлоральгидразидов с образованием соответствующих карбамоилпроизводных V. Специальными опытами было показано, что гидразиды VI также гладко реагируют с изоцианатами, образуя арилкарбамоилпроизводные арилоксиацетилгидразидов VII.



VIa-b, VIIa-b. X=Cl; Va, VIIa. Ar=C₆H₅; Vb, VIIb. Ar=4-ClC₆H₄;
Vc, VIIc. Ar=3,4-Cl₂C₆H₃; VIg, d, VIIg, d. X=CH₃; VIIg. Ar=C₆H₅;
VI'd. Ar=4-ClC₆H₄.

Изучение взаимодействия хлоральамидов сульфокислот VIII с изоцианатами показало, что при этом вместо обычных продуктов присоединения образуются продукты их декарбоксилирования IX, что следует объяснить, по-видимому, образованием промежуточных активированных шестичленных циклических комплексов. Образование таких комплексов в значительной степени должно быть облегчено наличием подвижного атома водорода в сульфонамидах.



VIIIa-g, IXa-g. X=CH₃; VIIIд-з, IXд-з. X=Cl; VIIIя-л, IXи-л. X=CH₃CONH;
Ia, IXa. IXд. IXи. Ar=C₆H₅; Ib, IXб, IXе, IXк. Ar=4-ClC₆H₄;
Iв, IXв, IXж. Ar=3,4-Cl₂C₆H₃; Iг, IXг, IXз, IXл. Ar=CH₃.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гептан (1:2 или 4:5), проявление 2% AgNO₃+0,4% БФС+4% лимонной кислоты.

α-Арилкарбамоил-β,β,β-трихлорэтиламиды или гидразиды 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (IIIa-в, Va-в). Смесь 0,05 моля α-окси-β,β,β-трихлорэтиламидов II (или гидразидов IV), 0,05 моля арилизоцианатов Ia-в, 0,4 г (0,005 моля) пиридина в 10 мл абс. бензола оставляют при комнатной температуре в течение 10—12 ч. Осаждают гексаном и отфильтровывают (табл. 1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1630 (C=O), 1700 (CO), 3230—3300 (NH), 1570, 1600, 840—810, 875—870, 825—810 (арил).

Таблица 1

α-Арилкарбамоил-β,β,β-трихлорэтиламиды и гидразиды (IIIa-в, Va-в)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				Cl	N		Cl	N
IIIa	99	109—110	0,5	36,85	6,10	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₅ N ₂ O ₄	36,48	5,75
IIIб	99	164—166	0,47	40,28	5,75	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₅ N ₂ O ₄	40,88	5,37
IIIв	76	143—145	0,52	41,68	5,34	C ₁₇ H ₁₁ Cl ₇ N ₂ O ₄	44,73	5,09
Va	96	159—160	0,53	35,95	9,08	C ₁₇ H ₁₁ Cl ₅ N ₂ O ₄	35,35	8,38
Vб	69	172—174	0,49	41,11	7,62	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₆ N ₂ O ₄	39,73	7,83
Vв	93	161—165	0,48	42,95	7,81	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₇ N ₂ O ₄	43,55	7,36

Таблица 2

Арилкарбамоилгидразиды арилоксиуксусных кислот (VIIa-д)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				Cl	N		Cl	N
VIIa	99	208—210	0,43	20,3	12,15	C ₁₅ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃	20,01	11,86
VIIб	99	205—207	0,5	27,85	10,78	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₃ N ₃ O ₃	27,41	10,8
VIIв	71	172—174	0,45	34,10	10,25	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₄ N ₃ O ₃	33,56	9,92
VIIг	98	202—203	0,35	10,12	12,22	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₃	10,62	12,59
VIIд	95	200—201	0,44	18,71	11,03	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ O ₃	19,25	11,45

Арилкарбамоилгидразиды арилоксиуксусных кислот (VIIa-д). Смесь 0,005 моля гидразида арилоксиуксусных кислот VIa-д, 0,005 моля Ia-в и 0,04 г (0,0005 моля) пиридина в 10 мл абс. бензола оставляют при комнатной температуре 12—14 ч. Затем прибавляют 10—15 мл гексана и полученные кристаллы соединений VIIa-д отфильтровывают (табл. 2). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1640 (C=O), 3290—3330 (NH), 1580, 1600, 840—810, 875—870, 825—810 (*п*-арил, 1,2,4-арил).

N- α -Ариламино- β,β,β -трихлорэтиларилсульфонамиды (IXа-л). К смеси 0,005 моля α -окси- β,β,β -трихлорэтиларилсульфонамида (VIIIа-л), 0,005 моля Iа-г в 10 мл абс. бензола прибавляют 0,04 г (0,0005 моля) пиридина и смесь оставляют при комнатной температуре в течение 12—14 ч. Отфильтровывают, промывают гексаном (табл. 3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1570, 1600 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$), 3190—3320 (NH), 1310—1335 (SO_2), 840—810 (*n*-арил).

Таблица 3

N- α -Ариламино- β,β,β -трихлорэтиларилсульфамиды (IXа-л)

Среднее	Выход %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				N	Cl		N	Cl
IXа	85	124—126	0,52	7,20	27,70	C ₁₅ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ O ₂ S	7,10	27,06
IXб	93	157—159	0,35	7,02	32,81	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₄ N ₂ O ₂ S	6,54	33,17
IXв	87	158—160	0,36	6,31	39,11	C ₁₅ H ₁₃ Cl ₅ N ₂ O ₂ S	6,05	38,37
IXг	97	139—140	0,42	8,70	31,81	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₃ N ₂ O ₂ S	8,44	32,12
IXд	89	162—164	0,50	7,05	33,89	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₄ N ₂ O ₂ S	6,76	34,29
IXе	87	166—168	0,47	6,61	40,06	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₅ N ₂ O ₂ S	6,24	39,57
IXж	92	148—150	0,49	6,01	44,55	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₆ N ₂ O ₂ S	5,79	44,09
IXз	87	141—143	0,47	8,21	40,88	C ₉ H ₁₀ Cl ₄ N ₂ O ₂ S	7,95	40,34
IXи	94	157—199	0,47	10,11	24,22	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₃ N ₂ O ₃ S	9,75	24,73
IXк	89	188—189	0,49	8,62	30,70	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₄ N ₂ O ₃ S	8,91	30,14
IXл	99	210—211	0,49	10,89	27,98	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₃ N ₂ O ₃ S	11,21	28,43

ՔԼՈՐԱԼԱՄԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՔԼՈՐԱԼՀԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԻՋՈՑԻԱՆԱՏՆԵՐԻ ՀԵՏ

Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ս. ՈՐՍԿԱՆՅԱՆ Է Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ արիլօքսիքացախաթթուների քլորալամիդները և քլորալհիդրազիդները հեշտությամբ ռեակցիայի մեջ են մտնում իզոցիանատների հետ՝ առաջացնելով համապատասխան կարբամոլիաժանցյալներ, մինչդեռ արիլսուլֆոթթուների քլորալամիդները իզոցիանատների հետ առաջացնում են համապատասխան կարբամոլիաժանցյալների դեկարբոքսիլման արգասիքները՝ α -արիլամինա- β,β,β - β -արիլքլորէթիլսուլֆոնամիդներ:

THE REACTIONS OF CHLORALAMIDES AND CHLORALHYDRAZIDES WITH ISOCYANATES

E. N. HAMBARTSOUMIAN, A. S. VORSKANIAN and V. V. DOVLATIAN

It has been shown that the chloralamides and aryloxyacetic acids chloralhydrazides readily reacts with isocyanates resulting in the formation of the corresponding carbamoyl derivatives, while arylsulfonic acids chloralamides forms the products of decarboxylation of the intermediate carbamoyl derivatives — α -arylamino- β,β,β -trichloroethylsulfonamides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Довлатян В. В., Костанян Д. А.—Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 8, с. 612.
2. Lichtenberger J., Fleury J. P., Berette B.—Bull. soc. chim. France. 1955, с. 669.

Армянский химический журнал, т. 44, № 2, стр. 117—123 (1991 г.)

УДК 547.491+791.307+547.11

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРИЛСУЛЬФОАМИДОВ И АРИЛСУЛЬФОГИДРАЗИДОВ

Э. Н. АМБАРЦУМЯН, А. С. ВОРСКАНЯН и В. В. ДОВЛАТЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

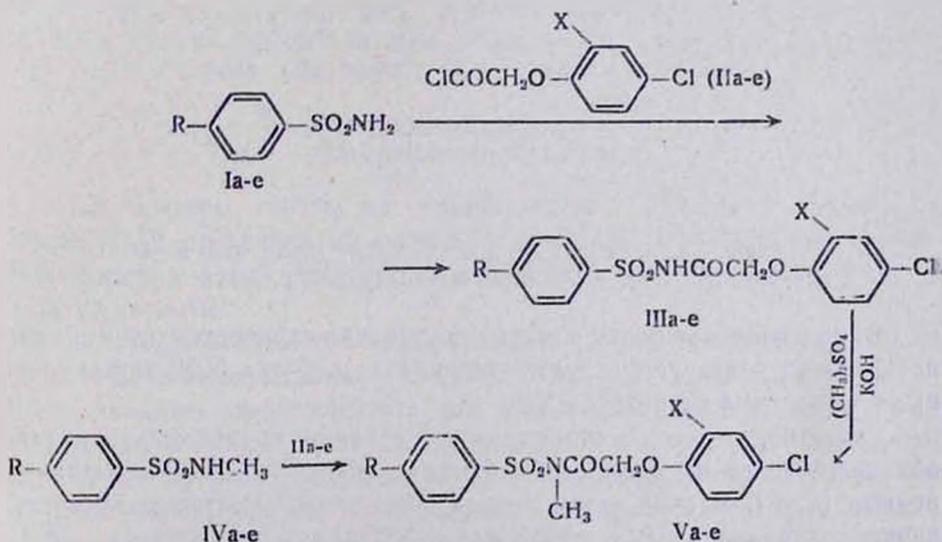
Поступило 13 IV 1990

Показано, что арилсульфонамиды в реакции с арилоксиацетилхлоридами образуют арилоксиацетилсульфонамиды. В противоположность амидам, гидразиды арилоксиуксусных кислот легко реагируют с сульфохлоридами, образуя двузамещенные производные гидразинов.

Табл. 4, библи. ссылок 4.

Многие алифатические и ароматические амиды сульфокислот обладают гербицидной активностью. Однако в качестве гербицидов они не нашли практического применения. Некоторое исключение составляет препарат азулам [1]. Указанный препарат по существу является N-ацетилсульфонамидом. Ввиду высокой гербицидной активности арилоксиуксусных кислот представляли определенный интерес синтез и изучение соответствующих N-арилоксиацетилпроизводных III.

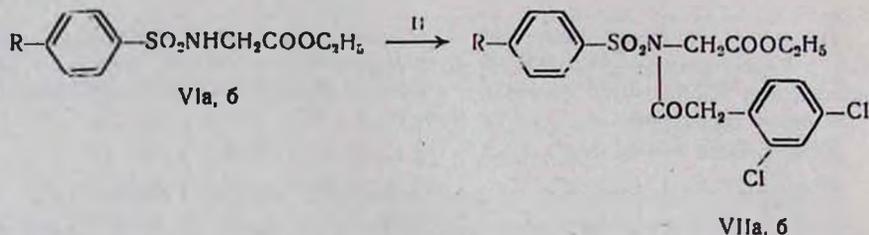
В этой связи нами было показано, что амиды арилоксиуксусных кислот сульфонилированию не подвергаются, между тем сульфонамиды I реагируют с арилоксиацетилхлоридами II с образованием соединений III.



IIIa-в, IIIa-г. X=Cl; IIIг-е, IIIг-е. X=CH₃; Ia, г, IIIa, г. R=4-CH₃;
 Ib д, IIIб, д. R=4-Cl; Ia, е, IIб, е. R=CH₃CONH; IIIa-в Va-в, X=Cl;
 IIIг-е, Vг-е X=CH₃; IVa, г, Va, г. R=4-CH₃; IVб, д. Vб, д. R=4-Cl;
 IVв-е, Vв, е R=4-CH₃CONH.

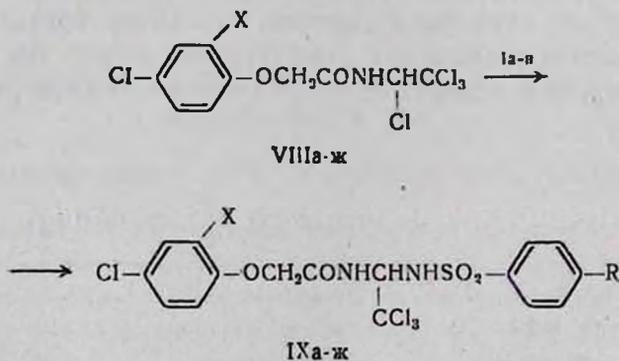
Соединения III подвергаются метилированию с образованием N-метилпроизводных V, полученных также встречным синтезом—взаимодействием N-метиларилсульфонамидов IV с II.

При осуществлении синтеза N-метил-бис-ациламидов V установлена трудность метилирования арилоксиацетилсульфонамидов III и легкость ацилирования N-метилсульфонамида IV, что было подтверждено также на примере получения N-арилоксиацетил-N-карбэтокси-метиларилсульфонамидов VII. Наши неоднократные попытки получения последних путем взаимодействия эфиров хлоруксусной кислоты с соединениями III не увенчались успехом, в то время как эти же амиды VI легко получают действием соединений II на эфиры N-сульфонилглицинов VI.



VIa, VIIa. R=4-CH₃; VIб, VIIб. R=4-Cl.

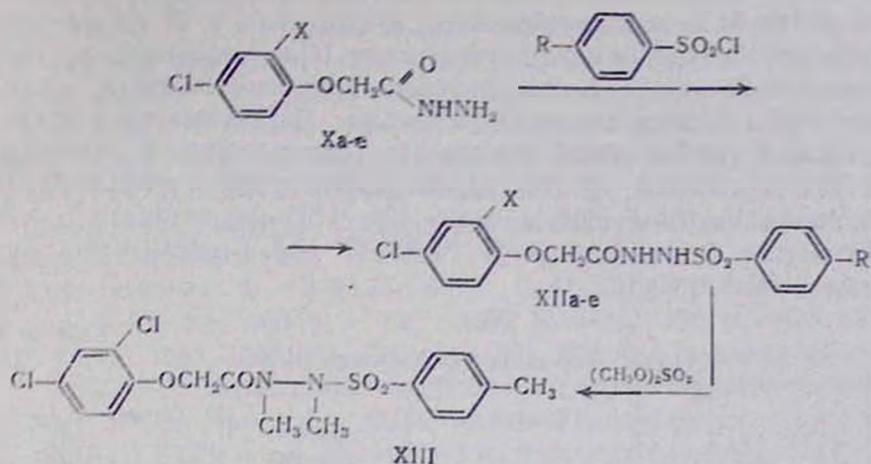
Было показано, что ранее описанные α,β,β-тетрахлорэтиламиды арилоксиуксусных кислот VIII легко реагируют с солями сульфонамидов с образованием N,N'-бис-ациламоналей IX.



VIIIa-г, IXa-г. X=Cl; VIIIд-ж, IXд-ж. X=CH₃; I, IXa, IXд. R=4-CH₃;
I, IXв, IXе. R=4-Cl; I, IXг, IXж. R=4-CH₂CONH; I, IXб. R=2-Cl.

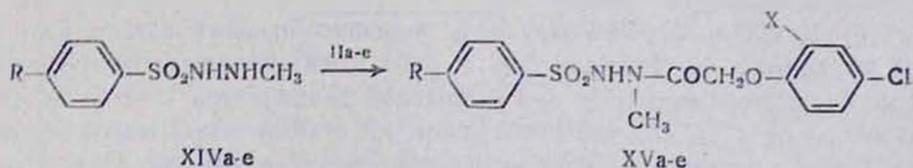
В противоположность амидам гидразиды арилоксиуксусных кислот X легко реагируют с сульфохлоридами, образуя N,N'-двузамещенные производные гидразинов XII.

Известно, что в некоторых случаях алкилированные гидразиды обладают более высокой гербицидной активностью, чем неалкилированные [2, 3]. В этой связи проведением исчерпывающего метилирования гидразидов XII синтезированы N,N'-диметилпроизводные XIII.



Xa-в, XIIa-в, X = Cl; Xг-е, XIIг-е, X = CH₃; XIa, г, XIIa, г, R = 4-CH₃;
 XIб, д, XIIб, д, R = 4-Cl; XIб, е, XIIб, е, R = 4-CH₃CONH.

N-Монометилпроизводные указанных гидразидов получены взаимодействием метилгидразидов сульфокислот [4] XIV с хлорангидридами арилоксиуксусных кислот II. Поскольку полученные при этом соединения не образуют гидрохлоридов, как это имеет место с исходными β-метилсульфогидразидами, можно предположить, что полученные соединения являются N,N'-бис-ацилпроизводными XV.



IIa-в, XVa-в, X = Cl; XIa, XVa, R = 4-CH₃; XIVб, XVб, R = 4-Cl;
 XIVв, XVв, R = 4-CH₃CONH; IIг-е, XVг-е, X = CH₃; XIVг, XVг, R = 4-CH₃;
 XIVд, XVд, R = 4-Cl; XVе, XIVе, R = 4-CH₃CONH.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гептан, 1:1 или 1:2, проявление 2% AgNO₃+0,4% БФС+4% лимонной кислоты.

N-Арилоксиацетиларилсульфонамиды (IIIa-г). Смесь 0,7 г (0,01 моля) 84% порошкообразного едкого кали, 0,01 моля соединения I в 10 мл ацетона перемешивают при комнатной температуре 1,5—2 ч. Затем при охлаждении льдом по каплям прибавляют 0,05 моля хлорангидрида II, растворенного в 5—8 мл ацетона. Оставляют при комнатной температуре на ночь, удаляют ацетон, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают (табл. 1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1680 (CO), 3300—3370 (NH), 1580, 1600, 810, 875—870, 815—805 (п-арил, 1,2,4-арил), 1180, 1100 (COC), 1310—1330 (SO₂).

N-Арилоксиацетил-*N*-метиларилсульфонамиды (Va-e). а) К 0,35 г (0,055 моля) 84% порошкообразного едкого кали в 10 мл ацетона прибавляют 1,8 г (0,05 моля) соединения IIIa. Перемешивают при комнатной температуре 2—3 ч, охлаждают ледяной водой и прикапывают 0,65 г (0,05 моля) диметилсульфата. Перемешивают и оставляют на ночь при комнатной температуре. Отфильтровывают, из фильтрата удаляют ацетон, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают. Выход Va 0,4 г (50%), т.пл. 108—110° (из октана). R_f 0,48 (ацетон-гексан, 2:1). Найдено, %: N 3,9; Cl 17,8. $C_{16}H_{15}Cl_2NSO_4$. Вычислено, %: N 3,6; Cl 18,2.

Таблица 1

Арилоксиацетиларилсульфонамиды (IIIa-e)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				Cl	N	S		Cl	N	S
IIIa	70	162—164	0,55	18,50	4,10	9,21	$C_{16}H_{13}Cl_2NO_4S$	19,0	3,71	8,82
IIIб	62	164—165	0,51	26,52	3,20	7,25	$C_{14}H_{10}Cl_3NO_4S$	26,07	3,52	7,82
IIIв	50	190—192	0,53	17,69	6,90	7,52	$C_{16}H_{14}Cl_2NO_5S$	17,02	6,71	7,67
IIIг	52	201—203	0,40	19,65	4,20	9,65	$C_{16}H_{10}ClNO_4S$	20,08	3,97	9,05
IIIд	55	171—172	0,50	18,31	4,22	7,90	$C_{15}H_{13}Cl_2NO_4S$	18,94	3,77	8,55
IIIе	55	207—209	0,40	8,93	7,05	8,07	$C_{17}H_{17}ClN_2O_5S$	9,23	7,30	8,91

б) К 0,35 г (0,055 моля) 84% порошкообразного едкого кали в 10 мл ацетона прибавляют 0,92 г (0,05 моля) *N*-метил-*p*-толуолсульфонамида. Перемешивают при комнатной температуре 2—3 ч, охлаждают льдом и по каплям прибавляют 1,2 г (0,05 моля) хлорангидрида IIa. Перемешивают при комнатной температуре 10—12 ч. Отгоняют ацетон, остаток обрабатывают водой, подкисляют соляной кислотой до pH 4—5 и отфильтровывают (табл. 2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (CO), 1580, 1600, 820—810, 875—870, 835—805 (*p*-арил, 1,2,4-арил) 650 (CO), 1310—1330 (SO_2).

Таблица 2

Арилоксиацетил-*N*-метиларилсульфонамиды (Va-e)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				Cl	N	S		Cl	N	S
Va	70	107—108	0,48	17,80	3,45	7,80	$C_{16}H_{15}Cl_2NO_4S$	18,30	3,30	8,30
Vб	53	124—125	0,42	26,90	3,80	8,10	$C_{15}H_{12}Cl_3NO_4S$	26,36	3,45	7,85
Vв	50	189—190	0,50	16,90	6,82	7,80	$C_{17}H_{16}Cl_2N_2O_5S$	16,47	6,49	7,42
Vг	50	118—120	0,43	9,83	3,82	8,71	$C_{17}H_{18}ClNO_4S$	10,40	4,20	8,90
Vд	61	124—125	0,43	18,26	3,65	8,05	$C_{16}H_{15}Cl_2NO_4S$	18,30	4,01	7,40
Ve	68	177—178	0,42	8,90	6,50	7,50	$C_{18}H_{19}ClN_2O_5S$	8,62	6,81	7,80

N-2-Дихлорфеноксиацетил-*N*-карбэтоксиметил-*p*-толуолсульфон-амид (VIIa). К 1,3 г (0,005 моля) *p*-толуолсульфоглицина в 5—6 мл абс. бензола прибавляют 0,85 мл (0,0055 моля) триэтиламина, а затем по каплям 1,2 г (0,005 моля) хлорангидрида IIa. Смесь кипятят 5—6 ч, удаляют бензол, остаток протирают водой и отфильтровывают. Выход VIIa 2 г (89%), т.пл. 149—150°, R_f 0,51. Найдено, %: Cl 16,11; S 7,1. $C_{17}H_{15}Cl_2NSO_6$. Вычислено, %: Cl 15,43; S 6,95.

Аналогично получен 2,4-дихлорфеноксиацетил-*N*-карбэтоксиметил-*p*-хлорбензолсульфонамид (VIIб) с 70% выходом, т.пл. 113—114°, R_f 0,49. Найдено, %: Cl 21,36; S 7,1. $C_{13}H_{10}Cl_2NSO_6$. Вычислено, %: Cl 22,1; S 6,6. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1690 (C=O), 1730 (C=O), 1310—1335 (SO₂), 1580, 1600, 830—810, 815—805, 865—840 (*p*-арил, 1,2,4-арил).

N-(α -Арилоксиацетиламино- β , β , β -трихлорэтил)арилсульфонамиды (IXа-ж). К раствору 0,35 г (0,005 моля) 84% едкого кали в 3 мл воды прибавляют 0,005 моля арилсульфонамидов Ia-в, перемешивают до растворения и при охлаждении льдом по каплям прибавляют 0,005 моля хлоридов VIIIа-ж, растворенных в 5 мл ацетона. Оставляют на ночь, прибавляют 10—15 мл холодной воды и выпавшие кристаллы отфильтровывают (табл. 3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580, 1600, 820—800, 815—805, 805—850 (*p*-арил, 1,2,4-арил), 1650 (CO), 1310—1330 (SO₂).

Таблица 3
N- α -Арилоксиацетиламино- β , β , β -трихлорэтиларилаульфонамиды (IXа-ж)

Соедине-ние	Выход, %	Т. пл., °С	R_f	Найдено %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				Cl	N	S		Cl	N	S
IXа	92	175—177	0,41	34,40	5,37	6,72	$C_{17}H_{12}Cl_2N_2O_4S$	34,10	5,38	6,14
IXб	60	188—190	0,55	39,85	5,45	6,53	$C_{16}H_{12}Cl_2N_2O_4S$	39,37	5,17	5,91
IXв	65	132—134	0,43	38,99	5,51	6,31	$C_{16}H_{12}Cl_2N_2O_4S$	39,37	5,18	5,91
IXг	75	199—200	0,51	31,85	7,11	5,32	$C_{18}H_{16}Cl_2O_3S$	31,49	7,45	5,67
IXд	56	189—191	0,5	28,61	5,90	7,01	$C_{18}H_{18}Cl_2N_2O_4S$	28,35	5,60	6,41
IXе	53	172—173	0,35	34,72	5,60	6,60	$C_{17}H_{12}Cl_2N_2O_4S$	34,10	5,38	6,14
IXж	51	135—136	0,42	25,78	7,40	6,30	$C_{19}H_{18}Cl_2N_2O_6S$	26,15	7,73	5,90

β -Арилсульфогидразиды арилоксиуксусных кислот (XIIа-е, XVа-е). К смеси 0,01 моля гидразида арилоксиуксусных кислот (или арилсульфогидразида Ха-с, XIVа-е) и 1 г (0,01 моля) триэтиламина в 10 мл абс. бензола при охлаждении льдом и при перемешивании по каплям прибавляют 0,01 моля XIIа-е (или IIа-е). Смесь кипятят 10—12 ч, удаляют бензол, прибавляют 10—15 мл воды и полученные кристаллы отфильтровывают (табл. 4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (C=O), 3370 (NH), 1580, 1600, 810, 875—870, 825—805 (*p*-арил, 1,2,4-арил), 1300—1330 (SO₂).

N-*N'*-Диметил-*N*-дихлорфеноксиацетил-*p*-толуолсульфогидразин (XIII). Растворяют 0,08 г (0,002 моля) едкого натра в 5 мл воды, прибавляют 0,8 г (0,002 моля) *N*-2,4-дихлорфеноксиацетил-*p*-толуолсуль-

фогидразина XIIa, затем по каплям 1,3 г (0,01 моля) диметилсульфата и 0,08 г (0,02 моля) едкого натра, растворенного в 2 мл воды. Нагревают при 45—50° в течение 6—8 ч и отфильтровывают. Выход XIII 0,7 г (86,4%), т.пл. 140—142°, R_f 0,48. Найдено, %: N 6,4; Cl 17,5; S 7,15. C₁₇H₁₈Cl₂N₂O₄S. Вычислено, %: N 6,7; Cl 17,02; S 7,67. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1680 (CO), 1580, 1600, 840, 875—870, 825—810, (n-арил, 1,2,4-арил), 1310—1330 (SO₂).

Таблица 4

β-Арилсульфогидразиды арилоксиуксусных кислот (XIIa-e, XVa-e)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				Cl	N	S		Cl	N	S
XIIa	77	193—195	0,53	19,09	7,15	9,07	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₄ S	18,51	7,22	8,42
XIГ	62	220—222	0,52	26,32	6,43	7,13	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₄ S	25,92	6,82	7,81
XIIв	95	210—212	0,51	17,12	9,32	7,62	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃ S	16,41	9,71	7,43
XIIг	55	198—200	0,40	10,11	7,24	8,91	C ₁₆ H ₁₇ ClN ₂ O ₄ S	9,61	7,59	8,66
XIIд	57	180—181	0,56	18,56	7,39	7,82	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₄ S	18,20	7,10	8,20
XIIe	73	212—214	0,40	9,23	10,52	8,31	C ₁₇ H ₁₈ ClN ₃ O ₅ S	8,61	10,21	7,78
XVa	85	142—143	0,41	17,32	6,73	8,21	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₂ N ₂ O ₄ S	17,53	6,94	8,95
XVб	76	181—182	0,55	25,38	6,20	8,02	C ₁₅ H ₁₃ Cl ₂ N ₂ O ₄ S	25,09	6,63	7,56
XVв	50	142—143	0,55	15,25	9,66	6,60	C ₁₇ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₅ S	15,89	9,41	7,18
XVг	50	153—155	0,36	9,60	3,80	8,12	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O ₄ S	9,27	3,34	8,37
XVд	80	172—174	0,51	18,12	7,13	8,22	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₄ S	17,61	6,94	7,94
XVe	71	184—186	0,40	9,12	10,0	6,90	C ₁₈ H ₂₀ ClN ₃ O ₅ S	8,34	9,87	7,52

ԱՐԻՍՈՒՆՏՈՆԱՄԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԱՐԻՍՈՒՆՏԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ս. ՈՐՍԿԱՆՅԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ արիլսուլֆոնամիդները արիլօքսիացետիլքլորիդների հետ առաջացնում են արիլօքսիացետիլսուլֆոնամիդներ: Ի հակադրություն ամիդների, արիլօքսիքացախաթթուների հիդրազիդները հեշտությամբ ռեակցիայի մեջ են մտնում արիլսուլֆոքլորիդների հետ, առաջացնելով հիդրազիդների երկտեղակալված ածանցյալներ:

THE SYNTHESIS OF THE NEW DERIVATIVES OF ARYLSULFONAMIDES AND ARYLSULFOHYDRAZIDES

E. N. HAMBARTSOUMIAN, A. S. VORSKANIAN and V. V. DOVLATIAN

By the reaction of arylsulfonamides with aryloxyacetyl chlorides aryloxyacetylsulfonamides have been synthesized. It has been shown that opposite to the amides aryloxyacetic acids hydrazides readily reacts with sulfochlorides resulting in the formation of bisubstituted derivatives of hydrazides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мельников Н. П., Новожилов К. В., Белан С. Р., Пылова Т. Н.—Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 19.
2. Довлатян В. В., Гомкцян Т. А., Хачатрян Н. Х.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 7, с. 45.
3. Довлатян В. В., Гомкцян Т. А., Хачатрян Н. Х.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 3, с. 187.
4. Wawzonek S., McKillop W.—J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 3945.

Армянский химический журнал, т. 44, № 2, стр. 123—127 (1991 г.)

УДК 678.744+678.046.3

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЛОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

С. М. АЯРАПЕТЯН, Г. В. ПОКРИКЯН и Л. А. АКОПЯН

Институт органической химии АН Армении, Ереван

Поступило 25 IX 1990

Исследованы физико-механические свойства мелонаполненных композитов на основе поливинилацетата в зависимости от методов их создания. Показано, что для данного комплекса свойства композитов, полученных различными путями полимеризационного наполнения, определяющим фактором является морфология полимерного покрытия на меле, которая, в свою очередь, обуславливает структурную организацию материалов.

Табл. 2, библиограф. ссылки 6.

В настоящее время ведутся исследования по разработке новых методов создания полимерных композитов: полимеризационного наполнения, в том числе с закреплением катализатора или инициатора на наполнителе, из латексов, хемосорбирующихся на поверхности наполнителя за счет активных функциональных групп, недавно предложенного способа полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя [1—3].

Настоящее сообщение посвящено исследованию зависимости физико-механических свойств композита от метода его создания на примере системы поливинилацетат—мел.

Была изучена возможность получения готовых пресс-порошков на основе поливинилацетата (ПВА) непосредственно из латексов. Для обеспечения возможности хемосорбции ПВА к мелу в состав полимера было целесообразно ввести карбоксильные группы, что и осуществлено путем сополимеризации винилацетата (ВА) с кротоновой кислотой (КК) [4] в эмульсионной системе.

Гетероадагуляция таких латексов технологически проста, однако в зависимости от концентрации кислоты в сополимере существует некий определенный предел соотношений полимер—наполнитель, выше которого латекс самопроизвольно не коагулируется на поверхности частиц мела [5]. Для получения композитов с большим содержанием полимера по завершении самопроизвольной коагуляции к оставшемуся латексу добавляли коагулянт.

Как следует из табл. 1, прочностные характеристики материалов, в зависимости от содержания кислоты в полимерной матрице, имеют экстремальный характер, причем наиболее высокими показателями обладают композиты на основе сополимера, содержащего 0,5 мол. % КК. Это обусловлено, в частности, как силой адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз, так и прочностными свойствами конкретных полимерных связующих.

Таблица 1

Физико-механические свойства композитов, полученных непосредственно из латексов

Содержание ИК в полимере, мол. %	Количество полимера в композите, %	Твердость по Бриггеллю, МПа	Теплостойкость по Вика, °С	Предел прочности при изгибе, МПа	Предельный угол изгиба, градус	Удельная ударная вязкость, кДж/м ²
0,1	50	176	38	29,3	7	1,5
0,1	30	179	44	27,3	6	3,3
0,5	50	167	37	29,5	7	2,7
0,5	30	194	41	23,0	6	1,5
1,0	50	189	41	26,6	5	0,8
1,0	30	218	45	24,6	5	0,7
2,0	50	182	44	14,6	5	0,5
2,0	30	219	42	18,5	6	0,6
0	50	166	40	27,6	13	2,8

Сравнение свойств гомополимера ВА и сополимера СПЛ, содержащего 1 мол. % КК, свидетельствует о том, что введение карбоксильных групп не приводит к увеличению как прочностных показателей, так и хрупкости пластика. Так, предел прочности при разрыве (в МПа), предел текучести (в МПа) и относительное удлинение при разрыве (в %) составляют для ПВА 12,5; 20,2 и 120, а для СПЛ 11,8; 17,7 и 109, соответственно. Однако с увеличением содержания кислоты в сополимере мелонаполненные композиты становятся более хрупкими, о чем свидетельствует уменьшение значений удельной ударной вязкости композитов примерно в 2—4 раза.

По-видимому, в процессе прессования наполненных порошков создаются благоприятные условия для взаимодействия карбоксильных групп сополимеров с мелом, приводящие к химической прививке матрицы к наполнителю. Возможно, при этом часть макромолекул прививается к двум и более частицам наполнителя. С увеличением содержания КК в СПЛ эти эффекты должны проявляться в большей степени, что, несомненно, приведет к охрупчиванию композита.

Композиты ПВА—мел были получены также методом полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя. В качестве полимерной «шубы» использовали карбоксилатные ПВА в количестве 5—10 масс. % от мела, т. е. в тех пределах соотношения полимер—наполнитель, в которых происходит самопроизвольная коагуляция латексов.

Физико-механические характеристики полученных таким образом композитов представлены в табл. 2. Данный метод полимеризационного наполнения позволяет получать материалы с существенно более высокими прочностными показателями по сравнению с аналогичными по количественному и качественному составу композитами, полученными непосредственно из латексов, а также в процессе водно-эмульсионной полимеризации ВА в присутствии защитного коллоида—поливинилового спирта (ПВС) [6].

Таблица 2

Физико-механические свойства композитов ПВА—мел, полученных методом полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя (соотношение полимер:наполнитель — 1:1)

Содержание кислоты в полимерном модификаторе, мол. %/10	Степень модификации мела, масс. %/10	Твердость по Бриггелю, МПа	Теплостойкость по Вика, °С	Предел прочности при изгибе, МПа	Предельный угол изгиба, градус	Удельная ударная вязкость, кДж/м ²
0	5	255	45	48,4	16	3,1
0	10	244	43	45,5	8	1,6
0,1	5	231	43	40,2	9	1,0
0,1	10	199	45	44,7	9	1,6
0,5	5	216	46	46,8	10	2,9
0,5	10	263	45	46,6	10	1,4
1,0	5	136	51	46,2	7	0,8
1,0	10	195	46	41,8	9	1,4
2,0	5	242	45	41,0	9	1,0
—	—	246	52	46,3	6	2,4

* Композит получен методом суспензионной полимеризации ВА в присутствии мела.

По-видимому, различия в морфологии полимерного покрытия, обусловленные методом создания композита, приводят к различному распределению наполнителя в матрице. Доводом в пользу такого рассуждения являются данные электронно-микроскопических исследований порошков перлитонаполненного ПВА, полученного полимеризацией винилацетата в присутствии ПВС, и мелонаполненного ПВА, полученного методом полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя [5, 6], свидетельствующие о том, что если в первом случае реализуется глобулярное покрытие, то во втором— пленочное несплошное, которое должно приводить к более равномерному распределению частиц наполнителя в полимерной матрице. Характер полимерного покрытия при переходе от перлита к мелу, по-видимому, сильно не изменяется, т. к. в данном случае решающим и определяющим морфологию фактором является жесткость латексных частиц, обусловленная наличием в их составе поливинилового спирта.

Как следует из табл. 2, прочность на изгиб для всех исследованных мелонаполненных композиций практически мало зависит как от предварительной степени модификации мела гомо- или сополимерами ВА, так и от концентрации кротоновой кислоты в них.

Это связано с тем, что сополимеры-модификаторы, которые, в принципе, могли бы обеспечить химическую прививку полимера к наполнителю, составляют лишь небольшую часть общего количества полимера в композите. Кроме того, данная прочностная характеристика в меньшей мере зависит от дефектности системы, чем прочность на разрыв, т. к. изгиб по сути является комбинацией двух видов деформаций—сжатия и растяжения.

Наряду с этим были получены наполненные системы путем осуществления суспензионной полимеризации ВА в присутствии мела. Этот метод полимеризационного наполнения прост в осуществлении и не требует применения эмульгаторов, поскольку сам мел играет роль стабилизатора дисперсии, в результате чего образуется тонкодисперсный порошок композита.

Эти композиты характеризуются такими же физико-механическими свойствами, что и материалы, полученные методом полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя. Это свидетельствует о близости структурных организаций композитов, полученных этими способами.

Экспериментальная часть

Синтез латексов осуществляли по методике, описанной в работе [5].

Получение композитов непосредственно из латексов. К интенсивно перемешиваемой 10% суспензии мела в воде при комнатной температуре добавляли расчетное количество соответствующего латекса и через 30 мин добавляли коагулянт—водный раствор хлористого кальция до полной коагуляции латекса.

Синтез композитов методом суспензионной полимеризации ВА в присутствии мела. К 10% водной суспензии мела при интенсивном перемешивании добавляли расчетное количество ВА с растворенным в нем инициатором—перекисью бензоила (0,6 масс. % от мономера). Процесс вели при 60° в течение 15 ч в токе азота.

Синтез композитов «методом полимеризационного наполнения с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя» осуществляли по методике, аналогичной [3]. Предварительную модификацию мела проводили по методике, описанной в работе [5], с тем различием, что применяли неразбавленный латекс. Полимеризацию осуществляли в токе азота при 60° в течение 15 ч, концентрация ПБ составляла 0,6 масс. % от мономера.

Полученные порошкообразные композиты фильтровали, промывали водой и сушили при 40° в вакууме до постоянного веса.

Прессование материалов осуществляли при 140° и давлении 10 МПа.

Физико-механические испытания композитов. Разрушающее напряжение при изгибе и угол изгиба определяли по ГОСТ 467-71, удельную ударную вязкость—по ГОСТ 19109-73, твердость по Бринеллю—по ГОСТ 4670-67.

Разрушающее напряжение при разрыве, предел текучести и деформацию при разрыве определяли на разрывной машине «JJ Instruments» при скорости растяжения 5 мм/мин.

ՊՈՒՎԻՆԻԼԱՅԵՏԱՏԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԿԱՎՃՈՎ ԼՑՈՆՎԱԾ ԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱՄԵԿԱՆԻԿԱԿԱՆ ԶԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Գ. Վ. ՓՈՔՐԻԿՅԱՆ Ե Լ. Ա. ՀԱԿՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված են տարբեր եղանակներով կավճով լցոնված պոլիվինիլացետատային կոմպոզիտների ֆիզիկամեխանիկական հատկությունները: Յուրյ է սրված, որ պոլիմերացումային լցոնավորման տարբեր եղանակներով ստացված կոմպոզիտների որոշակի խումբ հատկությունների հարյում սրտիչ պոթոն է հանդիսանում կավճի վրա պոլիմերային ծածկույթի մորֆոլոգիան, որն իր հերթին պայմանավորում է նյութի կառուցվածքային կազմավորումը:

PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF CHALK-FILLED COMPOSITES BASED ON POLYVINYLACETATE

S. M. HAYRAPETIAN, G. V. POKRIKIAN and L. A. HAKOPIAN

Physico-mechanical properties of chalk-filled composites based on polyvinylacetate (depending on the methods of their preparation) have been studied.

It has been shown that for the given complex of properties of the materials the decisive factor is the morphology of the polymer coating on chalk which at its turn determines the structural organization of the materials.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дьячковский Ф. С., Нопокшонова Л. А. — Усп. хим., 1984, т. 53, вып. 2, с. 200.
2. Вишневская И. П., Батуева Л. И., Борт Д. Н., Попов В. А., Жильцов В. В., Маринин В. Г., Гришин А. И., Зверева Ю. А., Заводчиков Н. Н., Потепалова С. Н., Гужев В. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. — ВМС, 1986, т. А 12, с. 2509.
3. Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Акопян Л. А., Мацюк С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 757.
4. Хем Д. — Сополлимеризация. М., Химия, 1971, с. 616.
5. Айрапетян С. М., Покрикян Г. В., Бадалян А. К., Исабекян С. Е., Исраелян В. Р., Акопян Л. А. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 392.
6. Покрикян Э. В. — Полимеризационное наполнение поливинилацетата и изучение свойств полученных композитов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1984, с. 18.