

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ն Գ Ի Ա

Ա. Ք. Բարայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մառնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,  
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,  
Ա. Ա. Տեր-Ղանիկյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадинян (зам. глав. редактора),  
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),  
М. Г. Манвелян, А. А. Мантяшян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,  
А. А. Матнишян, В. М. Тараян,  
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24դ, հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24д, тел. 56-08-31

Ըճճհանուր և ֆիզիկական Բիմիա

Սիմոնյան Տ. Ռ., Մանրաշյան Ա. Հ. — Նորմալ և իզոբուտանների սառը բոցի կա-  
ուցվածքը . . . . . 691

Սողոմոնյան Բ. Մ., Բեյլերյան Ն. Մ., Դադայան Ա. Ա. — Բենզոլիլ պերօքսիդ—էթիլ-  
դիէթանոյամին և բենզոլիլ պերօքսիդ—դիէթիլէթանոյամին համակարգով  
հարուցված սախրոլի պոլիմերման կինետիկա . . . . . 695

Ասլանյան Ա. Ա., Բեյլերյան Ն. Մ., Նալչաշյան Ա. Հ. — Ամին—պերօուլֆատ հա-  
մակարգով հարուցված մեթիլմետաիլիաթի էմուլսիոն պոլիմերացման  
կինետիկա: I. Նաորիումի պինտադեցիլոուլֆոնատի ներկայութեամբ մակ-  
րոհինետիկական օրինակափոխութունները ջրային լուծույթներում . . . . . 699

Եղոյան Ռ. Վ., Հակոբյան Ֆ. Թ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Դիմեթիլմամինաէթիլմեթիլմեթիլ-  
բիլատի սաղիկալային պոլիմերման վրա միջավայրի թթվայնութեան և  
բազադութեան ազդեցութունը . . . . . 704

Օրգանական Բիմիա

Պառավյան Ա. Լ., Թորոսյան Գ. Հ., Բաբայան Ա. Թ. — Ալիլիում ջրային միջա-  
վայրում չորրորդային ամոնիումային ազերի ներկայութեամբ: VI. Ֆե-  
նոլի ալիլիումը . . . . . 708

Դյուլնագարյան Ա. Խ., Սահակյան Տ. Ա., Բաբայան Ա. Թ. — Ուսումնասիրու-  
թյունների ամինների և ամոնիումային միացութունների բնագավառում:  
CXLVIII. Հեռացող խմբի ազդեցութունը 2,3-չհազեցած ընդհանուր խումբ  
պարունակող խառը 1,4-բիս-տրիալիլամոնիումային ազերի ճեղքման  
ժամանակ . . . . . 713

Հակոբյան Տ. Ռ., Պարոնիկյան Ն. Գ., Սարգսյան Տ. Պ., Ավակիմյան Դ. Ա. — Կրաուն-  
էթերների քիմիա: V. Նոր կրաուն-էթերների սինթեզ դիֆուրֆուրիլուլ-  
ֆիդ-5,5-դիկարբոնաթթվի հիման վրա . . . . . 716

Վարդանյան Ա. Հ., Հակոբյան Տ. Ռ., Պարոնիկյան Ն. Գ. — Կրաուն-էթերների քի-  
միա: VI. Ֆուրանի շարքի ազոտ պարունակող մակրոցիկլերի սինթեզ  
720

Հայրիյան Լ. Շ., Բաղդասարյան Հ. Բ., Իճևիկյան Մ. Հ. — Բորօրգանական միացու-  
թյունների փոխազդեցութունը ացետալների և ֆորմալների հետ . . . . . 725

Շաննագարյան Գ. Մ., Նազարյան Մ. Վ. — 1,2-Դիբրոմ-1,3-դիբրոպրոպանի ար-  
տասավոր սելեկտիվութեամբ դեհիդրոբրոմացումը արանս-1-բրոմ-1,3-դի-  
բրոպրոպանի . . . . . 732

Ավետիսյան Ա. Ա., Կարազյոզ Ս. Խ., Դանդայան Մ. Տ., Աճարյան Գ. Ս. — Հետազո-  
տություններ չհազեցած լակտոնների բնագավառում: XLIII. 4-Կարբէթօք-  
սի-5,6-տրիմեթիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2-ի հիդրոլիզի կինետիկան ջուր-օր-  
դանական միջավայրում . . . . . 736

Առուստամյան Ժ. Ս., Մարգարյան Է. Ա. — Իզոքինոլինի ածանցյալներ: XVI.  
4-Սպիրոտեղակաված 6,7-դիմեթօքսի-1 (կամ 2)-մեթիլ-1,3,3,4-տետրա-  
հիդրօրգոքինոլինների և նրանց ացիկլիկ անալոգների սինթեզ . . . . . 739

Այվազյան Գ. Բ., Օրդյան Մ. Բ. — Քլորտետրահիդրօֆտալաթթվի դեհիդրազիզի և  
ազիլինաթթվի քլորանհիդրիզի անհամասարակչիս պոլիկոնդենսացիան  
դիմեթիլֆորմալդեհիդ . . . . . 744

Նամակներ խմբագրութեանը

Քոչարյան Ա. Տ., Ռազիհա Տ. Լ., Բաբայան Ա. Թ. — Ստիվենսոնյան վերախմբավո-  
րում մետաղական նատրիումի ազդեցութեամբ . . . . . 749

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

<i>Симомян Т. Р., Манташян А. А.</i> — Структура холодных пламен нормального и изобутанов . . . . .	691
<i>Согомонян Б. М., Бейлерян Н. М., Дадаян С. А.</i> — Кинетика полимеризации стирола, инициированной системами перекись бензоила—этилдиэтаноламин и перекись бензоила—диэтилэтаноламин . . . . .	635
<i>Асланян А. С., Бейлерян Н. М., Налчаджян С. О.</i> — Кинетика эмульсионной полимеризации метилметакрилата, инициированной системами персульфат—амины. I. Макрокинетические закономерности в водных растворах пентадецилсульфоната натрия . . . . .	679
<i>Егоян Р. В., Акопян Ф. Т., Бейлерян Н. М.</i> — Влияние кислотности и состава среды на радикальную полимеризацию диметиламиноэтилметакрилата . . . . .	694

## Органическая химия

<i>Паравян С. Л., Торосян Г. О., Бабаян А. Т.</i> — Алкилирование в водно-щелочной среде в присутствии четвертичных аммониевых солей. VI. Алкилирование фенола . . . . .	708
<i>Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CXLVIII. Влияние уходящей группы при щелочном расщеплении смешанных 1,4-бис-триалкиламмониевых солей с 2,3-непредельным общим радикалом . . . . .	712
<i>Акопян Т. Р., Пароникян Е. Г., Саркисян Т. П., Авакимян Д. А.</i> — Химия краун-эфиров. V. Синтез новых краун-эфиров на базе дифурфурялсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты . . . . .	716
<i>Вартанян С. А., Акопян Т. Р., Пароникян Е. Г.</i> — Химия краун-эфиров. VI. Синтез азотсодержащих макроциклов фуранового ряда . . . . .	720
<i>Айриян Л. Ш., Багдасарян Г. Б., Инджикян М. Г.</i> — Взаимодействие органоборанов с ацетальдами и формальдами . . . . .	725
<i>Шахназарян Г. М., Назарян М. В.</i> — Необычная селективность дегидробромирования 1,2-дибром-1,3-дихлорпропана в <i>транс</i> -1-бром-1,3-дихлорпропен . . . . .	732
<i>Аветисян А. А., Карагез С. Х., Дангян М. Т., Ачарян Г. С.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XLIII. Кинетика гидролиза 4-карбэтоксигидрокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 в водно-органических средах . . . . .	736
<i>Арустамян Ж. С., Маркарян Э. А.</i> — Производные изохинолина. XVI. Синтез 4-спирозамещенных 6,7-диметокси-1-(или 2)-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов и их нециклических аналогов . . . . .	739
<i>Айвазян Г. Б., Ордян М. Б.</i> — Неравновесная поликонденсация лигидразид хлортетрагидрофталевои и хлорангидрида алипиновой кислот в диметилформамиде . . . . .	744

## Письма в редакцию

<i>Кочарян С. Т., Разина Т. Л., Бабаян А. Т.</i> — Перегруппировка Стивенса под действием натрия . . . . .	749
--	-----

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

<i>Simontan T. R., Mantashian A. H.</i> —The Cool Flame Structure of Normal and Isobutanes . . . . .	691
<i>Soghomonian B. M., Beylerian N. M., Dadayan S. A.</i> —The Kinetics of Styrene Polymerization Initiated by Benzoyl Peroxide (I)—Ethyl-diethanolamine (II) and Benzoyl Peroxide—Diethylethanolamine (III) Systems . . . . .	695
<i>Aslanian A. S., Beylerian N. M., Nalchajian S. H.</i> —Kinetic of Methylmethacrylate Emulsion Polymerization Initiated with Persulphate-Amine Systems. I. The Macrokinetical Law in Aqueous Solutions of Sodium Pentadecylsulphonate . . . . .	699
<i>Yeghoyan R. V., Hakopian F. T., Beylerian N. M.</i> —The Influence of the Medium Acidity and Chemical Composition on the Radical Polymerization of Dimethylaminoethylmethacrylate . . . . .	704

## Organic Chemistry

<i>Paravian S. L., Torosian G. H., Babayan A. T.</i> —Aqueous-Phase Alkylation in the Presence of Quaternary Ammonium Salts . . . . .	708
<i>Gyulnazarian A. Kh., Sahakian T. A., Babayan A. T.</i> —Investigations in the Field of Anilines and Ammonium Compounds. CXLVIII. The Influence of the Leaving Group During the Alkaline Cleavage of Mixed 1,4-bis-trialkylammonium Salts Containing 2,3-Unsaturated Common Groups . . . . .	712
<i>Hakopian T. R., Paronikyan Ye. G., Sarkisian T. R., Avakimian D. A.</i> —Crown-Ether Chemistry. V. Synthesis of New Crown-Ethers on the Basis of Difurfuryl Sulphide-5,5'-dicarboxylic Acid . . . . .	716
<i>Vartanian S. H., Hakopian T. R., Paronikyan Ye. G.</i> —Crown-Ether Chemistry. VI. Synthesis of Macrocycles of the Furan Series Containing Nitrogen . . . . .	720
<i>Hayrian L. Sh., Baghdassarian H. B., Injikian M. H.</i> —Interaction of Organoboranes with Acetals and Formals . . . . .	725
<i>Shahnazarian G. M., Nazarian M. V.</i> —The Extraordinary Selectivity of Dehydrobromination of 1,2-Dibromo-1,3-dichloropropane into <i>trans</i> -1-Bromo-1,3-dichloropropene . . . . .	732
<i>Avetissian A. A., Karagyozy S. Kh., Danghtan M. T., Ajarlan G. S.</i> —Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. XLIII. The Kinetics of the Hydrolysis of 4-Carboethoxy-5,6,6-trialkyl-3,6-dihydro-2-pyrones in Aqueous Organic Media . . . . .	736
<i>Arustamian Zh. S., Markarian E. A.</i> —Isoquinoline Derivatives. XVI. Synthesis of 4-Spirosubstituted 6,7-Dimethoxy-1-(or 2)-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines and Their Acyclic Analogues . . . . .	739
<i>Ayuazian G. B., Ordian M. B.</i> —Non-Equilibrated Polycondensation of Chlorotetrahydrophthalic Acid Dihydraside and Adipic Acid Chloride in Dimethyl Formamide . . . . .	744

## Letters to the Editor

<i>Kocharian S. T., Razina T. L., Babayan A. T.</i> —The Stevens of Rearrangement Under the Influence of Metallic Sodium . . . . .	749
--	-----

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+542.943:547.214

СТРУКТУРА ХОЛОДНЫХ ПЛАМЕН  
 НОРМАЛЬНОГО И ИЗОБУТАНОВ

Т. Р. СИМОНЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 III 1979

Изучены профили температур и концентраций в холодных пламенах нормального и изобутанов. Установлено, что закономерности распределения температур и концентраций радикалов симбатны. В стабилизированных пламенах возникают профили температур более сложной структуры.

Рис. 3, библиографические ссылки 4.

В предыдущей работе [1] было установлено, что при холоднопламенном окислении изобутана в статических условиях по вертикальной оси горизонтально расположенного цилиндрического реактора возникают резко выраженные асимметричные температурные профили. При этом максимум кривой распределения расположен выше горизонтальной оси реактора, ближе к стенке, а температурный скачок на максимуме достигает 70—90° по сравнению с исходной. Позже исследование стабилизированного холодного пламени пропана в струевых условиях показало, что и в этих условиях возникают похожие температурные профили, правда, с относительно небольшими разогревами, не превышающими 27°. В стабилизированных холодных пламенах нормального и изобутанов могут наблюдаться более сильные разогревы по сравнению с пропаном в силу отличий тепловых эффектов этих реакций. Эти вопросы, а также закономерности распределения концентрации радикалов по сечению реактора в условиях, когда возникают асимметричные температурные профили, были предметом настоящего исследования.

Распределение концентрации активных центров в реакторе изучалось методом вымораживания радикалов [2]. Регистрация радикалов производилась на радиоспектрометре ЭПР. Опыты в этом случае проводились в статической системе в цилиндрическом реакторе из молибденового стекла ( $d=11$  см,  $l=23$  см), предварительно промытом разбавленным раствором HF. Воспроизводимые данные получались уже

после проведения нескольких опытов. Использовались газы высокой чистоты промышленного производства. Исходная смесь как в этих опытах, так и при изучении стабилизированных холодных пламен содержала бутан и кислород в соотношении 1:1. Стабилизированные пламена бутанов изучались на струевой установке. Реакционный узел, состоящий из двух цилиндрических, последовательно соединенных и независимо подогреваемых секций, подробно описан в [3, 4]. В нашем случае реактор имел следующие размеры:  $d=6$  см,  $l_1=31$  см,  $l_2=8$  см. Температура в обеих ячейках реактора измерялась термопарами (хромель-алюмель,  $d=0,2$  мм), помещенными в тонкостенные стеклянные чехлы. Температура в первой ячейке, в которой время контакта реакционной смеси соответствовало периоду индукции возникновения холодного пламени, во всех опытах поддерживалась постоянной и равной для *изо*- $C_4H_{10}$  309, для *n*- $C_4H_{10}$  282°.

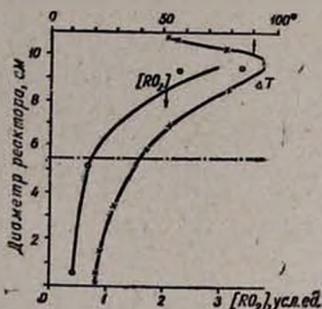


Рис. 1. Профили температуры и концентрации радикалов по вертикальному диаметру сечения реактора при холоднотламенном окислении изобутана в статических условиях.  $P_{исх} = 246$  тор;  $T_{исх} = 310^\circ C$ .

На рис. 1 приводится температурный профиль, возникающий в момент прохождения холодного пламени в изобутан-кислородной смеси в статических условиях [1]. Здесь же даны измеренные значения концентрации радикалов в различных точках по вертикальной оси сечения реактора. Отбор газов на вымораживание с целью накопления и регистрации радикалов производился с соответствующих точек реактора введением специального зонда с диафрагмой. Отбор и накопление производились в течение всей реакции, начиная с момента впуска смеси в реактор и до остановки процесса. Измерения производились при  $T_{исх} = 310^\circ$  и  $P_{исх} = 246$  тор. Время всего процесса в этих условиях составляло 2,5 мин. В этом промежутке времени последовательно возникают три холоднотламенные вспышки, результатом которых и являются измеренные профили температур и концентраций радикалов. Спектры ЭПР вымороженных радикалов соответствуют спектрам перекисных радикалов  $RO_2$ . Как видно из рисунка, кривые распределения температур и концентраций радикалов в целом симбатны. Этот результат показывает, что химизм пламени и наблюдаемые разогревы взаимосвязаны.

Эксперимент показывает, что значительные разогревы наблюдаются и в стабилизированных пламенах этих углеводородов. Полученные данные приводятся на рис. 2 и 3, на которых по оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат — диаметр (вертикальная ось) реактора. Зна-

чения температуры на внутренних стенках реактора, очевидно, соответствуют точкам на двух горизонтальных осях, показанных на рисунках. Температура второй ячейки в разных опытах менялась в широких пределах, а в первой ячейке всегда поддерживалась постоянной (для данной реагирующей системы).

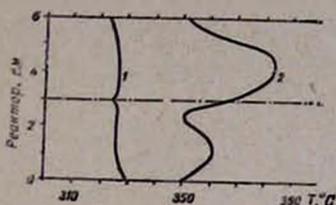


Рис. 2. Профиль температуры по вертикальному диаметру в проточном реакторе: 1 — при прохождении воздуха; 2 — в стабилизированном холодном пламени изобутана.

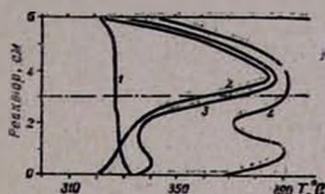


Рис. 3. Профиль температуры по вертикальному диаметру в проточном реакторе: 1 — при прохождении воздуха; 2—4 — в стабилизированном холодном пламени  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  при различных исходных температурах.

На рис. 2 приведены данные для  $\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$  при 280 *тор*, температуре 309° и времени контакта в 1 ячейке 21 *сек*. Как видим, на температурной кривой появляется второй максимум. Надо отметить, что величина разогревов не превышает 30—35°, т. е. значительно меньше, чем в статике, что, очевидно, обусловлено разными условиями теплоотдачи. Несколько подробнее этот вопрос исследован для случая  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , у которого тепловые градиенты выражены значительно сильнее, по-видимому, в связи с большим тепловым эффектом реакции. Результаты, полученные при  $P=216$  *тор*, температуре в 1 части реактора 282° и времени контакта 26 *сек*., приведены на рис. 3. В случае, когда температура пламени относительно низкая (кр. 2), наблюдаются температурные профили, аналогичные получаемым в статических условиях. Максимум на температурной кривой по-прежнему смещен к верхней стенке. С повышением исходной температуры за счет применения подогрева второй ячейки реактора на температурном профиле появляется второй максимум, величина которого увеличивается с повышением температуры во второй ячейке (кр. 3,4). Интересно отметить, что, несмотря на значительный рост температуры стенок, температура на максимуме растет значительно меньше.

Если при тех же условиях через реактор пропускается не реагирующая смесь, а воздух, то температурные профили исчезают (кр. 1 рис. 2 и 3).

Полученные данные свидетельствуют о взаимосвязи цепных процессов и разогревов в холодных пламенах углеводородов. Возникновение сложных температурных профилей ставит необходимость учета влияния градиентов температуры на кинетику химических и тепловых процессов при холоднотламенном окислении.

*Ուսումնասիրված է ջերմաստիճանի և ռադիկալների բաշխումը նորմալ և իզո-բուտանների սառը բոցերում:*

*Ցույց է տրված, որ այդ օրինաչափությունները սիմբատ են: Ստաբիլացված բոցում ջերմաստիճանի բաշխումն ունի ավելի բարդ կառուցվածք:*

## THE COOL FLAME STRUCTURE OF NORMAL AND ISOBUTANES

T. R. SIMONIAN and A. H. MANTASHIAN

The temperature and radical concentration distribution in the cool flame of normal and isobutanes has been studied. It was established that the nature of both distributions was the same. In stabilized cool flame a more complicated temperature distribution arises.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, Физика горения и взрыва, 15, 165 (1979).
2. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм ССР, Ереван, 1975.
3. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
4. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 234, 379 (1977).

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА,  
 ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМАМИ ПЕРЕКИСЬ  
 БЕНЗОИЛА—ЭТИЛДИЭТАНОЛАМИН И ПЕРЕКИСЬ  
 БЕНЗОИЛА—ДИЭТИЛЭТАНОЛАМИН

Б. М. СОГОМОНЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и С. А. ДАДАЯН

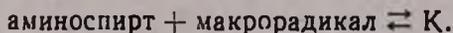
Ереванский государственный университет

Поступило 5 I 1978

Кинетика полимеризации стирола, иницированной системами перекись бензоила (ПБ)—этилдиэтанолламин (ЭДЭоЛА) и ПБ—диэтилэтанолламин (ДЭЭоЛА), не подчиняется уравнению скорости «идеальной» полимеризации. Отклонение выражается в том, что порядок полимеризации по аминоспирту в обеих системах оказывается не равным 0,5, как следовало ожидать, а < 0,5, хотя при этом порядок по ПБ равен 0,5 и скорость иницирования описывается уравнением второго порядка.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 8.

В работе [1] нами изучена полимеризация стирола, иницированная динитрилом азонизомасляной кислоты (ДАК) в присутствии ЭДЭоЛА и ДЭЭоЛА. Определены константы скорости роста и обрыва цепи  $K_p$  и  $K_{об}$  и показано, что аминоспирты не вносят никаких возмущений в стадии роста и обрыва полимерных цепей. Ранее было показано [2—7], что если в полимеризующейся системе имеются аминоспирты, то кинетические закономерности полимеризации не укладываются в рамки формулы «идеальной» полимеризации. Отклонение от «идеальной» кинетики приписывалось взаимодействию



Из [2—7] очевидно, что отклонения от «идеальной» полимеризации получены на системах, где инициатором является аминоспирт в паре с ПБ (независимо от разновидности мономера).

Замена в тех же системах перекиси бензоила динитрилом азонизомасляной кислоты приводит к «нормальной» кинетике. Константы же роста и обрыва нами определялись в присутствии ДАК. Поэтому, если причина аномальной кинетики заключается в совместном воздействии ПБ с аминоспиртом, в присутствии только аминоспирта  $K_p$  и  $K_{об}$  не должны изменяться.

Исходя из вышеизложенного следует ожидать отклонения от «идеальной» кинетики полимеризации стирола, если инициировать ее системами ПБ—ДЭЭоЛА и ПБ—ЭДЭоЛА.

### Экспериментальная часть

Опыты показали, что на самом деле отклонения имеют место. Скорость инициирования при этом описывается уравнением

$$W_{ин} = K_{ин} [ПБ] [ЭДЭоЛА]$$

Первый порядок по аминспирту и перекиси продемонстрирован на рис. 1.

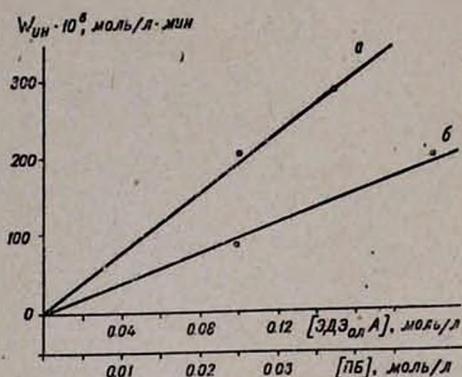


Рис. 1. Зависимость скорости инициирования от концентрации ЭДЭоЛА и ПБ при  $t = 55^\circ$ . а —  $[ПБ] = 0,05$ , б —  $[ЭДЭоЛА] = 0,10$  моль/л.

Рассчитана величина  $K_p / \sqrt{K_{об}}$  при  $[ПБ] = 0,05$ ,  $[ЭДЭоЛА] = 0,005$  моль/л и  $t = 40^\circ$  и сравнена с соответствующей величиной, когда инициатором является ДАК (в присутствии и в отсутствие амина) и ПБ в отсутствие амина. Результаты представлены в таблице, из которой следует, что аминспирт не проявляет себя ни в паре с ДАК, ни с ПБ.

Таблица

$[ПБ] = 0,05$ ,  $[ДАК] = 0,05$ ,  $[ЭДЭоЛА] = 0,005$  моль/л,  $t = 40^\circ$

Система	ПБ [8]	ПБ + А	ДАК [8]	ДАК + А
$\frac{K_p}{\sqrt{K_{об}}}$ , л/моль · сек	0,011; 0,014	0,012	0,011; 0,014	0,013
$E_p - \frac{1}{2} E_{об}$ , ккал/моль	6,5; 5,7	6,1	6,5; 5,7	6,4

Однако присутствие аминспирта вызывает отклонение от нормальной кинетики полимеризации. Из рис. 2, 3 видно, что порядок скорости

полимеризации по ПБ равен 0,5, а по ЭДЭоЛА—переменный в диапазоне концентраций до 0,15 моль/л. В области низких концентраций (до 0,03 моль/л) порядок по аминоксирту равен 0,37 (рис. 4), по мере роста концентрации приближается к нулю.

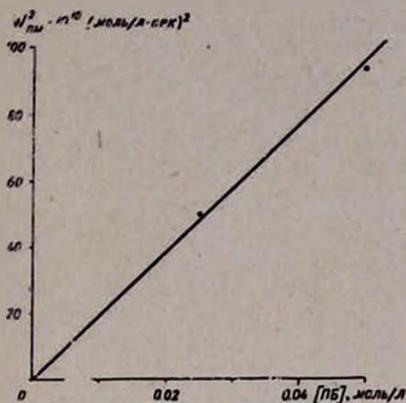


Рис. 2. Зависимость квадрата скорости полимеризации от концентрации ПБ.  $t = 55^\circ$ ,  $[ЭДЭоЛА] = 0,10$  моль/л.

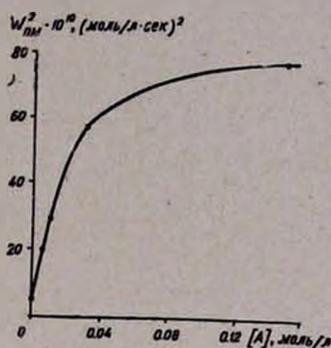


Рис. 3. Зависимость квадрата скорости полимеризации от концентрации ЭДЭоЛА.  $t = 55^\circ$ ,  $[ПБ] = 0,05$  моль/л.

Кинетическая картина не изменяется, когда полимеризация инициируется системой ПБ—ДЭЭоЛА.

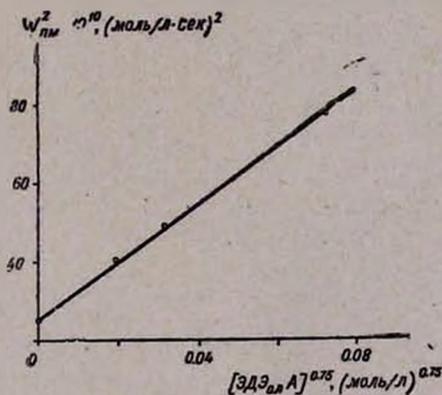


Рис. 4. Зависимость квадрата скорости полимеризации от концентрации ЭДЭоЛА в узком интервале концентраций.  $t = 55^\circ$ ,  $[ПБ] = 0,05$  моль/л.

Таким образом, отклонения от нормальной кинетики, наблюдаемые как в данной, так и в цитируемых работах, следует приписать не самим аминоксиртам, а совместному воздействию окислительно-восстановительной системы ПБ—аминоксирт.

ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴ—ԷԹԻԼԴԻԹԱՆՈԼԱՄԻՆ ԵՎ ԲԵՆԶՈՒԼ  
ՊԵՐՕՔՍԻԴ—ԴԻԹԻԼԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱՄ  
ՍՏԻՐՈԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱ

Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ս. Ա. ԴԱԴԱՅԱՆ

Բենզոլի պերօքսիդ—էթիլդիէթանոլամին և բենզոլի պերօքսիդ—դիէթիլ-  
էթանոլամին համակարգով հարուցված ստիրոլի պոլիմերման կինետիկան չի  
ենթարկվում «իդեալական» պոլիմերման արագության հավասարմանը: Պո-  
լիմերման կարգը ըստ ամինասպիրտների ոչ թե 0,5 է, ինչպես սպասվում էր,  
այլ փոքր է 0,5-ից:

Հարուցման արագությունը արտահայտվում է

$$W = K [P^*] [ամինասպիրտ]$$

հավասարումով:

THE KINETICS OF STYRENE POLYMERIZATION INITIATED  
BY BENZOYL PEROXIDE (I)—ETHYLDIETHANOLAMINE (II)  
AND BENZOYL PEROXIDE—DIETHYLETHANOLAMINE (III) SYSTEMS

B. M. SOGHOMONIAN, N. M. BEYLERIAN and S. A. DADAYAN

The kinetics of styrene polymerization initiated by I—II and I—III systems was proved not to obey the rate equation of ideal polymerization. The deviation is due to the fact that the polymerization rate order of the aminoalcohols in both systems was less than 0.5. In the case of benzoyl peroxide there was no deviation in the order of the reaction rate. The initiation rate is expressed by the equation  $W_{in} = k [I] [II \text{ or III}]$ .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, С. А. Дадаян, Арм. хим. ж., 32, 354 (1979).
2. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
3. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).
4. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 27, 537 (1974).
5. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Арм. хим. ж., 28, 83 (1975).
6. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, А. Г. Туманян, Арм. хим. ж., 28, 451 (1975).
7. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 118 (1974).
8. Х. Г. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации. Изд. «Наука», М., 1966, стр. 114.

УДК 541(64+127:547.538.141)

КИНЕТИКА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
 МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ  
 СИСТЕМАМИ ПЕРСУЛЬФАТ—АМИНЫ

I. МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ВОДНЫХ  
 РАСТВОРАХ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

А. С. АСЛАНЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и С. О. НАЛЧАДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 III 1979

Изучено влияние исходных концентраций персульфата калия, триэтанолamina и пентадецилсульфоната натрия на скорость эмульсионной полимеризации метилметакрилата в интервале 25—40°. Установлено, что закон суммарной скорости полимеризации выражается уравнением

$$W_{\text{пол.}} = K [P]_0^{1/2} [A]_0^{1/2} \frac{[Эм]}{b + [Эм]}$$

Эффективная энергия активации 9,6 ккал/моль.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Из количественной теории эмульсионной полимеризации Смита и Эварта [1, 2] следует, что

$$W_{\text{пол.}} = a [J]_0^{0.4} [Эм]_0^{0.6} \quad (1)$$

где  $[J]_0$  и  $[Эм]_0$ —соответственно исходные концентрации инициатора и эмульгатора. Это уравнение описывает кинетику процесса при применении мало растворимого в воде мономера (стирол), водорастворимого инициатора (персульфат калия) и анионноактивного эмульгатора (мыло).

Медведевым [3] развита другая теория, согласно которой, основным очагом эмульсионной полимеризации (ЭП) является слой мицелл эмульгатора, причем полагается также, что там же могут образоваться первичные радикалы.

В этой теории учитываются водорастворимость мономера и инициатора и природа эмульгатора. Для водорастворимого инициатора и плохо растворимого в воде мономера предсказывается

$$W_{\text{пол.}} = a [J]^{1/2} [Эм]^{1/2} \quad (2)$$

Несмотря на то, что уравнения (1) и (2) выведены на основании принципиально различных моделей, тем не менее они существенно не отличаются в порядках по инициатору и эмульгатору; кроме того, оба уравнения не выполняются при больших их концентрациях. Например, при применении мало растворимых в воде мономеров (стирола, хлоропрена) наблюдается насыщение скорости полимеризации от  $[J]_0$ , что не вытекает из этих уравнений.

При использовании окислительно-восстановительной системы персульфат (Р)—триэтанолламин (А) для иницирования полимеризации стирола в водных растворах пентадецилсульфоната натрия одним из нас [4] установлена оптимальная концентрация Р и А, выше которой скорость полимеризации становится независимой от  $[А]$ . Однако при исследовании того же инициатора и эмульгатора в [5] показано отсутствие насыщения при замене стирола на хорошо растворимый в воде мономер—акриламид.

Таким образом, в зависимости от растворимости мономера в воде существенно меняется кинетика процесса.

Целью настоящего сообщения является изучение зависимости скорости эмульсионной полимеризации метилметакрилата в водных растворах пентадецилсульфоната натрия в присутствии иницирующей системы Р+А от концентраций ингредиентов.

Интерес к метилметакрилату обусловлен тем, что по растворимости в воде он занимает промежуточное положение между стиролом и акриламидом.

### Экспериментальная часть

Технический метилметакрилат (ММА) обрабатывали 10% водным раствором КОН, затем неоднократно промывали дистиллированной водой до полного отсутствия следов щелочи, высушивали над  $CaCl_2$ , потом перегоняли в токе гелия. Отбиралась фракция, кипящая при  $47-48^\circ/100$  мм,  $n_D^{20}$  1,4160 (практ.),  $n_D^{20}$  1,4162 [6]. ММА хранили при  $0^\circ$  в атмосфере гелия, в темноте. Персульфат калия (ПК) 5-кратно перекристаллизовывали из раствора бидистиллята, сушили при  $35-40^\circ$  до постоянного веса. Чистота, проверенная иодометрически, 99,96%. Триэтанолламин (ТЭА) марки «ч.д.а» 2-кратно перегоняли в атмосфере гелия. Отбиралась фракция, кипящая при  $160^\circ/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,4849 (практ.),  $n_D^{20}$  1,4852 [7]. Эмульгатор—пентадецилсульфонат натрия среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$ —применялся без дополнительной очистки. Скорость полимеризации определялась dilatометрически в инертной среде. Dilатометр зашолнялся при остаточном давлении  $\sim 10^{-4}$  мм рт ст.

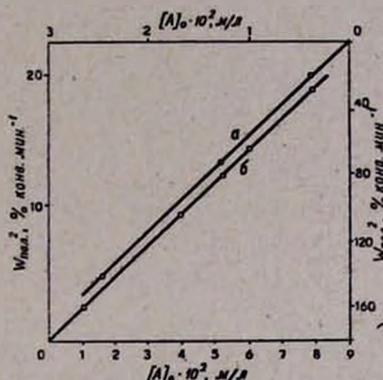
Полимеризация проводилась при соотношении водной фазы к углеводородной 2:1. Концентрации ПК, А(ТЭА) и ЭМ рассчитаны на водную фазу (моль/л). Температура термостата поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 0,05^\circ$ .

## Обсуждение результатов

Изучение зависимости скорости полимеризации от  $[A]_0$  проводилось в интервале  $[A]_0 = 0 - 2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$  и  $1,25 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Концентрации  $P$  взяты из данных [4], где при  $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л "насыщения" не наблюдается, а при  $[P]_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}$  моль/л оно уже имеется.

Рис. 1. Зависимость квадрата суммарной скорости полимеризации MMA в %/мин от  $[A]_0$  при условиях: а)  $[Mon]_0 = 33\%$ ,  $[P]_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[E-30]_0 = 2\%$ ,  $t = 30^\circ C$ . б)  $[Mon]_0 = 33\%$ ,  $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[E-30]_0 = 2\%$ ,  $t = 30^\circ$ .



Из данных рис. 1 следует, что при обеих концентрациях  $P$  нет насыщения по  $[A]_0$ . Аналогичные значения получены по персульфату.

Экспериментальные данные по изучению зависимости скорости полимеризации от  $[Эм]_0$  приведены в таблице.

Таблица

Условия опытов:  $[A]_0 = [P]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[MMA]_0 = 33$  об. %/о,  $t = 30^\circ$

[Эм], вес. %	2	4	6	8	12
W <sub>пол.</sub> , % конв./мин	0,46	0,88	1,30	1,42	1,51

Эти данные удовлетворяют эмпирическому уравнению

$$W_{\text{пол.}} = K' \frac{[Эм]}{b + [Эм]} \quad (3)$$

Из рис. 2 следует, что

$$W_{\text{пол.}} = K [P]_0^{1/2} [A]_0^{1/2} \frac{[Эм]}{b + [Эм]} \quad (4)$$

При малых концентрациях Эм  $[Эм] \ll b$

$$W_{\text{пол.}} = K'' [P]_0^{1/2} [A]_0^{1/2} [Эм] \quad (5)$$

а при  $[Эм] \gg b$

$$W_{\text{пол.}} = K [P]_0^{1/2} [A]_0^{1/2} \quad (6)$$

В этом случае  $W_{\text{пол.}}$  не зависит от  $[Эм]$ .

Из вышесказанного следует, что в отличие от стирола в случае ЭП ММА нет насыщения по инициатору. С этой точки зрения ММА ведет себя как акриламид, но  $W_{\text{пол.}}$  акриламида не зависит от  $[\text{ЭМ}]$ . Следует отметить необычную для ЭП ММА зависимость  $W_{\text{пол.}}$  от  $[\text{ЭМ}]$ .

Основываясь на существующих представлениях невозможно получить выражение (4).

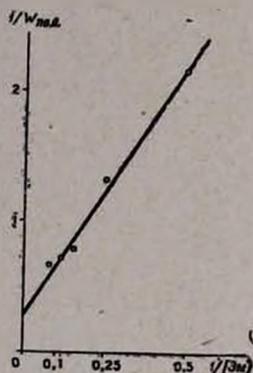


Рис. 2. Зависимость суммарной скорости полимеризации ММА от  $[\text{ЭМ}]_0$  в координатах  $1/W_{\text{пол.}} - 1/[\text{ЭМ}]$ . Условия опытов:  $[\text{Мон}]_0 = 33\%$ ,  $[\text{Р}]_0 = [\text{А}]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $t = 30^\circ\text{C}$ .

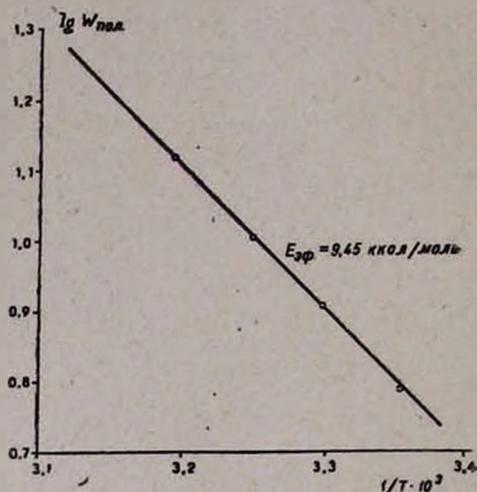


Рис. 3. Температурная зависимость суммарной скорости полимеризации в аррениусовских координатах. Условия опытов:  $[\text{Мон}]_0 = 33\%$ ,  $[\text{Р}]_0 = [\text{А}]_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[\text{ЭМ}]_0 = 2\%$ .

Исследовано влияние температуры на скорость ЭП ММА. Установлено, что с изменением температуры не происходит изменения в механизме ЭП, в противном случае экспериментальные данные не должны были удовлетворять уравнению Аррениуса. На рис. 3 приведены кинетические кривые, полученные при 25, 30, 35 и  $40^\circ$ . Данные удовлетворяют уравнению Аррениуса ( $E_{\text{эфф.}} = 9,5$  ккал/моль). Это указывает на то, что  $b$  в (4) мало зависит от температуры.

### ԱՄԻՆ—ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ, ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՄԵԹԻԼ-ՄԵԹԱԿՐԻԼԱՏԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱ

I. ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՊԵՏԱԴԵՑԻՍՈՒԼՅՈՆԱՏԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄՔ ՄԱԿՐՈԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՑՔՆԵՐՈՒՄ

Ա. Ս. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ Լ Ս. Հ. ՆԱԶԱԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կալիումի պերսուլֆատի ( $\text{Պ}$ ), տրիէթանոլամինի ( $\text{Ա}$ ), նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի ( $\text{էՄ}$ ) և ջերմաստիճանի ազդեցությու-

նը շրային էմուլսիայում մեթիմեթակրիլատի (ՄՄԱ) պոլիմերման արագության վրա: Փորձնական տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ

$$W_{\text{pol}} = K [P]_0^{1/2} [A]_0^{1/2} \frac{[E]}{b + [E]}$$

Այս հավասարումից հետևում է, որ հարուցիչի սահմանային» կոնցենտրացիա գոյություն չունի:

Ջերմաստիճանից  $b$ -ի կախվածությունը թույլ է և պոլիմերման էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան 9,5 կկալ/մոլ է:

## KINETIC OF METHYLMETHACRYLATE EMULSION POLYMERIZATION INITIATED WITH PERSULPHATE-AMINE SYSTEMS

### I. THE MACROKINETICAL LAW IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM PENTADECYLSULPHONATE

A. S. ASLANIAN, N. M. BEYLERIAN and S. H. NALCHAJIAN

The influence of initial concentrations of potassium persulphate (P), triethanolamine (A), sodium pentadecylsulphonate (E), and temperature on the overall rate of emulsion polymerization of methylmethacrylate has been studied.

It has been shown that the overall polymerization rate may be expressed by the following formula:

$$W_{\text{pol}} = K [P]_0^{1/2} [A]_0^{1/2} \frac{[E]}{b + [E]}$$

Where the dependence of  $b$  on temperature is slight. The effective activation energy was found to be 9.5 Kcal/mole.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Smith, R. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
2. W. Smith, J. Am. Chem. Soc., 70, 3695 (1948); 71, 4077 (1949).
3. S. S. Medvedev, Intern. Symp. on Macromol. Chem. Preprinted from Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 160 (1957); Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, под. ред. А. В. Каргина, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 5.
4. Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Григорян, Высокомоле. соед. 14-Б, 540 (1974).
5. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, И. М. Оганян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).
6. Краткая химическая энциклопедия, т. 3, М., 1964.
7. Краткая химическая энциклопедия, т. 5, М., 1964.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ И СОСТАВА СРЕДЫ НА  
РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ  
ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

Р. В. ЕГОЯН, Ф. Т. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 III 1979

Исследована термическая и инициированная ДАК полимеризация диметиламиноэтилметакрилата в зависимости от кислотности и состава среды, а также в присутствии полиметакриловой кислоты (ПМК). В присутствии масляной и полиметакриловой кислот наблюдается увеличение скорости термической и инициированной полимеризации, а также возрастание молекулярных масс полимера.

Наблюдаемые явления объяснены уменьшением константы скоростей квадратичного обрыва цепей в результате диссоциации макрорадикалов в случае низкомолекулярной кислоты и «матричным эффектом» в присутствии поликислоты.

Табл. 2, библиограф. ссылки 2.

Одной из важных областей радикальных полимеризационных процессов является полимеризация ионогенных мономеров. Наличие электростатических эффектов в средах с довольно высокой диэлектрической проницаемостью, а также гидрофильно-гидрофобные взаимодействия позволяют влиять на полимеризацию ионогенных мономеров через рН и ионную силу среды.

В отличие от своего гомолога—диэтиламиноэтилметакрилата, полимеризация диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) изучена сравнительно мало. Известен межмолекулярный полианионит—поликатионитный комплекс между поли-ДМАЭМА и полиметакриловой кислотой (ПМАК) [1].

Настоящее исследование проведено с целью изучения влияния кислотности и состава среды (влияние рН), а также поликислоты (матричная полимеризация) на полимеризацию ДМАЭМА. При этом в качестве полимерной матрицы использовалась ПМАК, а кислоты—низкомолекулярный гомолог мономерного звена ПМАК—масляная кислота (МК).

Исследовалась как инициированная динитрилом азонизомасляной кислоты (ДАК), так и термическая, спонтанная полимеризация ДМАЭМА. Факт термической полимеризации ДМАЭМА наблюдался также другими авторами [2].

Как при термической, так и при инициированной ДАК полимеризации ДМАЭА в кислой среде, созданной добавлением МК, наблюдалось увеличение скорости полимеризации, характеристической вязкости и определенной светорассеянием средневесовой молекулярной массы полимера по сравнению с полимеризацией в водной среде (табл. 1).

Таблица 1

Скорости полимеризации ДМАЭМА ( $W_{пол}$ ) в разных средах, вискозиметрические характеристики и молекулярные массы ПОМАЭМА в метаноле ( $[ДМАЭМА] = 3,18$ ,  $[МК] = 1,06$ ,  $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $t = 50^\circ$

Среда полимеризации	Термическая полимеризация		Инициированная полимеризация		
	$W \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$[\eta]$ , дл/г	$W \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$[\eta]$ , дл/г	$M_w \cdot 10^{-6}$
Вода*	0,90	—	2,53	2,0	1,60
Вода + масляная кислота (рН 2,8)	2,57	4,3	3,78	2,8	2,33

\* Гетерогенная полимеризация.

Надо отметить, что скорость полимеризации при большой концентрации МА (рН 2,25) оказалась равной скорости полимеризации при рН 2,8. Подобная независимость  $W_{пол}$  от рН среды в интервале значений рН от 2 до 6 наблюдалась также в работе [1] при полимеризации диэтиламиноэтилметакрилата. Это, по-видимому, связано с максимальной диссоциацией мономера в указанном интервале кислотности среды.

Увеличение скорости полимеризации и молекулярных масс полимера в присутствии МК можно объяснить уменьшением константы скорости квадратичного обрыва цепей при взаимодействии одноименно заряженных концевых звеньев макрорадикалов.

Одновременно относительно большой эффект МК при термической полимеризации можно приписать росту цепей на бирадикалах. Кроме того, надо отметить лучшую растворимость ПДМАЭМА в смеси воды с МК по сравнению с растворимостью в воде.

Далее была исследована термическая и инициированная ДАК полимеризация ДМАЭМА в присутствии и в отсутствие ПМАК в водной, водно-метанольной и метанольной средах. Результаты dilatометрических измерений стационарных скоростей полимеризации ДМАЭМА приведены в табл. 2. Надо отметить, что вследствие большой вязкости среды (даже при малых концентрациях поликислоты) исследовать влияние больших концентраций ПМАК оказалось невозможным. Из анализа данных табл. 2 можно сделать следующие заключения: а) во всех изученных системах присутствие ПМАК приводит к увеличению скорости полимеризации ДМАЭМА, которое более ощутимо при термической полимеризации, по-видимому, в связи с ростом цепей на бирадикалах;

б) как в присутствии, так и в отсутствие ПМАК при переходе от метанольной среды к водной скорости полимеризации увеличиваются.

Увеличение скорости полимеризации при увеличении диэлектрической проницаемости среды можно объяснить преимущественным уменьшением скорости обрыва цепей между заряженными концами макрорадикалов.

Таблица 2

Скорости полимеризации ДМАЭМА в разных средах ( $[ДМАЭМА] = 3,18$  моль/л,  $[ДАК] = 10^{-2}$  моль/л,  $50^\circ$ )

Среда полимеризации	$W_{терм.} \cdot 10^4$ , моль/л-сек		$W_{ин.} \cdot 10^4$ , моль/л-сек	
	ДМАЭМА	ДМАЭМА + ПМАК	ДМАЭМА	ДМАЭМА + ПМАК
Вода	0,901	1,330*	2,53	2,75*
Вода — метанол, 1 : 1	0,180	1,681**	1,90	1,92**
Метанол	0,108	0,167**	1,00	1,17**

\* ДМАЭМА : ПМАК, 60 : 1. \*\* ДМАЭМА : ПМАК, 30 : 1.

Увеличение скорости полимеризации в присутствии ПМАК объясним «матричной полимеризацией» мономерных молекул ДМАЭМА, адсорбированных кулоновским взаимодействием на положительно заряженных макромолекулах ПМАК. В пользу такой интерпретации говорит также увеличение скорости полимеризации при переходе от метанольной среды к водной. Действительно, в водной среде, где мономер и полимер диссоциированы, ооздаются лучшие условия для электростатической адсорбции мономера на полимерную «матрицу». Наконец надо отметить, что полученный во всех вышеприведенных опытах полимерный продукт представляет собой нерастворимый осадок «интерполимерного комплекса» ПМАК и ПДМАЭМА, что также доказывает правомерность приведенных объяснений.

**ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԵՆԱԷԹԻԼՄԵԹԱԿՐԻԼԱՏԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՎՐԱ ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ԹԹՎԱՅՆՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ռ. Վ. ԵՂՈՑԱՆ, Յ. Թ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են թերմիկ և ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլով հարուցված դիմեթիլամինաէթիլմեթակրիլատի պոլիմերման օրինաչափությունները կախված միջավայրի թթվայնությունից և կազմից, ինչպես նաև պոլիմեթակրիլատթթվի առկայությունը:

Ինչպես կարագաթթվի, այնպես էլ պոլիմեթակրիլատթթվի ներկայությունը նկատվել է թերմիկ և հարուցված պոլիմերման արագության և ստացված պոլիմերի մոլեկուլային կշռի մեծացում:

Նկատված երևույթները բացատրվել են ցածրամոլեկուլյար թթվի ներկայությամբ մակրոռադիկալների դիսոցման հետևանքով շղթաների քառակուսային հատման արագության հաստատունի փոքրացմամբ, իսկ պոլիթթվի դեպքում՝ «մատրիցային էֆեկտով»:

## THE INFLUENCE OF THE MEDIUM ACIDITY AND CHEMICAL COMPOSITION ON THE RADICAL POLYMERIZATION OF DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE

R. V. YEGHOYAN, F. T. HAKOPIAN and N. M. BEYLERIAN

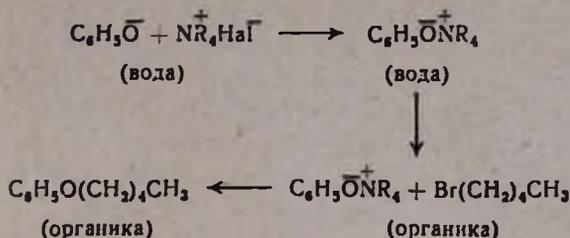
The thermic polymerization of dimethylaminoethylmethacrylate and also that initiated by azoisobutyric acid dinitrile depending on the medium acidity and composition, as well as in the presence of polymethacrylic acid have been investigated.

An increase in the thermic and initiated polymerization rates, as well as in the molecular weights of obtained polymers has been observed in the presence of butyric and polymethacrylic acids. These facts have been explained by the decrease in the quadratic chain termination rate as a result of macroradical dissociation in the case of the lowmolecular acid and by the „matrix effect“ in the case of polyacid.

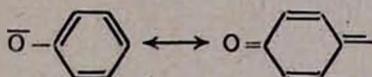
### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Алексина, И. М. Паписов, А. Б. Зезин, Высокомоле. соед., А13, 1199 (1971).
2. Д. А. Толчиев, А. И. Курилова, Т. М. Каракутадзе, Л. А. Мкртчян, В. А. Кабанов, Тезисы международного симпозиума по макромолекулярной химии, Мадрид, 1974, часть 1/8, стр. 23.





В нашем случае имеется возможность электрофильной атаки со стороны алкилгалогенида по двум центрам



$\text{O}^-$  — центр с наибольшей электронной плотностью;

$\text{C}^+$  — наиболее поляризуемый центр.

Таблица

Алкилирование фенола бромистым амиллом

К а т а л и з а т о р	Конц. щелочи, %	Выход, %	$\text{Br}^-$ , г-ат/г-моль амилбромида
Без катализатора	10	38	0,36
Тетраметиламмоний хлористый	10	41	0,40
Тетраэтиламмоний бромистый	10	39	0,35
Триэтилбензиламмоний бромистый	10	57	0,54
Диметилалилбензиламмоний бромистый	10	55	0,58
Триэтилнониламмоний бромистый	10	58	0,56
Диметилдипензиламмоний хлористый	10	62	0,68
Диметилбензилнониламмоний бромистый	10	96	1
Катамин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25} + \text{C}_{14}\text{H}_{29} \end{array} \text{Cl}^-$	10	98	0,94
Катамин	2	98	0,87
Без катализатора	1	10	0,10
Без катализатора*	1	32	0,31
Катамин	1	95	0,95

\* Раствор щелочи насыщен хлористым натрием.

Протонные растворители в отличие от апротонных и неполярных сильно сольватируют анионы [3]. В протонных растворителях, сильно сольватирующих центр с наибольшей электронной плотностью, реакция идет по наиболее поляризуемому центру [4].

Образование фенол-*n*-амилового эфира говорит о том, что реакция идет в органическом слое.

Образование только фенол-*n*-амилового эфира с амилбромидом можно объяснить также с концепции ЖМКО Пирсона [5]. Алкильный

катион—более жесткая кислота, чем аллильный, и реагирует только с жестким кислородным центром амбидентного аниона. Это подтверждается опытами. Как уже отмечалось, при алкилировании фенола 1,3-дихлор-2-бутеном получают продукты моно- и диалкилирования. Применение каталитических количеств четвертичной аммониевой соли резко увеличивает выход продукта О-алкилирования. Были получены следующие результаты: без катализатора выходы продуктов моно- и диалкилирования 30,6 и 23,5%, с хлористым диметилдибензиламмонием—46,5 и 11,0%, соответственно [1], нами с катамином—93 и 5%.

Как видно из данных таблицы, вместо 10 *н* водного раствора щелочи можно с успехом применять 1 *н* раствор, насыщенный хлористым натрием. В процессе реакции гидролиз бромистого амила составил 1—2% от взятого количества.

### Экспериментальная часть

Смесь фенола, бромистого амила, водного раствора щелочи и четвертичной аммониевой соли в мольном соотношении 1:1,2:1,5:0,1 интенсивно перемешивали 30—35 мин. при 92—95°. Далее органический слой экстрагировали и сушили, а в водном слое определяли количество образовавшегося  $B\bar{r}$ . Продукт алкилирования—фенил-*н*-амиловый эфир, получали перегонкой в вакууме. ТСХ (гептан—гексан, 1:1),  $R_f$  0,47, т. кип. 120—121°/22 мм,  $n_D^{20}$  1,4911,  $d_4^{20}$  0,9189 [6]. Результаты приведены в таблице.

### ԱԿԻԼՈՒՄ ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

#### VI. ՖԵՆՈԼԻ ԱԿԻԼՈՒՄԸ

Ս. Լ. ՊԱՐԱՎՅԱՆ, Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

*Ցույց է տրված, որ չորրորդային ամոնիումային աղերի ներկայությամբ, ջրային միջավայրում ֆենոլի ամիլ բրոմիդով ալկիլման ժամանակ ստացվում է միայն օ-ալկիլման պրոդուկտ—ֆենիլ-օ-ամիլ եթեր, Հաստատված է, որ չորրորդային ամոնիումային աղում ալկիլ խմբի մեծացումը դրականորեն է ազդում ռեակցիայի ելքի վրա:*

### AQUEOUS-PHASE ALKYLATION IN THE PRESENCE OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS

#### VI. ALKYLATION OF PHENOL

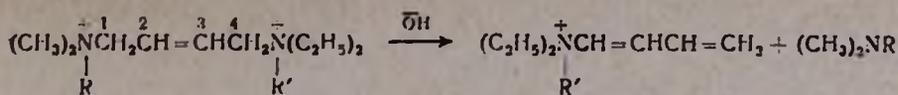
S. L. PARAVIAN, G. H. TOROSSIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that the aqueous-phase alkylation of phenol with amyl bromide in the presence of quaternary ammonium salts only the O-alkylation product, viz. *o*-amylphenyl ether is obtained.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

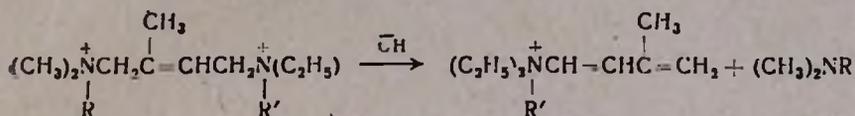
1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ДАН Арм ССР, 26, 67 (1959).
2. Ch. M. Starks, J. Am. Chem. Soc., 93, 195 (1971).
3. P. Паркер, Усп. хим., 32, 1270 (1963).
4. N. Kornblut, J. Am. Chem. Soc., 82, 1257 (1960), 85, 1141, 1148 (1963).
5. P. Пирсон, Усп. хим., 38, 1223 (1969).
6. V. Braun, Ber., 45, 1250 (1912).





I. R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; II. R = R' = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Аналогично протекает и расщепление аммониевых солей, содержащих 2-метил-2-бутенильный общий радикал, т. е. электронное сопряжение метильной группы в случае смешанных 1,4-бис-аммониевых солей почти не играет роли и определяющим становится легкость отщепления амина.



III. R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; IV. R = R' = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

### Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20. ГЖХ осуществлялась на хроматографах: «Хром-31» (колонка—апиезон 5%, твин-21 10% на целите, газ-носитель—He,  $v=60-80$  мл/мин,  $l=1$  м,  $d=6$  мм); «Цвет-4» (колонка—апиезон-L 15% на хроматоне N-AW DMCS, газ-носитель—He,  $v=45$  мл/мин,  $d=3$  мм,  $l=2$  м); «ЛХМ-8МД» (колонка—SE-30 5% на хроматоне N-AW DMCS, газ-носитель—He,  $v=50$  мл/мин,  $l=2$  м,  $d=3$  мм). Исходные соли получались согласно [6].

*Общее описание расщепления солей I—VI.* В колбу Вюрца, соединенную с нисходящим холодильником, а для солей I, III и V и системой поглотителей с титрованной соляной кислотой, вносились равные объемы 2 н спиртового раствора соли и 2 н едкого кали. После 24-часового стояния при 25° реакционная смесь в случае солей II, IV и VI разбавлялась водой и экстрагировалась эфиром. Титрованием эфирного экстракта определялось общее количество амина. С помощью ГЖХ определялось соотношение диметилбензил- и диэтилбензиламинов. В случае солей I, III и V растворитель вместе с образовавшимися аминами отгонялся в вакууме. Обратным титрованием содержимого поглотителей определялось количество отщепившегося амина. После концентрирования солянокислого раствора к нему добавлялся октан или нонан. Солянокислый раствор осторожно подщелачивался. Амины экстрагировались углеводородом. Газо-жидкостным хроматографированием углеводородного слоя определялись относительные количества триметил- и триэтиламина. После удаления воды в случае солей I, III, V, VI выделялись соответствующие диенаммониевые соли (табл.). В ИК спектрах имеются полосы поглощения, характерные для концевой винильной группы и сопряженных двойных связей (910, 990, 1590—1600, 1640 см<sup>-1</sup>).

Расщепление смешанных 1,4-бис-триалкиламмониевых солей с 2,3-непредельным общим радикалом эквивалентным количеством спиртовой щелочи при 25° в течение 24 час.

Соединение	Исходная соль (т. пл., °C)	Процентное соотношение		Выделенная диаммониевая соль			Примечание	
		% расщепления	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NR	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NR	т. пл., °C	м. в.		
						вычислено		найденно
I	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Br <sup>-</sup> (210) Br <sup>-</sup>	99	86	14,0	вязкая	228	230	
II	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHCH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Br <sup>-</sup> (122-123)	90	80,6	19,4	—	—	—	
III	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Br <sup>-</sup> (221) Br <sup>-</sup>	96	100	0	157	248	240	Согласно [5], т. пл. 158°
IV	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Br <sup>-</sup> (101) Br <sup>-</sup>	96	86,1	13,9	—	—	—	
V	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Br <sup>-</sup> (200) Br <sup>-</sup>	99	100	0	152	248	244	Согласно [5], т. пл. 153°
VI	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Br <sup>-</sup> (131) Br <sup>-</sup>	92	100	0	187	310	313	

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXLVIII. Հետազոտող ԽՄԲԻ Ազգեցոթիթյոնիւնը 2,3-ՁԼԱԳԵՑԱՄ ՇԿԵԼԱՆՈՒՐ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԽԱՌԸ 1,4-բիս-ՏՐԻԱԿԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՃԵՂՔՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Տ. Ա. ՍԱԼԱԿՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ազոտի մոտ գտնվող արկիլ խմբերի ազդեցութիւնը 1,4-բիս-(տրիակիլամոնիում)-2-բոտենների և -2-մեթիլ-2-բոտենների հիմնային ճեղքման ուղղութիւն վրա: Ցուլց է տրված, որ արկիլ արագ պոկվում էն մեթիլ խմբեր պարունակող երրորդային ամինները:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES  
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXLVIII. THE INFLUENCE OF THE LEAVING GROUP DURING  
THE ALKALINE CLEAVAGE OF MIXED 1,4-*bis*-TRIALKYLAMMONIUM  
SALTS CONTAINING 2,3-UNSATURATED COMMON GROUPS

A. Kh. GYULNAZARIAN, T. A. SAHAKIAN and A. T. BABAYAN

The influence of the alkyl groups at the nitrogen atom on the direction of the alkaline cleavage of 1,4-*bis*-(trialkylammonium)-2-butenes and -2-methyl-2-butenes has been studied and it has been shown that tertiary amines containing methyl groups are eliminated more readily.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР, 133, 1334 (1960).
2. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ЖОХ, 34, 411 (1964).
3. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ЖОрХ, 2, 2115 (1965).
4. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 1026 (1977).
5. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Дж. В. Григорян, Э. А. Аракелян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972).
6. А. Х. Гюльназарян, Г. Т. Мартиросян, Дж. В. Григорян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 25, 222 (1972).

ХИМИЯ КРАУН-ЭФИРОВ

V. СИНТЕЗ НОВЫХ КРАУН-ЭФИРОВ НА БАЗЕ  
 ДИФУРФУРИЛСУЛЬФИД-5,5'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Т. Р. АКОПЯН, Е. Г. ПАРОНИКЯН, Т. П. САРКИСЯН и  
 Д. А. АВАКИМЯН

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

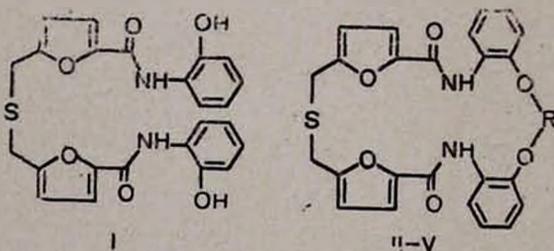
Поступило 18 VI 1979

Взаимодействием дихлорангидрида дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбонОВОЙ кислоты с *o*-аминофенолом, 2,5-диоксиметилфураном, 3,6-диоксопиридазином и с гликолями, содержащими двойные и тройные связи, получены соответствующие макроциклические соединения.

Табл. 1, библиографические ссылки 8.

В продолжение работ [1, 2] и с целью исследования биологических свойств нами были синтезированы новые 13—35-членные краун-эфирные фуранового ряда, содержащие атомы серы, кислорода и азота.

Взаимодействием дихлорангидрида дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбонОВОЙ кислоты [3] с *o*-аминофенолом получен нециклический полиэфир—бис[5 (*o*-оксанилинокарбамидо)]фурфурилсульфид [1], который в условиях высокого разбавления вводился в реакцию с 3-окса-1,5-дихлорпентаном, 3,6-диокса-1,8-дихлороктяном, 1,4-дихлорбутаном-2 и дихлорангидридом дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбонОВОЙ кислоты с образованием соответствующих макроциклических полиэфиров II—V.

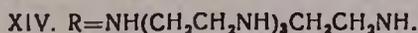
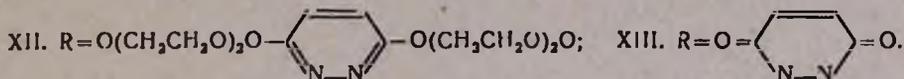
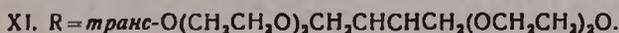
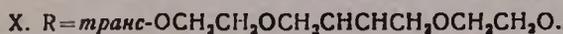
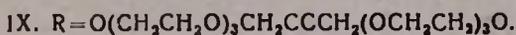
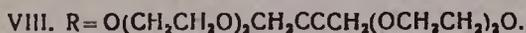
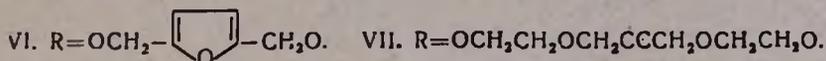
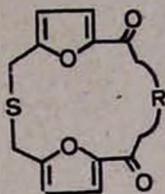


II.  $R = CH_2CH_2OCH_2CH_2$ . III.  $R = CH_2CH_2(OCH_2CH_2)$ .

IV.  $R = CH_2C \equiv CCH_2$ . V.  $R = OC - \text{furan ring} - CH_2SCH_2 - \text{furan ring} - CO$ .

В ИК спектрах соединений II—V присутствуют характерные полосы поглощения амидной, эфирной и сложноэфирной групп в областях 1680, 3400, 1140 и 1710  $\text{см}^{-1}$ , соответственно.

Действием на дихлорангидрид дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты 2,5-диоксиметилфураном [4], гликолями, содержащими двойные и тройные связи [5], 3,6-диоксипиридазином [6] и 3,6-бис(1,4-диокса-6-оксигексил)пиридазином в присутствии гидрида лития в ДМФА получены макроциклы VI—XIII общей формулы



В ИК спектрах соединений присутствуют характерные полосы поглощения для сложноэфирной и ацетиленовой групп в областях 1710 и 2250  $\text{см}^{-1}$ , соответственно.

Аминолизом диметилового эфира дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты [7] тетраэтиленпентамином в метаноле синтезирован макроциклический полиамин XIV. Чистота полученных соединений проверена ТСХ. Изучено гепетическое действие синтезированных соединений. Соединения I и VIII оказывают невысокое мутагенное действие, а VI и XII—заметное протекторное действие (снижают частоту мутаций, возникших спонтанно у актиномицетов на 60 и 46, у сальмонелл на 72 и 64%, соответственно). Изучение антимикробного действия показало, что соединение XIV задерживает рост золотистого стафилококка и дизентерийной палочки Флекснера в концентрации 0,37  $\text{мг/мл}$ , а соединения II, IV, VII, X, XIII в концентрации 5  $\text{мг/мл}$  не оказывают действия в отношении тест микробов.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрофотометре UR-20. Температуры плавления определены на столике Бэциус РНМК-0,5.

Для колоночной хроматографии использовалась окись алюминия по Брокману II нормальный. Длина колонки 30 см, диаметр 4 см. Элюант — хлороформ. ТСХ проведена на пластинках силуфол УФ-254 в системах пиридин—вода—этилацетат (15 : 1 : 1) для соединений I—IV, пиридин—вода—этилацетат (30 : 1 : 1) для соединений V—XIV. Проявление — параами йода.

*бис*[5-(*о*-Оксианилинокарбамидо)]фурфурилсульфид (I). Смесь 2,18 г (0,02 моля) *о*-аминофенола, 1,6 г (0,02 моля) пиридина и 150 мл сухого бензола нагревают до кипячения, медленно прибавляют по каплям раствор 3,2 г (0,01 моля) дихлорангидрида дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты в 150 мл сухого бензола и кипятят 6 час. Бензол декантируют, к остатку добавляют 50 мл воды. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают на фильтре водой и сушат. Выход 4,1 г (90,5%), т. пл. 258—259° (из спирта). Найдено %: С 61,89; Н 4,52; N 6,26; S 7,20. C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S. Вычислено %: С 62,03; Н 4,34; N 6,30; S 6,90. R<sub>f</sub> 0,73.

*Получение II—IV.* 2,3 г (0,005 моля) I растворяют при кипячении в 150 мл абс. этанола и прибавляют по каплям 0,56 г (0,01 моля) гидроксида калия в 50 мл абс. этанола. Кипячение продолжают в течение 1 часа и медленно по каплям прибавляют раствор (0,05 моля) соответствующего дихлорида в 50 мл абс. этанола. Кипятят 25—30 час. После охлаждения смесь подкисляют разбавленной соляной кислотой до нейтральной реакции, фильтруют, отгоняют фильтрат и к остатку добавляют 50 мл воды. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают водой и сушат (табл.).

Соединения V—XIII получены аналогично [2]. Данные приведены в таблице.

Таблица

Макроциклы II—XIII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %				Вычислено, %				R <sub>f</sub>
			С	Н	N	S	С	Н	N	S	
II	15	222—223	62,62	5,21	5,48	6,16	62,90	4,92	5,24	5,99	0,78
III	53	230—231	62,01	5,05	5,04	5,42	62,27	5,22	4,84	5,54	0,79
IV	69	218—219	65,41	4,53	5,74	6,16	65,40	4,31	5,44	6,21	0,75
V	83	225—227	61,04	3,85	3,85	8,84	60,83	3,68	3,93	9,00	0,74
VI	57	310—312	57,50	3,57	—	8,79	57,74	3,48	—	8,56	0,74
VII	43	218—220	56,89	4,84	—	7,86	57,14	4,79	—	7,62	0,76
VIII	36	220—221	56,72	5,28	—	6,22	56,91	5,17	—	6,33	0,74
IX	12	217—218	56,08	6,00	—	5,54	56,37	6,08	—	5,37	0,77
X	40	223—224	57,15	4,11	—	7,60	57,41	4,33	—	7,90	0,79
XI	32	210—211	56,68	6,16	—	6,44	56,46	5,92	—	6,24	0,76
XII	32	190—191	53,71	4,78	5,30	5,77	53,93	4,90	5,24	5,99	0,80
XIII	77	196—198	53,26	2,99	7,71	8,77	53,32	4,81	7,78	8,94	0,81



## ХИМИЯ КРАУН-ЭФИРОВ

### VI. СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ МАКРОЦИКЛОВ ФУРАНОВОГО РЯДА

С. А. ВАРТАНЯН, Т. Р. АКОПЯН и Е. Г. ПАРОНИКЯН

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

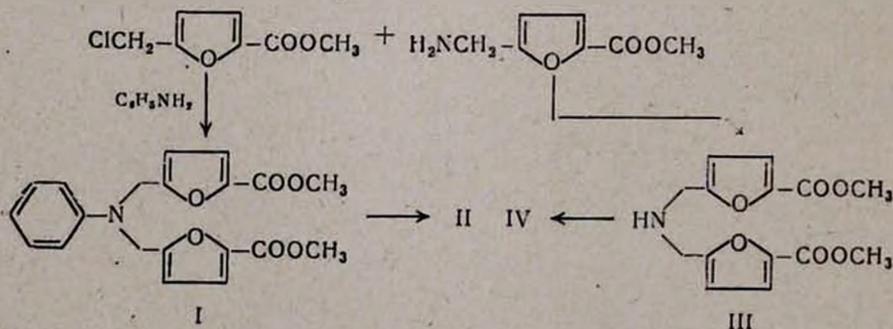
Поступило 18 VI 1979

Получены сложные эфиры аминокислот—N,N-[ди(5-карбметокси-  
 фурфурил)]амин, N,N-[ди(5-карбметоксифурфурил)]анилин и соответствующие кисло-  
 ты, а также гликоли—N,N-[ди(5-оксиметилфурфурил)]амин и N,N-[ди(5-оксиметилфур-  
 фурил)]анилин, которые введены в реакцию с ди-, три-, этиленгликолями и тетраэти-  
 ленпентамином с образованием соответствующих макроциклов.

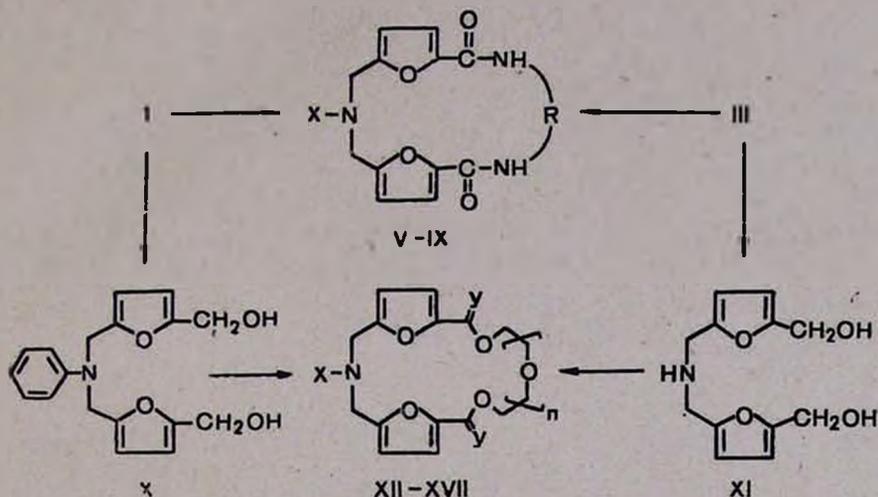
Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

В развитие наших исследований [1] и с целью установления связи  
 между химической структурой и биологической активностью нами син-  
 тезированы новые азотсодержащие макроциклы фуранового ряда.

Исходными соединениями явились метиловые эфиры аминокислот I, III и соответствующие аминокислоты X, XI. I и III по-  
 лучены нами при взаимодействии метилового эфира 5-хлорметилфуран-  
 2-карбоновой кислоты [2] с анилином в присутствии поташа и метило-  
 вым эфиром 5-аминометилфуран-2-карбоновой кислоты [3] с последую-  
 щим омылением последних в соответствующие дикислоты II, IV по сле-  
 дующей схеме:



Восстановлением алюмогидридом лигандов I и III получены соответствующие гликоли X, XI. При взаимодействии I и III с этилендиамином, гексаметилендиамином и тетраэтиленпентамином получены соответствующие макроциклы V—IX, а при взаимодействии гликолей X и XI с дитозилатами ди-, три-, этиленгликолей в условиях высокого разбавления и в присутствии трет.бутилата калия синтезированы XII—XV.



- V. X=H, R=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; VI. X=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; VII. X=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>;  
 VIII. X=H, R=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; IX. X=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>;  
 XII. X=H, n=1, Y=H<sub>2</sub>; XIII. X=H, n=2, Y=H<sub>2</sub>; XIV. X=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n=1, Y=H<sub>2</sub>;  
 XV. X=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n=2, Y=H<sub>2</sub>; XVI. X=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n=1, Y=O; XVII. X=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n=2, Y=O.

Структуры синтезированных соединений доказаны данными ИК и ПМР спектроскопии. Чистота соединений проверена ТСХ и ГЖХ.

Определено антибактериальное действие соединений V, VII, VIII, IX, X, XIV в отношении стафилококка и дизентерийной палочки. Соединения VII и X в концентрации 5 мг/мл не оказывают влияния на рост указанных бактерий. Соединения V, XIV задерживают их рост в этой концентрации, а соединения VIII и IX—в концентрации 0,75—1,5 мг/мл.

Изучение влияния соединений I, V, VI, VII, XIV на наследственные структуры клеток кишечной палочки и актиномицетов показало, что они оказывают слабое мутагенное действие, причем более избирательно в отношении ауксотрофного штамма E. coli P-678.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. ТСХ проводилась на пластинках силуфол УФ-254 в системах пиридин—вода—этилацетат (30:1:1) для V, VIII, IX, пиридин—вода (30:1) для остальных соединений. Проявление—парами йода. ГЖХ снята

на приборе Хром-4 с хроматоном N-AW, колонкой 150×0,3 см и нанесенным на него 5% силиконом ХЕ 60, газ-носитель—гелий, температура 240—280°. Температуры плавления определены на столике Бюэциус РНМК-05.

*N,N*-[Ди(5-карбметоксиурфурил)]амин (III). К раствору 31 г (0,2 моля) метилового эфира 5-аминометилфуран-2-карбоновой кислоты в 200 мл сухого бензола при кипении и перемешивании прикапывают раствор 17,4 г (0,1 моля) метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты в 100 мл сухого бензола. Смесь кипятят 4 часа. После охлаждения фильтруют, отгоняют растворитель. Выход 26 г (88,1%), густое светло-желтое масло. Т. пл. оксалата 170—1°. Найдено %: С 50,21; Н 4,51; N 3,89.  $C_{16}H_{17}NO_{10}$ . Вычислено %: С 50,12; Н 4,47; N 3,65.

*N,N*-Ди(5-карбметоксиурфурил)анилин (I). Смесь 13,9 г (0,15 моля) анилина, 52 г (0,3 моля) метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты, 20,6 г (0,15 моля) поташа, 150 мл воды и 750 мл *n*-бутанола кипятят при перемешивании 30 час. Отгоняют растворитель, остаток растворяют в 100 мл хлороформа и промывают водой. Сушат над безводным сернистым магнием, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме или перекристаллизовывают из смеси ацетон-гексан, 1 : 3. Выход 35,4 г (62,1%), т. кип. 240°/1 мм, т. пл. 117—118°. Найдено %: С 65,08; Н 5,24; N 3,79.  $C_{20}H_{19}NO_6$ . Вычислено %: С 65,03; Н 5,18; N 4,00,  $R_f$  0,79.

*N,N*-[Ди(5-карбоксыурфурил)]анилин (II). Смесь 3,7 г (0,01 моля) I, 0,8 г (0,02 моля) гидроокиси натрия в 20 мл воды нагревают при перемешивании на кипящей водяной бане 3 часа. Охлажденный до комнатной температуры щелочной раствор экстрагируют небольшим количеством бензола и нейтрализуют соляной кислотой. Полученные кристаллы фильтруют, промывают водой и сушат на воздухе. Выход 3,2 г (96,5%), т. пл. 171—172°,  $R_f$  0,75. Найдено %: С 63,12; Н 4,22; N 4,03.  $C_{18}H_{16}NO_6$ . Вычислено %: С 63,34; Н 4,42; N 4,10.

*N,N*-[Ди(5-карбоксыурфурил)]амин (IV). 0,72 г гидроокиси калия растворяют в 3 мл спирта и при кипячении медленно прикапывают раствор 1,6 г (0,005 моля) III в 3 мл спирта. Кипячение продолжают 4 часа. После охлаждения к смеси прибавляют 4 мл воды и 20 мл спирта и подкисляют 2 мл уксусной кислоты. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают спиртом и сушат. Выход 1 г (75,4%), т. разл. 245—247°,  $R_f$  0,73. Найдено %: С 54,08; Н 4,32; N 5,21.  $C_{12}H_{11}NO_6$ . Вычислено %: С 54,35; Н 4,18; N 5,28.

Соединения V—IX получены аналогично [4].

*N,N*-[Ди(5-оксиметилурфурил)]анилин (X). К 7,4 г (0,2 моля) алюмогидрида лития в 150 мл абс. эфира по каплям прибавляют раствор 36,9 г (0,1 моля) I в 100 мл сухого бензола. Смесь кипятят 8—10 час. После охлаждения по каплям прибавляют 30 мл воды и продолжают перемешивание при комнатной температуре в течение 3 час. Осадок фильтруют и помещают в аппарат Сокслетта, экстрагируют бензолом в течение недели. Бензольный раствор сушат над безводным сернистым

лым магнием и концентрируют. Выпавшие кристаллы фильтруют и сушат. Выход 15,6 г (50,1%). т. пл. 88—89°.  $R_f$  0,77. Найдено %: С 68,90; Н 6,42; N 4,64.  $C_{19}H_{19}NO_4$ . Вычислено %: С 68,65; Н 6,62; N 4,47.

*N,N*-[Ди(5-оксиметилфурфурил)]амин (XI) получен аналогично X (табл.).

Макроциклы V—XVII

Таблица

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	N	С	Н	N
V	42,9	48—50	57,96	5,45	11,23	58,12	5,22	14,51
VI	83,5	128—130	65,59	5,26	11,25	65,74	5,24	11,50
VII	33,5	118—120	68,66	6,30	9,87	68,39	6,45	9,96
VIII	53,8	74—75	57,26	7,33	19,89	57,40	7,22	20,08
IX	48,7	115—116	63,02	7,24	16,78	63,14	6,92	16,99
XI	62,5	масло	60,91	6,36	6,12	60,76	6,37	5,90
XII	20,4	масло	62,34	6,70	4,34	62,53	6,88	4,55
XIII	26,4	масло	61,72	6,90	4,13	61,52	7,17	3,98
XIV	15,8	91—92	69,20	6,34	3,88	68,92	6,57	3,65
XV	12,5	54—55	67,06	7,23	3,21	67,41	6,94	3,27
XVI	24,1	275—276 с разл.	56,39	4,58	3,27	56,23	4,50	2,99
XVII	43,1	325—326 с разл.	56,38	4,78	2,99	56,09	4,90	2,72

$R_f$  в пределах 0,74—0,81.

Соединения XII и XIII получены по [5].

1,7,10,13,16-Пентаокса-4-аза-4-фенилдифура[2,1,5-а,г; 2,1,5-ф,г] циклооктадекан (XIV). Суспензию 0,16 г (0,02 моля) гидрида лития в 100 мл ДМФА нагревают до 90—95° и к ней медленно прикапывают раствор 3,1 г (0,01 моля) X и 1,43 г (0,01 моля) β, β'-дихлорэтилового эфира в 100 мл ДМФА. Нагревание продолжают 20 час. Фильтруют от осадка, отгоняют растворитель, остаток растворяют в хлороформе и хроматографируют на колонке 30×4 см с окисью алюминия по Брокману. Отгоняют растворитель, остаток кристаллизуют. Выход 0,6 г (15,8%), т. пл. 91—92°,  $R_f$  0,76. Найдено %: С 69,20; Н 6,34; N 3,88.  $C_{22}H_{25}NO_5$ . Вычислено %: С 68,92; Н 6,57; N 3,65.

1,7,10,13,16,19-Гексаокса-4-аза-4-фенилдифура[2,1,5-а, и; 2,1,5-ф,г] циклогензайкозан (XV). Получен аналогично XIV.

Получение XVI и XVII. Смесь 3,6 г (0,01 моля) I, 0,8 г (0,02 моля) гидроокиси натрия и 15 мл воды кипятят на водяной бане 3 часа. После охлаждения водный раствор экстрагируют эфиром, прибавляют 150 мл этанола, нагревают до кипения и прибавляют по каплям раствор (0,01

моля) соответствующего дихлорида в 50 мл этанола. Кипятят 40—42 часа, фильтруют от осадка, отгоняют растворитель, остаток растворяют в 20 мл этанола и осаждают абс. эфиром. Соединения выделены в виде комплекса с NaCl (табл.).

## ԿՐԱՈՒՆ-ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

### VI. ՀՈՒՐԱՆԻ ՇԱՐՔԻ ԱՋՈՏ ՊԱՐՈՆԻԱԿՈՂ ՄԱԿՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Հ ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Տ. Ռ. ՀԱԿՈՔԻԱՆ Լ Ե. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

Ստացված են ամինադիկարբոնաթթուների բարդ էթերները, թթուները, ինչպես նաև N,N-[դի(5-օքսիմեթիլֆուրֆուրիլ)]ամինը և N,N-[դի(5-օքսիմեթիլֆուրֆուրիլ)]անիլինը, որոնք փոխազդեցության մեջ են դրված դի-, տրի-, էթիլենգլիկոլների հետ:

## CROWN-ETHER CHEMISTRY

### VI. SYNTHESIS OF MACROCYCLES OF THE FURAN SERIES CONTAINING NITROGEN

S. H. VARTANIAN, T. R. HAKOPIAN and Ye. G. PARONIKIAN

Synthesis of aminodicarboxylic acids, their esters, N,N-di(5-hydroxymethylfurfuryl)amine, and N,N-di(5-hydroxymethylfurfuryl)-aniline has been achieved, which were further treated with di- and triethylene glycols.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

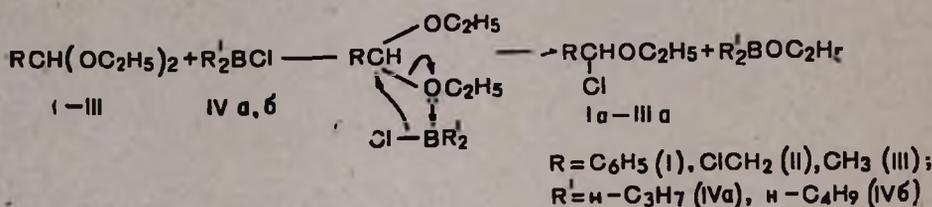
1. С. А. Варганян, Т. Р. Акопян, Е. Г. Пароникян, Арм. хим. ж., 31, 349 (1978).
2. Синт. гетер. соед., Изд. АН Арм. ССР, вып. I, 1956, стр. 36.
3. Синт. гетер.соед., Изд. АН Арм. ССР, вып. II, 1957, стр. 9.
4. Т. Р. Акопян, Е. Г. Пароникян, Т. П Саркисян, Д. А. Авакимян, Арм. хим. ж., 32, 716 (1979).
5. R. N. Green, Tetrah. Lett., 1972, 1793.



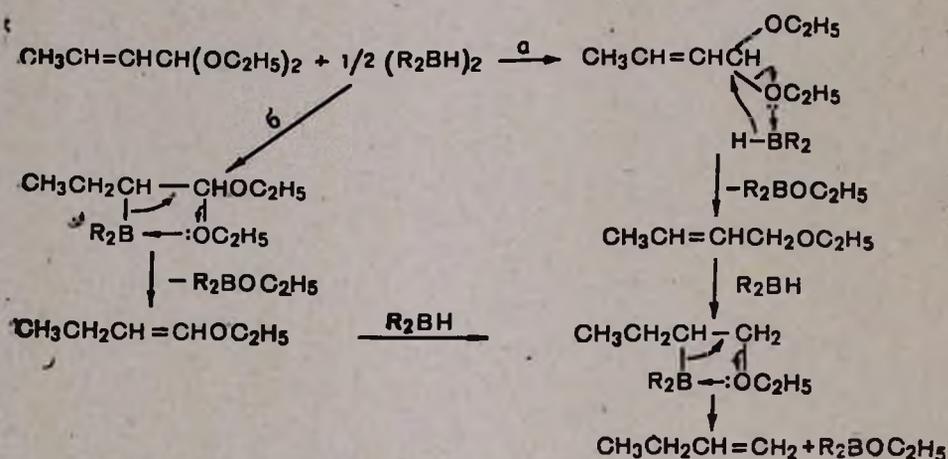
не было обнаружено. Следует отметить, что в случае II нам не удалось выделить и описанные ранее для ацетальдегида продукты  $\beta$ -расщепления промежуточных оксониевых соединений [1].

Однако было показано, что II уже при комнатной температуре легко реагирует с более сильным комплексообразователем — хлор (ди-*n*-бутил) бораном с образованием этил- $\alpha$ , $\beta$ -дихлорэтилового эфира и этокси(ди-*n*-бутил) борана с высокими выходами.

Аналогично II реагируют с хлордиалкилборанами I и диэтилацеталь ацетальдегида (III).



В случае ацетала кротонowego альдегида (IV) теоретически возможны два направления реакции с органоборанами.



Как видно из схемы, путь (а) включает в себя комплексование у кислородного атома ацетала с последующим распадом комплекса. Согласно же пути (б), имеют место последовательные реакции гидроборирования двойной связи и  $\beta$ -распада.

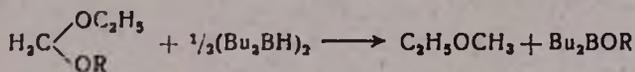
Исследования показали, что взаимодействие диэтилацетала кротонowego альдегида с тетра-*n*-бутилдибораном легко протекает уже при 0°, приводя к образованию бутена-1 и этокси(ди-*n*-бутил) борана с выходами 26,7 и 58,1%, соответственно (при использовании половинного мольного количества борана).

Полученные данные свидетельствуют в пользу протекания реакции по пути (б), т. е. по пути гидроборирования  $\beta$ -распада.

Картина не меняется при проведении реакции при 100°.

Изучено также влияние заместителей в алкоксильных группах на ход реакции формалей с органоборанами.

Было обнаружено, что фенильный заместитель в алкильной группе формаля, как и у центрального углеродного атома, оказывает благоприятное влияние на реакцию с органоборанами. Обратное действие оказывает атом хлора в алкильной группе. Гак, бензилэтилформаль (VI) реагирует с тетра-*n*-бутилдидбораном значительно легче диметил- и дипропилформалей с исключительным комплексованием по кислородному атому бензильной группы. Выходы этилметилового эфира и бензоксиддибутилборана при 15-часовом нагревании при 90° составляют ~20%. Аналогично ведет себя этил-*изо*-пропилформаль (VII).



VI—VII

R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VI), CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (VII).

Бутил-β-хлорэтил (VIII) и ди-β-хлорэтилформали (IX) с атомами хлора в β-положении к кислороду после 30-часового нагревания с тетра-*n*-бутилдидбораном при 130° без изменений вернулись обратно.

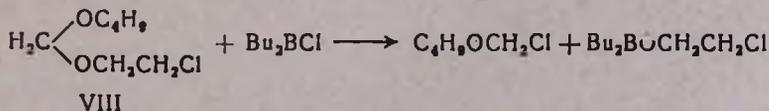
Все перечисленные формали (VI—IX), а также дипропилформаль (X) были поставлены во взаимодействие с хлор(ди-*n*-бутил)бораном с образованием соответствующих α-хлорэфиров и алкокси(ди-*n*-бутил)боранов с высокими выходами. Результаты приведены в таблице. В случае VI и VII реакция протекает аналогично описанной для тетра-*n*-бутилдидборана, приводя к образованию этилхлорметилового эфира и алкокси(ди-*n*-бутил)борана.



VI—VII

R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VI), CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (VII)

В случае же VIII удивительным образом были выделены исключительно β-хлорэтоксиди(ди-*n*-бутил)боран (81%) и бутилхлорметилловый эфир (79,5%), что говорит о комплексовании за счет кислородного атома β-хлорэтильной группы.



VIII

### Экспериментальная часть

Взаимодействие диэтилацеталя бензальдегида (I) с тетра-*n*-пропилдидбораном. Смесь 5,4 г (0,03 моля) I и 2,9 г (0,015 моля) тетра-*n*-пропил-

диборана нагревалась в колбе с обратным холодильником при 130° 5 час. Определением активного водорода этанолизом в смеси найдено 18% (0,0027 моля) тетра-*n*-пропилдиборана.

Перегонкой получено 4,1 г (96%) этокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. 54—57°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,4030 [2] и 3,1 г (76%) бензилэтилового эфира с т. кип. 84—87°/20 мм (180—182°/650 мм),  $n_D^{20}$  1,4940 [3]. Однородность последнего показана хроматографически. Обратнo получен 1 г (18%) исходного ацетала.

*Взаимодействие диэтилацетала кротонового альдегида (V) с тетра-*n*-бутилдибораном. а) При охлаждении.* К 5,8 г (0,04 моля) V, находящегося в колбе с обратным холодильником, присоединенным к охлаждаемому до —70° змеевиковому приемнику, поддерживая температуру реакционной смеси ~0°, прикапаю 5,1 г (0,02 моля) тетра-*n*-бутилдиборана. Через час охлаждение смеси прекращено, титрованием в ней найдено 20% активного водорода. Смесь оставлена на 10 час. Для удаления бутена-1 все это время через реакционную смесь пропускaлся слабый ток аргона. Собравшееся в змеевиковом приемнике вещество пропущено в газометр. Получено 243 мл (0,0109 моля, 27,2%) бутена-1 (ГЖХ).

Перегонкой оставшейся смеси получено 4,0 г (58,7%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 75—78°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,4140 [4]. Обратнo получено 3,5 г (60,3%) исходного ацетала.

*б) При нагревании.* После 10 час. нагревания смеси 5,8 г (0,04 моля) ацетала V и 5,1 г тетра-*n*-бутилдиборана при 100° в аналогичных условиях получено 314 мл (35%) бутена-1.

Перегонкой оставшейся смеси выделено 5,6 г (82,2%) этокси(ди-*n*-бутил)борана. Обратнo получено 3,3 г (56,9%) исходного ацетала.

*Взаимодействие бензилэтилформала (VI) с тетра-*n*-бутилдибораном.* Смесь 3,6 г (0,0216 моля) VI и 2,7 г (0,0107 моля) тетра-*n*-бутилдиборана аналогично предыдущему нагревалась при 90° 15 час. Метанолизом реакционной смеси найдено 0,0131 моля (295 мл, 61,2%) активного водорода.

Перегонкой реакционной смеси в присутствии охлаждаемого до —70° змеевикового приемника получены 2,0 г (60,0%) метокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 62—66°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4150 [5] и 1,0 г (20%) бензокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 115—117°/2,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4820 [6]. В змеевиковом приемнике собралось 0,3 г (20,4%) этилметилового эфира (ГЖХ). Обратнo получено 2,7 г (75%) исходного VI.

*Взаимодействие изо-пропилэтилформила (VII) с тетра-*n*-бутилдибораном.* После 15-часового нагревания смеси 5,2 г (0,044 моля) VII и 5,6 г (0,022 моля) тетра-*n*-бутилдиборана при 90° в реакционной смеси найдено 72,2% активного водорода.

Перегонкой реакционной смеси в присутствии охлаждаемого до —70° змеевикового приемника получено 1,4 г (17,2%) изо-пропокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 80—82°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4170. В змеевиковом прием-

Таблица

 Взаимодействие  $(C_4H_9)_2BCl$  с  $RCH \begin{matrix} \diagup OR'' \\ \diagdown OR' \end{matrix}$ 

R	R'	R''	RCHClOR'				$(C_4H_9)_2BOR''$			Вернувшийся $RCl \begin{matrix} \diagup OR'' \\ \diagdown OR' \end{matrix}$ %
			выход, %	т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	лит.	выход, %	т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	
H	$C_3H_7$	$C_3H_7$	72	103—104,650	1,4100	8	79	81—83/10	1,4165	16,6
H	$C_2H_5$	<i>i</i> - $C_3H_7$	80	73—75/650	1,4030	10	74	79—81,12	1,4170	11,7
H	$C_2H_5$	$CH_2C_6H_5$	71	72—74/650	1,4020	10	68	115—116/1,5	1,4820	25,0
H	$C_4H_9$	$CH_2CH_2Cl$	79	42—44/20	1,4170	8	81	109—112/10**	1,4340	12,8
H	$CH_2CH_2Cl$	$CH_2CH_2Cl$	77	47—49/10	1,4540	11	81	108—110/10	1,4360	17,0
$CH_3$	$C_2H_5$	$C_2H_5$	90	42—43/100	1,3990	9	87	69—73/12	1,4120	—
$CH_2Cl$	$C_2H_5$	$C_2H_5$	80	53—54,5/38	1,4405	9	77	86—88/30	1,4130	14,8
$C_6H_5$	$C_2H_5$	$C_2H_5$	91	53—55/0,05	1,5072	7	93	39—43/10*	1,4020	—

\* Опыт проведен с  $(C_3H_7)_2BCl$ .

\*\* Идентифицирован сравнением с образцом, полученным встречным синтезом.

нике собралось 0,5 г (18,7%) этилметилового эфира. Обратно получены 3,2 г (78,3%) тетра-*n*-бутилдидборана и 2,1 г (80,7%) VII.

*Взаимодействие диэтилацетала бензальдегида (I) с хлор(ди-*n*-пропил)бораном.* К 4,1 г (0,031 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана, находящегося в колбе с обратным холодильником, поддерживая температуру реакционной смеси 30—35°, прикапано 5,6 г (0,031 моля) I. После 30-минутного стояния реакционной смеси при комнатной температуре перегонкой получено 4,1 г (93%) этокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. 39—43°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4020 [2] и 4,9 г (92,5%)  $\alpha$ -хлорбензилэтилового эфира с т. кип. 53—55°/0,05 мм,  $n_D^{20}$  1,5072\* [7]. Гидролизом 0,073 г (0,00042 моля) последнего и последующим титрованием щелочью найдено 97,8% (0,00041 моля) HCl.

Остальные опыты с хлорборанами проведены аналогично этому. Результаты приведены в таблице.

*Взаимодействие тетра-*n*-бутилдидборана с этиленхлоргидрином.* К 3,1 г (0,0123 моля) тетра-*n*-бутилдидборана, помещенного в колбу с обратным холодильником, последовательно присоединенным к газометру, при комнатной температуре в течение 10 мин. прибавлено 2,4 г (0,023 моля) этиленхлоргидрина. С самого начала наблюдалось саморазогревание смеси. Выделилось 0,0188 моля (76,4%) водорода. После 20-минутного стояния перегонкой получено 3,6 г (71,5%)  $\beta$ -хлорэтокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 123—124,5°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,4350. Найдено %: C 58,55; H 10,70; B 5,12; Cl 17,01. C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>BOCl. Вычислено %: C 58,66; H 10,75; B 5,38; Cl 17,36.

## ԲՈՐՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՑԵՏԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՖՈՐՄԱԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Լ. Շ. ՀԱՅՐԻԱՆ, Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

*Տույց է տրված, որ ացետալները և ֆորմալները տետրաալկիլդիբորանների հետ փոխազդելիս վեր են ածվում պարզ եթերների, իսկ քլորդիալկիլբորանների հետ՝  $\alpha$ -քլորէթերների:*

## INTERACTION OF ORGANOBORANES WITH ACETALS AND FORMALS

L. Sh. HAYRIAN, H. B. BAGHDASSARIAN and M. H. INJIKIAN

The reactions between tetra-*n*-alkyldiboranes and chlorodialkylboranes and acetals and formals with various structures have been investigated.

It has been shown that ethers are formed in the case of acetals, while chloroethers are produced with formals.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 399 (1977).
2. H. J. Vetter, H. Noeth, Z. Anorg. Allgem. Chem., 330, 233 (1964).
3. J. B. Senderens, Compt. rend., 178, 1412 (1924); C. A., 19, 2194 (1925).
4. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН СССР, 126, 575 (1959).
5. Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев, ДАН СССР, 136, 828 (1961).
6. Б. М. Михайлов, В. Г. Киселев, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, 1965, 898.
7. F. Straus, H. J. Weber, App., 498, 101 (1932); C. A., 27, 79 (1933).
8. О. С. Степанова, О. И. Тищенко, А. И. Дроздовская, Э. А. Колницкая, Т. Д. Панчук, Е. А. Яценко, ЖВХО, 5, 598 (1963).
9. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, 1952.
10. Б. Ф. Пишмамададе, Ш. Д. Гасанова, Азерб. хим. ж., 1960, 39.
11. Б. А. Арбузов, О. Н. Нуретдинов, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 311.

НЕОБЫЧНАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЯ  
 1,2-ДИБРОМ-1,3-ДИХЛОРПРОПАНА В *транс*-1-БРОМ-  
 1,3-ДИХЛОРПРОПЕН

Г. М. ШАХНАЗАРЯН и М. В. НАЗАРЯН

Ереванский государственный университет  
 Левинаканский филиал Ереванского политехнического института им. К. Маркса

Поступило 19 XII 1977

Установлено, что при бромировании *цис*- и *транс*-1,3-дихлорпропенов в отдельности и последующем их дегидробромировании образуется один геометрический изомер—*транс*-1-бром-1,3-дихлорпропен (I).

Изучены некоторые реакции замещения типа  $S_N1$  и  $S_N2$  и показано, что во всех случаях исходная конфигурация сохраняется. Отнесение конфигурации к *транс*-изомеру сделано химическим методом.

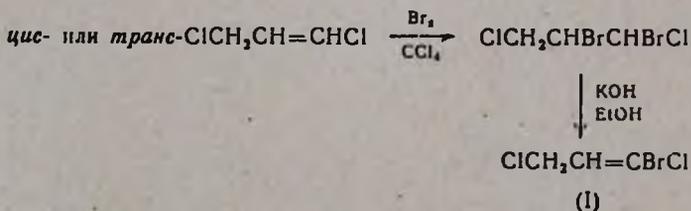
Библ. ссылок 3.

В настоящей работе исследована возможность получения *цис*- и *транс*-1-бром-1,3-дихлорпропенов путем дегидробромирования 1,2-дибром-1,3-дихлорпропана. Исходными веществами для этой цели служили *цис*- и *транс*-изомеры 1,3-дихлорпропена.

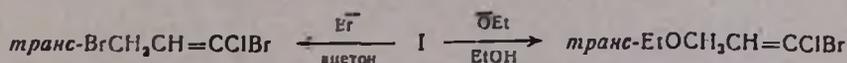
Бромированием последних и дегидробромированием полученного 1,2-дибром-1,3-дихлорпропана спиртовой щелочью при  $-10^\circ$  получен 1-бром-1,3-дихлорпропен; выходы в обоих случаях высокие.

Использованный *цис*-1,3-дихлорпропен содержал 2,5% *транс*-изомера, а *транс*-1,3-дихлорпропен—2,8% *цис*-изомера.

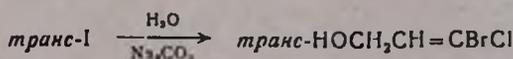
ГЖХ анализы, проведенные по ходу и окончании реакции, показывают, что образовался один геометрический изомер 1-бром-1,3-дихлорпропена, который не изменяется при температуре перегонки при атмосферном давлении, о чем свидетельствует, кроме четкой температуры кипения, фактор асимметричности пика на хроматограмме (91%).



Соединению I нами присвоена *транс*-конфигурация (по отношению к H, Br) на основании того, что под действием бромистого натрия в ацетоне и этилата натрия в этаноле образовались известные *транс*-1,3-дибром-1-хлор- и *транс*-1,1-дибромхлор-3-этоксипропены.



Интересно, что *транс*-конфигурация I сохраняется также при гидролизе водным раствором соды.



Достоверность полученных веществ установлена сопоставлением их физико-химических констант с литературными [1], а индивидуальность—методом ГЖХ.

Факт образования лишь *транс*-изомера в данном случае может служить аргументом против однозначного анти-E2-отщепления.

### Экспериментальная часть

ГЖХ анализы проведены на хроматографе ЛХМ-7А, детектор—каротометр, колонка 200×0,3 см, неподвижная фаза ПФМС 10% на хромосорбе Р или ПЭГА 5%, Е-301 5% на целите-545, температура колонки 50-130°, скорость газа-носителя (He) 40 мл/мин.

*Цис*- и *транс*-1,3-дихлорпропены. Смесь 64,5 г (0,5 моля) α,γ-дихлоргидрина глицерина и 35,5 г (0,25 моля) фосфорного ангидрида медленно перегоняют и наблюдают, чтобы реакционная масса не выбросилась из колбы. Во избежание этого целесообразно, чтобы реакционная смесь занимала не более 1/5 объема перегонной колбы. После вторичной перегонки получают 21,1 г (45,2%) смеси *цис*- и *транс*-1,3-дихлорпропенов, содержащей 57% *цис*- и 43% *транс*-изомеров, т. кип. 99—108°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4695. 150 г этой смеси перегоняют со 110 см дефлегматором и собирают 65 г *цис*-1,3-дихлорпропена, перегнавшегося при 98,5—100,5°/680 мм и содержащего 2,5% *транс*-изомера,  $d_4^{20}$  1,2236,  $n_D^{20}$  1,4690, и 41 г *транс*-1,3-дихлорпропена с т. кип. 106—108°/680 мм, содержащего 2,8% *цис*-изомера,  $d_4^{20}$  1,2245,  $n_D^{20}$  1,4740. Лит. данные [2]: *цис*-1,3-дихлорпропен, т. кип. 103—104°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4699; *транс*-1,3-дихлорпропен, т. кип. 112—112,2°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4750.

*1,2-Дибром-1,3-дихлорпропан*. Раствор 85,5 г (0,77 моля) *цис*-1,3-дихлорпропена в 200 мл CCl<sub>4</sub> охлаждают до—10° и в течение часа при перемешивании прикапывают 123 г (0,77 моля) брома в 100 мл CCl<sub>4</sub>. После обесцвечивания перегоняют. Выход 192 г (92%), т. кип. 217—218°/680 мм,  $d_4^{20}$  2,15034,  $n_D^{20}$  1,5620 [3]. Чистота по ГЖХ 99,2%. Аналогичным образом получают 1,2-дибром-1,3-дихлорпропан из *транс*-1,3-дихлорпропена, выход 93,5%.

*Транс-1-бром-1,3-дихлорпропен.* Раствор 103 г (0,38 моля) 1,2-дибром-1,3-дихлорпропана, полученного из *цис-1,3-дихлорпропена*, в 100 мл абс. спирта охлаждают до  $-10^{\circ}$  и порциями прибавляют 28 г (0,5 моля) порошка КОН, следя, чтобы температура не поднималась (реакция сильно экзотермична). При этой температуре перемешивают 3 часа, промывают ледяной водой, отделяют маслянистый слой, высушивают над сульфатом магния и перегоняют. Выход 65,8 г (90%), т. кип.  $46-47^{\circ}/110$  мм ( $154-156^{\circ}/680$  мм),  $d_4^{20}$  1,8205,  $n_D^{20}$  1,5295. Найдено %: С 19,41; Н 1,89.  $C_2H_2BrCl_2$ . Вычислено %: С 19,00; Н 1,58. Чистота по ГЖХ 98,2%. Сильный лакриматор. Аналогично проводят отщепление HBr от 1,2-дибром-1,3-дихлорпропана, полученного из *транс-1,3-дихлорпропена*. Выход *транс-1-бром-1,3-дихлорпропена* 88%.

*Транс-1,3-дибром-1-хлорпропен.* К 19 г (0,1 моля) I в 50 мл ацетона добавляют 10,6 г (0,2 моля) бромистого натрия и нагревают 6 час. на водяной бане, оставляют на ночь, отгоняют ацетон, остаток промывают водой, сушат над сульфатом магния и перегоняют. Выход 17,8 г (76,5%), т. кип.  $62-63^{\circ}/10$  мм ( $176-178^{\circ}/680$  мм),  $d_4^{20}$  2,1165,  $n_D^{20}$  1,5695 [1]. Очень сильный лакриматор.

*Транс-1-бром-1-хлор-3-этоксипропен.* 19 г (0,1 моля) I нагревают в течение 3 час. на водяной бане с раствором алкоголята натрия (2,3 г натрия в 50 мл абс. спирта). Реакционную смесь разбавляют водой до растворения выпавшего хлористого натрия. Выделившееся маслообразное вещество отделяют, водный слой экстрагируют эфиром, объединяют, промывают водой и сушат над сульфатом магния. Перегонкой получают 15 г (75,5%) 1,1-бромхлор-3-этоксипропена. Т. кип.  $57-58^{\circ}/10$  мм,  $d_4^{20}$  1,4496,  $n_D^{20}$  1,4816 [1]. Лакриматор.

*Транс-3-бром-3-хлор-2-пропенол.* 19 г (0,1 моля) I и 200 мл раствора соды (0,11 моля) кипятят в течение 75 час. Из органического слоя перегонкой выделяют 12 г (70%) *транс-3-бром-3-хлор-2-пропенол*, т. кип.  $82-83^{\circ}/7$  мм,  $d_4^{20}$  1,7896,  $n_D^{20}$  1,5280 [1]. Обладает кожно-нарывным действием, лакриматор.

**1,2-ԴԻԲՐՈՄ-1,3-ԴԻՔԼՈՐՊՐՈՊԵՆԻ ԱՐՏԱՍՈՎՈՐ ՍԵԼԵԿՏԻՎՈՒԹՅԱՄԲ ԴԵԶԻԴՐՈՐՐՈՍԱՑՈՒՄԸ տրանս-1-բրոմ-1,3-դիքլորոպրոպենի**

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Վ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1,3-դիքլորոպրոպենի ինչպես ցիս-, այնպես էլ տրանս-իզոմերների բրոմացման և դեհիդրոբրոմացման ուսուցիչները: Հաստատված է, որ երկու դեպքում էլ ստացվում է 1-բրոմ-1,3-դիքլորոպրոպենի միայն մեկ երկրաչափական իզոմերը՝ տրանս-կոնֆիգուրացիայով (H, Br նկատմամբ): Ուսումնասիրված են  $S_N1$  և  $S_N2$  տիպի մի քանի ուսուցիչներ (Br<sup>-</sup>, EtO<sup>-</sup> և ջրային սոդայի հետ) և ցույց է տրված, որ բոլոր դեպքերում էլ պահպանվում է երկայն տրանս-կոնֆիգուրացիան:

Այն փաստը, որ դեհիդրոբրոմացման ժամանակ առաջանում է միայն տրանս-իզոմերը, կարող է փաստարկ ծառայել անտի-պոկման միանիշու-թյան դեմ:

THE EXTRAORDINARY SELECTIVITY OF DEHYDROBROMINATION  
OF 1,2-DIBROMO-1,3-DICHLOROPROPANE INTO  
*trans*-1-BROMO-1,3-DICHLOROPROPENE

G. M. SHAHNAZARIAN and M. V. NAZARIAN

The bromination and dehydrobromination reactions of *cis* and *trans* isomers of 1,3-dichloropropene have been investigated. It has been established that in both cases only one geometrical isomer of 1-bromo-1,3-dichloropropene with a *trans*-configuration is obtained. Several substitution reaction of  $S_N1$  and  $S_N2$  type have been studied and it has shown that the starting *trans*-configuration is maintained in all cases.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. F. Hatch, W. E. Blankenstein, Sh. Chu, J. Org. Chem., 23, 397 (1958).
2. A. Kirmann, C. R., 199, 1228 (1934).
3. Bell, 1, 112 (1918).

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

### XLIII. КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА 4-КАРБЭТОКСИ-5,6,6-ТРИМЕТИЛ-3,6-ДИГИДРОПИРОНА-2 В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

А. А. АВЕТИСЯН, С. Х. КАРАГЕЗ, М. Т. ДАНГЯН и Г. С. АЧАРЯН

Ереванский государственный университет

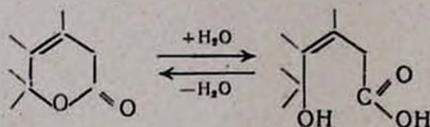
Поступило 7 IX 1978

Определены константы скорости расщепления 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 в водно-органических растворителях на основе данных полярографического анализа.

Табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Известно, что реакция расщепления лактонного кольца применяется для идентификации [1, 2], препаративного выделения [1, 4], количественного анализа [1, 3], а также для различных синтезов [1, 5].

Переход лактонной формы в кислотную сопровождается изменением физико-химических свойств [6, 7], что и используется в методах исследования кинетики расщепления лактонного кольца.



Взаимодействие лактонов с водой и основаниями можно рассматривать как частный случай омыления сложных эфиров.

Для определения констант скоростей расщепления лактонного кольца 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропиронов-2 нами разработана методика с применением полярографического метода анализа.

Ранее нами было показано, что взаимодействие 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 с водой при комнатной температуре и нагревании, а также с водной и спиртовой щелочью приводит к раскрытию лактонного кольца, а в зависимости от условий реакции и к одновременному гидролизу сложноэфирной группы [8].

Методом изомолярных серий с применением полярографии нами было показано, что 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирон-2 и вода взаимодействуют в соотношении 1 : 1. Применяя известные методы

расчета порядка реакций на базе экспериментальных данных, полученных полярографическими методами, мы установили, что расщепление лактоинного кольца протекает по первому порядку. Расчет констант скоростей проводили по уравнению для реакций первого порядка. Результаты определений констант скоростей расщепления лактоинного кольца приведены в таблице.

*Таблица*  
Константа скорости гидролиза  
лактоинного кольца 4-карбэтоксн-  
5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2  
в разных средах ( $\text{сек}^{-1}$ )

С р е д а	$K \cdot 10^{-5}$ , $\text{сек}^{-1}$
Вода	22,80
50% вода + 50% Et	14,00
30% вода + 70% Et	6,70
10% вода + 90% Et	5,00
96% этанол	2,22
Пропанол (30%)	12,50

Из таблицы видно, что наибольшие значения констант скоростей наблюдаются в воде и средах с максимальным содержанием воды. В чистых органических растворителях (метиловом, этиловом, пропиловом спирте) реакции не протекают.

Проведенные исследования показывают, что расщепление лактоинного кольца происходит только в средах, содержащих воду. Величины констант скоростей позволяют оценить выбор сред для проведения реакций при химических исследованиях  $\delta$ -лактонов.

### Экспериментальная часть

Полярографические измерения проводили на полярографе Р-55, в ячейке с внутренним анодом. К 2,5 мл  $10^{-3}$  М раствора 4-карбэтоксн-5,6,6-триметил-3,6-дигидропирона-2 добавили 2,5 мл раствора фона (5% раствор LiCl в соответствующем растворителе). Снимали полярограммы при катодной поляризации в интервале  $(-1) - (-3)$  через каждые 10 мин. В аналогичных условиях ставили контрольный опыт, используя только соответствующий растворитель.

Расчет констант скоростей вели по формуле для реакции первого порядка  $-K = -\ln C_A + \ln C_{A_0}$ . Характеристика капилляра  $2,17 \text{ мг}^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}$ . Чувствительность гальванометра  $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ мка/мм/м}$ .

Чистоту веществ, использованных в исследовании, контролировали методом тонкослойной хроматографии.

Պոլյարոգրաֆիկ մեթոդով որոշված է 4-կարբեթօքսի-5,6,6-տրիմեթիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2-ի ճեղքման հաստատունը ջուր-օրգանական միջավայրում:

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

### XLIII. THE KINETICS OF THE HYDROLYSIS OF 4-CARBETHOXY-5,6,6-TRI- ALKYL-3,6-DIHYDRO-2-PYRONES IN AQUEOUS-ORGANIC MEDIA

A. A. AVETISSIAN, S. Kh. KARAGYOZ, M. T. DANGHIAN and G. S. AJARIAN

The splitting rate constant of the title compounds have been determined in aqueous-organic solutions by a polarographical method.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Кузнецова, Природные кумарины и фурукумарины, Изд. «Наука», 1967.
2. К. Г. Никонов, Аптечное дело, 1964, стр. 61.
3. А. П. Прокопенко, О. О. Тарасенко, Фарм. ж., 18 (1962).
4. А. П. Прокопенко, Д. Г. Колесников, Тез. док. конф. «Изучение и использование лекарственных растительных ресурсов», Баку, 1961.
5. Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфильда, ИЛ, 2, 134 (1954).
6. М. Brezina, P. Zuman, Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmasie, Leipzig (1956).
7. N. Böhme, T. Severin, Arch. Pharm., 285, 290, 448, 486, 405 (1957).
8. А. А. Аветисян, С. Х. Карагез, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 29, 861 (1976).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

XVI. СИНТЕЗ 4-СПИРОЗАМЕЩЕННЫХ 6,7-ДИМЕТОКСИ-1-(ИЛИ 2)-  
 МЕТИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ И ИХ  
 НЕЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ

Ж. С. АРУСТАМЯН и Э. А. МАРҚАРЯН

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

Поступило 30 VI 1979

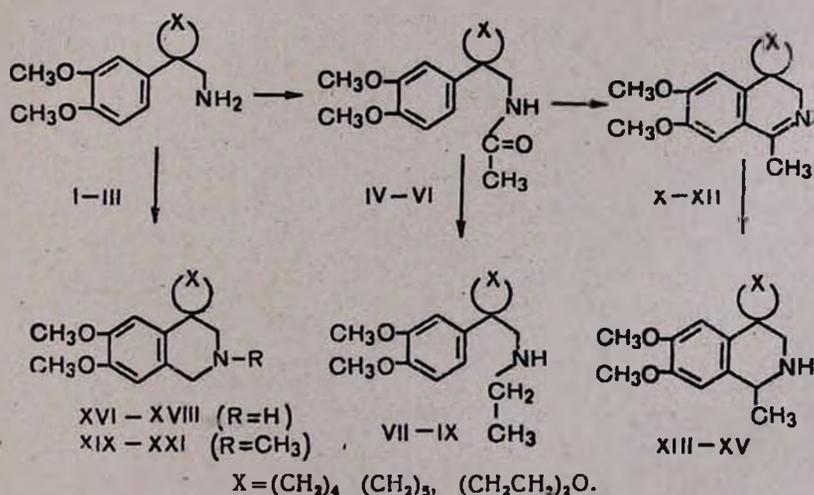
Циклизацией амидов IV—VI получены 4-спирозамещенные производные 3,4-дигидроизохинолинов X—XII, далее переведенные в соответствующие 1,2,3,4-тетрагидроизохинолины XIII—XV и XIX—XXI. Соединение XV разделено на оптические изомеры.

Восстановлением амидов IV—VI получены нециклические аналоги тетрагидроизохинолинов—вторичные амины VII—IX.

Библ. ссылок 5.

Ранее нами сообщалось о синтезе и свойствах 4-спирозамещенных 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов (ТГИ) с различными арильными и арилалкильными заместителями и их незамкнутых аналогов [1—3].

В продолжение этих исследований осуществлен синтез аналогичных соединений с метильными заместителями VII—XXI, исходя из N-ацетил-1-(3,4-диметоксифенил)-1-аминометилциклоалканов (IV, V) и N-ацетил-4-(3,4-диметоксифенил)-4-аминометилтетрагидропирана (VI), полученных ацелированием соответствующих аминов I—III хлористым ацетиллом.



Восстановлением амидов IV—VI алюмогидридом лития (АГЛ) получены вторичные амины VII—IX. Отсутствие полосы поглощения амидного карбонила в ИКС аминов VII—IX свидетельствует о полном восстановлении амидов.

Циклизацией же амидов IV—VI в присутствии хлорокси фосфора выделены 4-спирозамещенные производные 6,7-диметокси-1-метил-3,4-дигидроизохинолина (X—XII), в ИК спектре которых обнаруживаются полосы поглощения C=N группы.

Восстановлением соединений X—XII избытком боргидрида натрия синтезированы соответствующие тетрагидроизохинолины XIII—XV.

N-Метильные производные XIX—XXI получены как из аминов I—III нагреванием с формалином в присутствии муравьиной кислоты [4], так и взаимодействием тетрагидроизохинолинов XVI—XVIII с йодистым метилом. Максимальный выход обеспечивает первый путь. В ПМР спектрах ТГИ XIX—XXI N-метильная группа проявляется в виде четкого синглета в области  $\delta = 2,4$  м. д., в то время как водороды метильной группы 1-метилзамещенных тетрагидроизохинолинов XIII—XV проявляются в области  $\delta = 1,9$  м. д. в виде сложного мультиплета. Масс-спектры полученных соединений также подтверждают их строение. Чистота синтезированных веществ проверена хроматографически.

Синтезированные соединения VII—XXI испытаны на наличие коронарорасширяющей, противосудорожной и противовоспалительной активности. Как показали исследования, они проявили весьма слабую активность. Ввиду наличия некоторых жаропонижающих свойств у XV изучены его оптические антиподы, активность которых оказалась слабее, чем у рацемата.

### Экспериментальная часть

ТСХ проведена на незакрепленном слое окиси алюминия II ст. активности в системах бензол—ацетон, 4:1 (IV—VI); ацетон—этанол, 3:1 (VII—IX); хлороформ—ацетон, 2:1 (X—XII); хлороформ—эфир, 2:1 (XIII—XV, XIX—XXI). Проявитель—пары йода.

ИК спектры соединений сняты на спектрометре «UR-20», ПМР спектры— на «Varian T-60», масс-спектры—на спектрометре «MX-1303». Угол удельного вращения определен на круговом поляриметре модели «СМ».

Амины I—III получены по ранее описанным нами методикам [1—3].

*Ацетилирование аминов I—III.* К 0,06 моля хлористого ацетила в 30 мл абс. бензола прикапали смесь 0,05 моля соответствующего амина (I—III) и 0,052 моля пиридина в 20 мл бензола. Перемешивали час при комнатной температуре, затем 4 часа при 60°. По охлаждении обработали 10 мл 5% соляной кислоты, отделили бензольный слой и промыли его водой. После отгонки бензола остаток перегнали в вакууме. Амиды, кристаллизующиеся после перегонки, перекристаллизовывали из смеси бензол-петролейный эфир.

ИК спектр амидов IV—VI,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1650 (C=O), 3320 (NH). IV. Выход 86,4%, т. кип. 230—232°/2 мм, т. пл. 71—72°,  $R_f$  0,40. Найдено %: C 69,31; H 8,79; N 4,74.  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ . Вычислено %: C 69,28; H 8,36; N 5,04. V. Выход 77,5%, т. кип. 212—214°/0,7 мм,  $R_f$  0,41. Найдено %: C 70,32; H 8,93; N 4,70.  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ . Вычислено %: C 70,07; H 8,64; N 4,80. VI. Выход 73,2%, т. кип. 228—230°/0,7 мм, т. пл. 109—110°,  $R_f$  0,39. Найдено %: C 65,32; H 7,78; N 4,89.  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ . Вычислено %: C 65,50; H 7,90; N 4,77.

1-(3,4-Диметоксифенил)-1-N-этиламинометилциклоалканы (VII, VIII) и 4-(3,4-диметоксифенил)-4-N-этиламинометилтетрагидропиран (IX). К раствору 0,2 моля АГЛ прикапали раствор 0,07 моля соответствующего амида (IV—VI) в 50 мл бензола. Кипятили 10—12 час. Затем при охлаждении ледяной водой прикапали 20 мл 5% раствора гидроокиси натрия, отфильтровали и высушили фильтрат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перегнали в вакууме. ИК спектр аминов VII—IX,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3260—3270 (NH). VII. Выход 70,0%, т. кип. 145—147°/0,2 мм,  $n_D^{20}$  1,5318,  $d_4^{20}$  1,030,  $R_f$  0,61. Найдено %: C 72,64; H 9,26; N 5,63.  $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ . Вычислено %: C 72,96; H 9,56; N 5,31. Т. пл. гидрохлорида (ГХ) 163—164°. VIII. Выход 62,5%, т. кип. 163—165°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5302,  $d_4^{20}$  1,0255,  $R_f$  0,59. Найдено %: C 73,97; H 9,64; N 5,27.  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ . Вычислено %: C 73,61; H 9,80; N 5,04. Т. пл. ГХ 172—173°. IX. Выход 68,5%, т. кип. 183—185°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5550,  $d_4^{20}$  0,57. Найдено %: C 68,70; H 8,26; N 5,38.  $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ . Вычислено %: C 68,78; H 8,30; N 5,01. Т. пл. ГХ 174—175°.

Гидрохлориды 4-спирозамещенных 6,7-диметокси-1-метил-3,4-дигидроизохинолинов (X—XII). К раствору 0,02 моля соответствующего амида (IV—VI) в 40 мл бензола прибавили 0,08 моля хлорокиси фосфора и оставили на час при комнатной температуре. Затем кипятили 4 часа с обратным холодильником. Отогнали бензол и избыток хлорокиси фосфора, остаток растворили в минимальном количестве воды и обработали водным раствором аммака до щелочной реакции. Экстрагировали бензолом, промыли водой и высушили над сульфатом натрия. Остаток после отгонки бензола растворили в эфире и действием эфирного раствора хлористого водорода получили гидрохлорид, который перекристаллизовали из смеси этанол-эфир (3:1). ИК спектр основания X—XII,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1680—1685 (C=N). X. Выход 80,0%, т. пл. 190—191°,  $R_f$  0,58. Найдено %: N 4,58; Cl 11,85.  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2\cdot\text{HCl}$ . Вычислено %: N 4,73; Cl 11,98. XI. Выход 81,1%, т. пл. 210—211°,  $R_f$  0,56. Найдено %: N 4,67; Cl 11,51.  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2\cdot\text{HCl}$ . Вычислено %: N 4,51; Cl 11,46. XII. Выход 83,5%, т. пл. 215—216°,  $R_f$  0,55. Найдено %: N 4,71; Cl 11,21.  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}\cdot\text{HCl}$ . Вычислено %: N 4,47; Cl 11,38.

6,7-Диметокси-1-метил-4-спироциклоалкан-(или-4-спиро-4'-тетрагидропиран)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины (XIII—XV) получены восстановлением гидрохлоридов (X—XII) 3-кратным избытком боргидрида натрия в метанольном растворе аналогично [5]. ИК спектр XIII—XV,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3340—3350 (NH). XIII. Выход 83,1%, т. кип. 150—153°/0,35 мм,

$n_D^{20}$  1,5595,  $R_f$  0,56. Найдено %: С 73,25; Н 9,07; N 5,56.  $C_{16}H_{23}NO_2$ . Вычислено %: С 73,52; Н 8,87; N 5,35. Т. пл. ГХ 234—235° (из этанола). XIV. Выход 75,2%, т. кип. 158—160°/0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5562,  $R_f$  0,55. Найдено %: С 74,47; Н 9,40; N 5,02.  $C_{17}H_{23}NO_2$ . Вычислено %: С 74,14; Н 9,16; N 5,08. Т. пл. ГХ 235—236° (из ацетона). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 7,18, 6,92 (с, 2Н аром.), 3,83 (д, 6Н—2СН<sub>2</sub>O), 3,66 (м, 1Н, —СН—), 3,53 (м, 2Н—СН<sub>2</sub>—N), 1,85 [м, 1ОН, —(СН<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 1,63 (ушир. сигнал, 4Н, 3Н—СН<sub>3</sub>, 1Н—NH). Масс-спектр:  $M^+$  = 275. XV. Выход 77,5%, т. кип. 162—165°/0,8 мм,  $n_D^{20}$  1,5558,  $R_f$  0,56. Найдено %: С 69,56; Н 8,11; N 5,27.  $C_{16}H_{23}NO_3$ . Вычислено %: С 69,28; Н 8,36; N 5,05. Т. пл. 227—228° (из этанола).

*Разделение тетрагидроизохинолина XV на оптические антиподы.* К 2 г соединения ( $\pm$ ) XV в 50 мл эфира приливали ацетоновый раствор винной кислоты и выделили 1,8 г тартрата XV с т. пл. 65—70°. Последний прокипятили в 15 мл этанола и нерастворившийся осадок отфильтровали.

а) Из спиртового раствора при охлаждении ледяной водой выделили осадок, многократной перекристаллизацией которого из этанола получили 0,57 г тартрата с т. пл. 126—127°. Действием на него 10% раствором едкого натра получили основание XV «а». Выход 0,45 г, т. пл. 119—120°,  $[\alpha]_D^{20}$  = +23,3° (С = 2,48, этанол,  $l$  = 1,9 дм). Найдено %: N 5,11.  $C_{16}H_{23}NO_3$ . Вычислено %: N 5,05.

б) Нерастворившийся в этиловом спирте осадок перекристаллизовали из смеси этанол-вода (1 : 1) до постоянной т. пл. 201—202° (0,69 г). Действием раствора щелочи перевели в основание XV «б». Выход 0,52 г, т. пл. 118—119°,  $[\alpha]_D^{20}$  = —23,6° (С = 3,0, этанол,  $l$  = 1,9 дм). Найдено %: N 5,21.  $C_{16}H_{23}NO_3$ . Вычислено %: N 5,05.

*Гидрохлориды 4-спирозамещенных 6,7-диметокси-2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов (XIX—XXI).* 1) Смесь 0,01 моля соответствующего амина (I—III), 4,5 г формалина и 5 г муравьиной кислоты нагревали 10 час. на масляной бане при 90—95°. По охлаждении добавили 10 мл соляной кислоты и отогнали в вакууме. К кристаллическому остатку прибавили 5—6 мл ацетона, растерли и отфильтровали. XIX. Выход 84,3%, т. пл. 227—228° (из этанола),  $R_f$  0,41. Найдено %: С 64,83; Н 8,46; N 4,52; Cl 11,46.  $C_{16}H_{23}NO_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: С 64,54; Н 8,12; N 4,70; Cl 11,90. Масс-спектр:  $M^+$  = 261. XX. Выход 82,5%, т. пл. 206—207° (из смеси этанол—эфир, 1 : 1),  $R_f$  0,52. Найдено %: С 65,71; Н 8,50; N 4,29; Cl 11,66.  $C_{17}H_{23}NO_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: С 65,47; Н 8,40; N 4,48. Cl 11,38. XXI. Выход 86,0%, т. пл. 255—256° (из этанол—эфира), т. пл. основания 152—153° (из бензола),  $R_f$  0,51. Найдено %: С 60,99; Н 7,51; N 4,19; Cl 11,19.  $C_{16}H_{23}NO_3 \cdot HCl$ . Вычислено %: С 61,24; Н 7,71; N 4,46; Cl 11,31.

ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 6,80, 6,48 (с, 2Н-аром.), 3,78 (д, 6Н—2СН<sub>2</sub>O), 3,61 [д, 4Н—O—(СН<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 3,37 (с, 2Н—СН<sub>2</sub>—N), 2,66 (с, 2Н—

$N-CH_3$ ), 2,38 (с,  $3H-N-CH_3$ ), 1,63 [м,  $4H-C-(CH_2)_2$ ]. Масс-спектр:  $M^+ = 263$ .

2) Смесь 0,01 моля тетрагидроизохинолина (XVI—XVIII) в 30 мл абс. эфира и 0,015 моля йодистого метила оставили в темноте на 3 дня при комнатной температуре. Отфильтровали иодметилат, растворили в минимальном количестве воды и прибавили 10% раствор едкого натра до рН 10. Экстрагировали эфиром, высушили над сульфатом натрия и перевели в гидрохлорид. Выход 65,0—68,1%.

### ԻՋՈՔԻՆՈՒՆԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XVI. 4-ՍՊԻՐՈՏՆՆԵՂԱԿԱՎԱԿԱԾ 6,7-ԴԻՄԵԹՕՔՍԻ-1-(Կամ 2)-ՄԵԹԻԼ-1,2,3,4-ՏԵՏՐԱԿՏՐՈՒԴՐՈՔԻՆՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՅ ԱՑԻԿԼԻԿ ԱՆԱԼՈՂՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ժ. Ս. ԱՌՈՒՍՏԱՄՅԱՆ Ե Է. Ա. ՄԱՐԴԱՐՅԱՆ

IV—VI ամիդների ցիկլումով ստացված են 4-սպիրոտեղակաված 3,4-դիհիդրոիզոքինոլինի ածանցյալները (X—XII), որոնք այնուհետև վերածվել են համապատասխան 1,2,3,4-տետրահիդրոիզոքինոլինների (XIII—XV և XIX—XIX); XV միացությունը բաժանվել է օպտիկական իզոմերների:

IV—VI ամիդների վերականգնումով ստացված են տետրահիդրոիզոքինոլինների ացիկլիկ անալոգները՝ երկրորդային ամինները (VII—IX):

### ISOQUINOLINE DERIVATIVES

XVI. SYNTHESIS OF 4-SPIROSUBSTITUTED 6,7-DIMETHOXY-1-(OR 2)-METHYL-1,2,3,4-TETRAHYDROISOQUINOLINES AND THEIR ACYCLIC ANALOGUES

Zh. S. ARUSTAMIAN and E. A. MARKARIAN

Cyclization of the amides IV—VI produced 4-spirosubstituted derivatives of 3,4-dihydroisoquinolines X—XII, which were subsequently transformed into the corresponding 1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines XIII—XV and XIX—XXI. The compound XV has been resolved into its optical isomers.

The amides IV—VI were reduced into the secondary amines VII—IX with lithium aluminum hydride.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Васильян, ХГС, 1973, 681.
2. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, Арм. хим. ж., 27, 781 (1974).
3. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Васильян, К. Ж. Маркарян, Арм. хим. ж., 29, 591 (1976).
4. H. Shirai, T. Yashiro, Yakugaku Zasshi, 90, 1135 (1970); [C. A., 74, 3485A (1971)]
5. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Васильян, К. Ж. Маркарян, Арм. хим. ж., 28, 833 (1975).

НЕРАВНОВЕСНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИГИДРАЗИДА  
 ХЛОРТЕТРАГИДРОФТАЛЕВОЙ И ХЛОРАНГИДРИДА  
 АДПИНОВОЙ КИСЛОТ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Г. Б. АЙВАЗЯН и М. Б. ОРДЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 16 I 1979

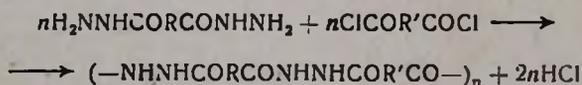
Изучены некоторые закономерности неравновесной поликонденсации дигидразида хлортетрагидрофталево<sup>\*</sup>й и хлорангидрида адипиновой кислот в среде диметилформамида. Исследовано поведение полимера при нагреве от 20 до 500° в атмосфере воздуха.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Полигидразидам, представляющим собой полимерные соединения с гидразидной функциональной группой, посвящен ряд исследований [1—4], цель которых — получение высокотермостойких полимеров. Авторами изучены в основном ароматические гомо-сополигидразиды. Сами полигидразиды рассматриваются как промежуточный продукт синтеза поли-1,3,4-оксадиазолов путем циклодегидратации различными способами [5].

В литературе отсутствуют данные о закономерностях неравновесной поликонденсации хлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот с дигидразидами циклогексендикарбоновых кислот.

Целью настоящего исследования является определение закономерностей синтеза сополигидразида из дигидразида хлортетрагидрофталево<sup>\*</sup>й и дихлорангидрида адипиновой кислот в диметилформамиде (ДМФА). Образование полигидразидов по методу Фрейзера и Валленбергера [1] при действии хлорангидридов дикарбоновых кислот на дигидразиды дикарбоновых кислот происходит по реакции



Диметилформамид, являющийся реакционной средой, играет одновременно роль акцептора хлористого водорода [1, 3].

\* *цис*-4-Хлор-Δ<sup>1</sup>-циклогексен-1,2-дикарбоновая кислота.

При низкотемпературной поликонденсации ( $t=0-5^\circ$ ) в ДМФА в течение 30 мин. нами был получен олигомер. Приведенная вязкость его 1% раствора в диметилсульфоксиде при  $25^\circ$  равна около 0,05. С целью повышения молекулярной массы полимера после 10—15 мин. выдержки реакционной смеси при низкой температуре ( $0-5^\circ$ ) нами производился подогрев раствора до  $90^\circ$ , что значительно ускорило поликонденсацию.

Исследование влияния времени выдержки при  $90^\circ$  на молекулярную массу полимера показало, что уже через 8—10 мин. реакция завершается. Дальнейшего роста характеристической вязкости, следовательно, и молекулярной массы не наблюдается (рис. 1).

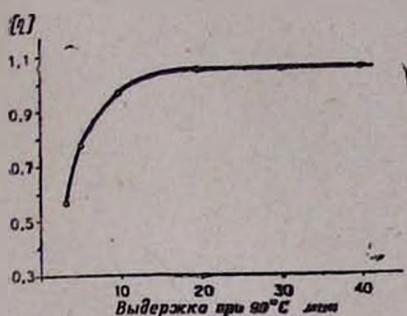


Рис. 1. Зависимость  $[\eta]$  сополигидазида хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот от времени выдержки при  $90^\circ$ .  $[\eta]$  определялась в диметилсульфоксиде при  $25^\circ$ .

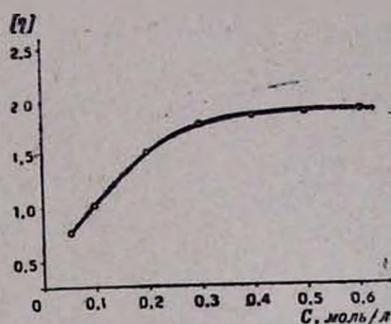


Рис. 2. Зависимость  $[\eta]$  сополигидазида хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот от концентрации реактивов.  $[\eta]$  определялась в диметилсульфоксиде при  $25^\circ$ .

Существенное влияние на молекулярную массу исследуемого сополигидазида имеет концентрация реагирующих веществ (рис. 2), что связано, по всей вероятности, с уменьшением доли побочных реакций дихлорангида с ДМФА [6].

Анализ уравнения поликонденсации Карозерса [7] свидетельствует о резком снижении степени полимеризации в присутствии монофункциональных соединений. Иллюстрацией этого может служить полученная нами зависимость (рис. 3) характеристической вязкости (молекулярной массы) полимера от содержания хлорангида масляной кислоты и бутиламина.

Синтезированный нами сополигидазид хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот хорошо растворяется в горячей воде (характеристическая вязкость полимера в диметилсульфоксиде при  $25^\circ$  до 0,85), метилом и этиловом спиртах, диметилформамиде и диметилсульфоксиде.

Согласно литературным данным [5], полигидазида при высокой температуре в вакууме циклодегидратируются в поли-1,3,4-оксадиазолы. Температура циклодегидратации связана со структурой цепи полигидазида. С целью определения этой температуры, а также температур фазовых переходов нами был произведен дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГА) анализы на дериватографе си-

стемы Паулик, Паулик и Эрдей при скорости нагрева  $5^\circ/\text{мин}$  в атмосфере воздуха (рис. 4). На кривой ДТА\* наблюдается эндотермический пик в области  $184\text{--}190^\circ$ , соответствующий, очевидно, переходу в вязкотекучее состояние. Эндотермический пик в области  $238\text{--}250^\circ$ , по всей вероятности, характеризует процесс циклодегидратации, чему соответствует и потеря массы на кривой ТГА. Экзотермический пик  $380^\circ$  соответствует окислению полимера. Отнесение эндотермического пика  $238\text{--}250^\circ$  к циклодегидратации было подтверждено синтезом поли-1,3,4-оксадиазола из сополигидазида при  $240^\circ$

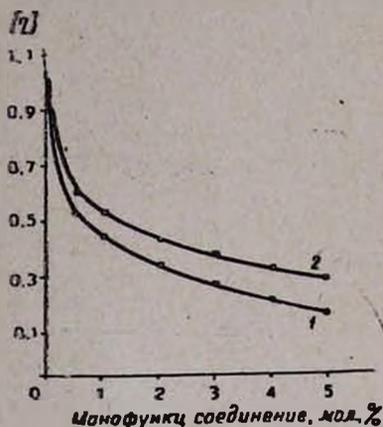


Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  сополигидазида хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот от содержания монофункциональных соединений: хлорангида масляной кислоты (1) и бутиламина (2).  $[\eta]$  определялась в диметилсульфоксиде при  $25^\circ$ .

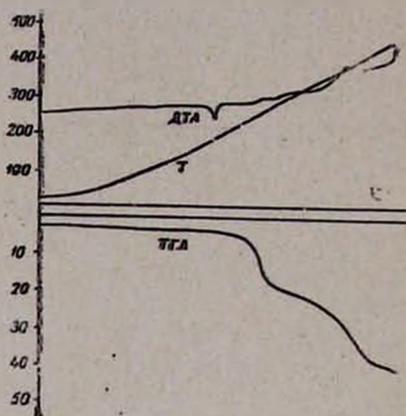
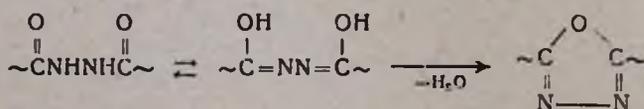


Рис. 4. Дериватограмма сополигидазида хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот.

Благодаря таутомерным превращениям в полимере при высокой температуре создается возможность циклодегидратации по схеме



В ИК спектре синтезированного циклодегидратацией сополигидазида полимера обнаружены полосы поглощения, отсутствующие в ИК спектре сополигидазида:  $970$  (1,3,4-оксадиазольный цикл [3]) и  $1550 \text{ см}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{N}-$  связь [8])

### Экспериментальная часть

Сополигидазид хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот синтезируется из очищенных дигидразида хлортетрагидрофталевой и хлоран-

\* Анализировался сополигидазид с  $[\eta] = 0,78$ .

гидрида адипиновой кислот в среде осушенного ДМФА. 0,3 моля дигидразида хлортетрагидрофталевой кислоты суспендируется в 300 мл охлажденного до  $-3^{\circ}$  ДМФА, к суспензии постепенно приливается 0,3 моля хлорангидрида адипиновой кислоты. Реакционная масса выдерживается при  $0-5^{\circ}$  15 мин., затем постепенно подогревается до  $90^{\circ}$  и выдерживается при этой температуре около 20 мин.

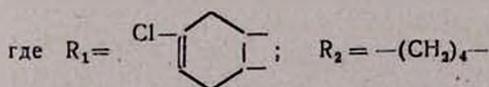
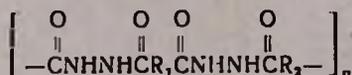
Сополигидразид осаждается из вязкого раствора ацетоном, промывается на воронке Бюхнера ацетоном, эфиром, после чего сушится в вакууме при  $50^{\circ}$ .

Таблица

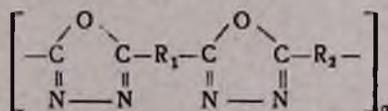
Сополигидразид и поли-1,3,4-оксадиазол, синтезированные на основе дигидразида хлортетрагидрофталевой и дихлорангидрида адипиновой кислот

Формула (элемент. звено)	Выход, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	А н а л и з, %							
			С		Н		N		Cl	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
$[C_{14}H_{19}N_4O_4Cl]_n$	92,5	1,1215	49,45	49,05	5,78	5,55	16,27	16,35	10,9	10,36
$[C_{14}H_{15}N_4O_2Cl]_n$	колич.	1,2974	54,29	54,81	5,06	4,89	18,95	18,27	11,41	11,58

Результаты анализа (табл.) подтверждают предполагаемую структуру сополигидразида



Поли-1,3,4-оксадиазол синтезируется при  $240^{\circ}$  в течение 36 час. при остаточном давлении 1,5 мм рт. ст. Навеска сополигидразида хлортетрагидрофталевой и адипиновой кислот помещается в круглодонную колбу, погруженную в баню со сплавом Вуда и соединенную с вакуумной системой. Реакционная масса выдерживается в этих условиях 36 час. Синтезированный продукт растворяется в диметилсульфоксиде. Полимер высаживается ацетоном. Данные элементного анализа (табл.) и ИК спектроскопии говорят о следующей структуре продукта:



ՔԼՈՐՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՑՏԱԼԱԹՔՎԻ ԴԻԶԻԴՐԱԶԻԴԻ ԵՎ ԱԴԻՊԻՆԱԹՔՎԻ  
ՔԼՈՐԱՆԶԻԴՐԻԴԻ ԱՆՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇԻՌ ՊՈԼԻԿՈՆԴԵՆՍԱՑԻԱՆ  
ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ

Գ. Բ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ և Մ. Բ. ՕՐԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված են դիմիթիլֆորմամիդի միջավայրում քլորտետրահիդրոֆտալալաթթվի դիհիդրազիդի և ադիպինաթթվի քլորանհիդրիդի անհավասարակշիռ պոլիկոնդենսացման որոշ օրինաչափությունները:

Հետազոտված է պոլիմերի վարքագիծը օդում՝ 20—500° տաքացնելիս:

NON-EQUILIBRATED POLYCONDENSATION OF  
CHLOROTETRAHYDROPHTHALIC ACID DIHYDRAZIDE  
AND ADIPIC ACID CHLORIDE IN DIMETHYL FORMAMIDE

G. B. AYVAZIAN and M. B. ORDIAN

The non-equilibrated polycondensation of chlorotetrahydrophthalic acid dihydrazide and adipic acid chloride in dimethyl formamide and the behaviour of the polymers in the air in a temperature range to 20 to 500°C have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

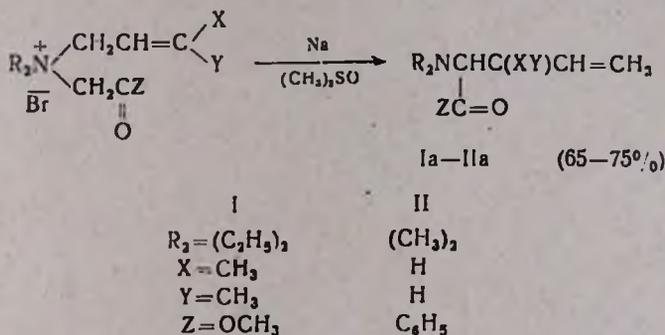
1. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Pol. Sci., A2, 1137 (1964).
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. А. Русанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 4, 726 (1965).
3. M. Hasegawa, T. Untshi, J. Pol. Sci., 2B, 237 (1964).
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Авт. свид. № 221276 (1967), Бюлл. изобр. № 21, 92 (1968).
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, Изд. «Наука», М., 1972, стр. 296.
6. G. M. Copplinger, J. Am Chem. Soc., 76, 1372 (1954).
7. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 488.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963, стр. 17.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.333+547.435+547.572

ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАТРИЯ

Нами показано, что стивенсовскую перегруппировку четвертичных аммониевых солей можно легко осуществить под действием натрия. Так, бромистые соли диэтил(3-метил-2-бутенил)карбалкоксиметил- и диметилаллилфенациламмония под действием натрия в диметилсульфоксиде (ДМСО) образуют продукты перегруппировки (Ia—IIa) с хорошими выходами.



Установлено, что перегруппировка имеет место и в других растворителях (ДМФА, ТГФ, бензол, эфир).

Чистота полученных соединений проверена методом ГЖХ. Прибор «Хром-31», колонка—апнезон 5%, твин 10% на целите, скорость газаносителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 150—180°,  $l=1,2$  м,  $d=6$  мм.

Строение Ia и IIa подтверждено данными ИК и ПМР спектров, IIa идентифицирован также сравнением с известным образцом [1] (по ГЖХ).

*Метилловый эфир 2-диэтиламино-3,3-диметил-4-пентеновой кислоты (Ia).* К предварительно нагретому (60—65°) раствору 8,5 г (0,03 моля) соли I и 15 мл ДМСО при перемешивании добавляется 0,8 г (0,036 г-ат) натрия. Через час к охлажденной реакционной смеси добавляются эфир и вода. Верхний слой отделяется, нижний дважды экстрагируется эфиром. Эфирные вытяжки промываются водой и высушиваются над сульфатом магния. После отгонки эфира перегонкой остатка получено 3,9 г

(65%) Ia, т. кип. 87—87,5°/6 мм,  $n_D^{20}$  1,4495. Найдено %: С 67,34; Н 10,93; N 6,74. Вычислено %: С 67,61; Н 10,80; N 6,57. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 915, 1635, 3090, 1150, 1200, 1730. Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д: 0,92 и 0,94 два г,  $[(CH_2CH_2)_2]N$ ; 1,00 и 1,07 два с  $[(CH_2)_2C]$ ;  $\sim 2,0-3,1$  м  $[(CH_2CH_2)_2]N$ ; 2,95 с (NCH); 3,55 с (CH<sub>2</sub>O); 4,88 м (CH<sub>2</sub>=,  $J_{gem}$  1,8 гц); 6,05 м (CH=,  $J_{cis}$  9,2 гц,  $J_{trans}$  18,1 гц).

В аналогичных условиях получен IIa с выходом 75%, т. кип. 113—116°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5287 [1].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. J. Millard, T. S. Stevens, J. Chem. Soc., 1963, 3397.

С. Т. КОЧАРЯН,  
Т. Л. РАЗИНА,  
А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VII 1979