

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA" TIMISOARA
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

TEZA DE DOCTORAT

MANIFESTARI ALE CARACTERULUI C-ELECTROFIL SI
N-NUCLEOFIL AL NUCLEULUI 1,3,5-TRIAZINIC.

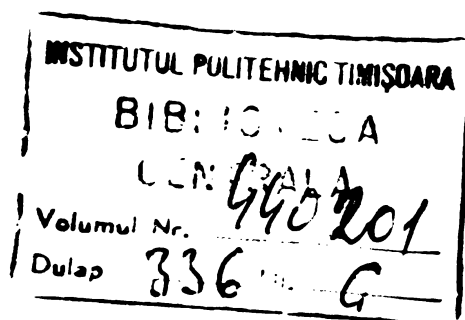
Doctorand

Ing. IORGA IOAN

Conducător științific

Prof. emer., Dr. Doc. GEORGE OSTROGOVICH
M.c. al Academiei R.S.R.

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA



- 1980 -

**Afină recunoștință
indrumatorului și magistrului meu
Prof. emer. Dr. Geo. George Ostrogovich**

C U P R I N S

1. INTRODUCERE	1
1.1. Scurtă privire de ansamblu asupra structurii și reactivității, respectiv asupra funcțiilor nucleului 1,3,5-triazinic.	1
1.2. Tematica lucrării.	17
2. DATE ALE LITERATURII LEGATE DE TEMATICA LUCRĂRII.	18
2.1. Caracterul C-electrofil al nucleului s-triazinic .18	
2.1.1. Acidifierea (activarea) grupelor alchilice, îndeosebi metilice, legate în pozițiile 2,4,6 (grupe C-metilice)	18
2.1.1.1. Schimbul izotopic H-D la nivelul grupelor C-metilice.	21
2.1.1.2. Halogenarea grupelor metilice (sau a poziției alfa a grupelor C-alchilice) prin substituție electrofilă (SE) în cataliză generală cu acizi și baze	26
2.1.1.3. Substituția nucleofilă a grupelor C-trihalogeno-metilice (scindarea haloformică)	32
2.2. Caracterul N-nucleofil al sistemului 1,3,5-triazinic	40
2.2.1. Bazicitatea (nucleofilia pentru protoni).	40
2.2.2. Alte manifestări ale caracterului N-nucleofil .44	
2.2.2.1. Obținerea de N-halogeno-derivați.	44
2.2.2.2. Alchilarea la atomi de N ai nucleului	46
2.2.2.3. Substituția atomilor de H legați de azotul nuclear prin adiții nucleofile la grupe funcționale nesaturate (homo- sau heterogene).49	
2.2.2.4. Sensibilitatea unor substituții (și adiții) nucleofile la cataliza generală prin acizi (resp. la cataliza electrofilă)	52
3. CONTRIBUTII ORIGINALE.	57
3.1. Cinetica schimbului izotopic H-D la nivelul grupelor metilice ale 2,4,6-trimetil-1,3,5-triazinei în D ₂ O și în cataliză bazică prin DO ⁻	57

3.2. Reacția haloformică (Re. hal.) în domeniul C-metil-1,3,5-triazinelor.	: 66
3.2.1. Observații preliminare de ordin terminologic și teoretic privind noțiunea generică de Re.hal. și aspectele cinetice ale acestui proces în funcție de condițiile desfășurării sale	66
3.2.2. Comportarea unor C-metil-1,3,5-triazine la teste haloformice "bazice" după Fuson-Tulloch (date semicalitative)	74
3.2.3. Sinteza 3H-2,4-dimetil-6-oxo-1,3,5-triazinei (54.) din TMT prin reacție cloroformică "bazică".	86
3.3. Cinetica halogenării 2,4,6-trimetil-1,3,5-triazinei (TMT) în cataliză bazică prin HO ⁻	93
3.3.1. Studiul iodurării.	94
3.3.2. Studiul bromurării	100
3.3.3. Studiul clorurării	105
3.3.4. Considerații concluzive asupra cineticii și mecanismului halogenării și deuterării în cataliză bazică prin HO ⁻ a TMT și acetonei.	108
3.4. Cinetica bromurării în cataliză acidă a "acetoguanaminei" (17) și "-guanamidei" (3) (2,4-diamino- și 1H,3H-2,4-dioxo-6-metil-1,3,5-triazinei)	112
3.4.1. Studiul bromurării "acetoguanaminei" (17).	112
3.4.2. Studiul bromurării "acetoguanamidei" (3)	118
3.5. Substituții nucleofile ale unor grupe C-triclor-metilice din compuși 1,3,5-triazinici (scindări cloroformice).	121
3.5.1. Cinetica și mecanismul scindării haloformice hidrolitice a unor compuși C-triclorometil-1,3,5-triazinici.	122
3.5.2. Cinetica scindării haloformice alcoolitice, catalizate de amine terțiare alifatiche.	131
3.5.2.1. Complecși de transfer de sarcină între triclorometil-1,3,5-triazine și amine terțiare alifatiche	131
3.5.2.2. Studiul scindării cloroformice alcoolitice	

a unei grupe $-CCl_3$ din 2,4,6-tris triclorometil - 1,3,5-triazină (7) cu MeOH și EtOH în cataliză prin NH_3	134
3.5.3.- Cinetica scindării cloroformice aminolitice a 2-me- til-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinei (10) . . .	139
3.5.4.- Cinetica scindării bromoformice a 2,4-diamino-6- -tribromometil-1,3,5-triazinei (56)	141
3.5.4.1.- In mediu bazic prin HO^-	142
3.5.4.2. In mediu acid $HClO_4$	145
3.5.5.- Cinetica ciclizării degradative a 1,5-bis-triclor- acetil-biuretelui la acid cianuric prin scindări haloformice alcalice.	148
3.5.5.1. Comportarea 1,5-bis-tricloracetil-biuretelui față de alcalii apoși.	148
3.5.5.2. Studiul cinetic pe cale spectrofotometrică în UV al ciclizării bis-tricloracetil-biuretelui la acid cianuric.	155
3.5.6.- Considerații concluzive privind cinetica scindărilor haloformice studiate.	160
3.6.- Contribuții de interes științific și/sau preparativ pri- vind obținerea unor compuși C-metil- și -halometil- 1,3,5-triazinici.	165
3.6.1.- Elucidarea mecanismului formării "acetoguanamidei" 1H,3H-2,4-dioxo-6-metil-1,3,5-triazinei (3), la în- călzirea 1,5-diacetil-biuretelui cu clorură de acetyl, prin studiul degradării biuretelui sub acțiunea anhi- dricei acetice fierbinți.	165
3.6.2.- Contribuții de ordin preparativ la obținerea unor triclorometil- și monoclorometil-1,3,5-triazine. . .	176
3.6.2.1. Obținerea 2,4,6-tris(triclorometil)- și a 2-metil- 4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinei	176

3.6.2.1a.-	Observații privind sinteza tricloracetoneitrilului din acid tricloracetic.	177
3.6.2.1.b.-	Observații privind sinteza tricloracetoneitrilului prin clorurarea acetoneitrilului	179
	Concluzii asupra clorurării acetoneitrilului în fază lichidă.	186
3.6.2.2.-	Sinteza 1H,3H-2(clorometil)-4,6-dioxo-1,3,5-triazinei ("Cloracetoguanamidei") prin ciclizarea 1-cloracetil-biuretului sub acțiunea alcaliilor apoși. .	187
4.-	<u>Proces tehnologic de laborator pentru obținerea izocianuratului de tris(3,5-di-terț-butil-4-hidroxi-benzil).</u> .	199
4.1.-	Sinteza 2,6-di-terț-butil-fenolului.	203
4.2.-	Condensarea acidului cianuric cu 2,6-di-terț-butil-fenol și cu formaldehidă.	208
4.3.-	Alți antioxidanți pe bază de 2,6-di-terț-butil-fenol. .	211
5.-	<u>PARTEA EXPERIMENTALĂ</u>	212
5.1.-	<u>Sintezele compușilor luați în studiu</u>	212
5.1.1.-	Sinteza 2,4,6-trimetil-1,3,5-triazinei	212
5.1.2.-	Sinteza 2-metil-4,6-difenil-1,3,5-triazinei.	213
5.1.3.-	2-Metil-4,6-diclor-1,3,5-triazina.	214
5.1.4.-	2-Metil-4,6-dimetoxi-1,3,5-triazina.	215
5.1.5.-	Sinteza 1H,3H-2,4-dioxo-6-metil-1,3,5-triazinei. . .	216
5.1.6.-	Sinteza 2-metil-4,6-diamino-1,3,5-triazinei	216
5.1.7.-	Obținerea sării monopotasice a 1H,3H-2,4-dioxo-6-clorometil-1,3,5-triazinei.	217
5.1.8.-	2-Metil-4,6-bis-triclorometil-1,3,5-triazina.	218
5.1.9.-	2,4,6-Tris-triclorometil-1,3,5-triazina.	218
5.1.10.-	2-Fenil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina	219
5.1.11.-	2-terț-Butil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina. .	219
5.1.12.-	2-Tribromometil-4,6-diamino-1,3,5-triazina.	219

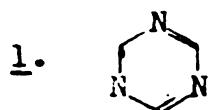
5.1.13.-	2,4-Dimetil-6-oxi-1,3,5-triazina prin reacție cloroformică bazică	219
5.2.-	<u>Clorurarea acetonitrilului în fază lichidă.</u>	220
5.3.-	<u>Metode analitice.</u>	222
5.3.1.-	Adaptarea testelor haloformice "bazice" (după Fusca-Tullok) la C-metil-s-triazine.	222
5.3.1.1.-	Testul iodoformic.	222
5.3.1.2.-	Testul bromoformic.	222
5.3.1.3.-	Testul cloroformic.	223
5.3.2.-	Identificarea și dozarea produselor rezultate la degradarea biuretului sub acțiunea anhidridei acetice fierbinți	224
5.3.3.-	Identificarea și dozarea produselor rezultate la ciclizarea cloracetil-biuretului.	227
5.3.4.	Identificarea și dozarea produselor rezultate la acțiunea KOH asupra bis-(tricloraacetil)-biuretului.	228
5.4.-	<u>Descrierea unor determinări cinetice</u>	229
5.4.1.-	Testarea spectrofotometrică în UV a instabilității 2,4,6-trimetil-1,3,5-triazinei în mediu apos acid.	229
5.4.2.-	Studiul cinetic al schimbului izotopic H/D la nivelul grupelor CH ₃ din TMT prin tehnica RMP.	230
6.-	REZUMAT AL CONTRIBUTIILOR ORIGINALE.	232
7.-	BIBLIOGRAFIE	242

1. I N T R O D U C E R E

1.1.- Scurtă privire de ansamblu asupra structurii și reactivității, respectiv asupra funcțiunilor nucleului

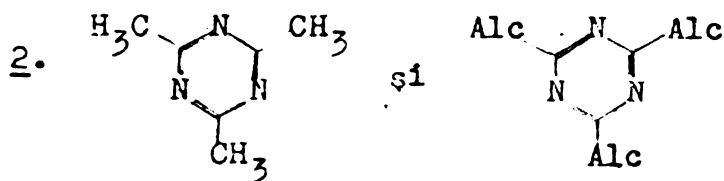
1,3,5-triazinic.

a/. In contrast izbitor cu faptul că nenumărate combinații conținând nucleul 1,3,5-triazinic substituit cu felurite grupe funcționale hetero- și homo- gene au fost obținute de-a lungul timpului prin sinteză sau prin transformări ale unor produse naturale, începând încă de pe la sfârșitul veacului XVIII (acidul cianuric = 1H,3H,5H-2,4,6-trioxo-1,3,5-triazina)¹ - încât clasa 1,3,5-triazinelor constituie unul din puținele tipuri de heterociclii care au devenit cunoscute și a căror constituție a putut fi elucidată încă din primele timpuri ale chimiei organice, respectiv ale teoriei structurii chimice -, compușii triazinici simetrici cei mai simpli, în cap cu însăși reprezentantul fundamental, 1,3,5-triazina (1.) și cu homologii săi (printre care cei 2,4,6-trisubstituiți cu alchili identici, cum este în primul rând trimetil-triazina (2.)), prezentau un interes deosebit datorită unei analogii mai depline cu primul termen al seriei prin păstrarea aceleiași simetrii ternare) au ajuns doar foarte târziu să poată fi sintetizați, respectiv caracterizați ca atari, și anume de abea pe la începutul deceniului al șaselea al secolului nostru².



Trimer

al acidului cianhidric $H-C\equiv N$

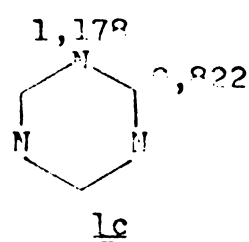
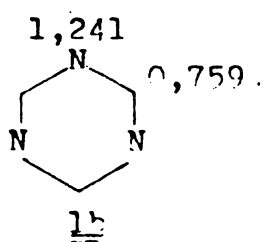
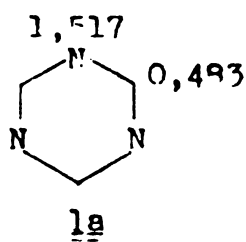


Trimeri

ai acetonitrilului și ai homologilor superiori

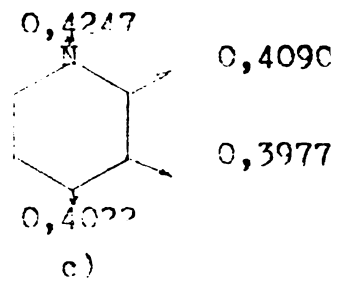
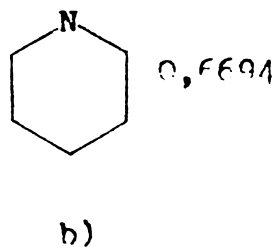
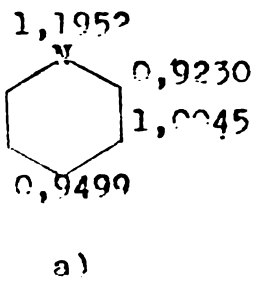
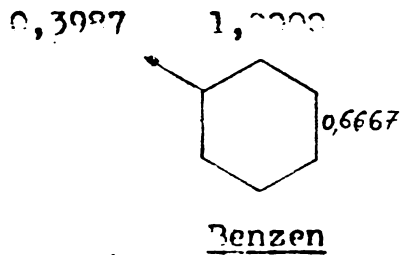
b/. Incă mai înainte de aceasta, însă, studiile cuantochimice au permis să se întrevadă explicația aparentei ciudățenii, cu alte cuvinte a eșecului numeroaselor tentative făcute de-a lungul a peste 50 de ani de chimiști celebri spre a obține îndeosebi 1,3,5-triazina ³⁻¹¹ - eșec real sau, uneori, ca în cazul lui Nef și lui Willstätter, doar presupus - pînă cînd Chr.Grundmann și colab. au reușit s-o izoleze și s-o caracterizeze corect ca atare ¹².

Este vorba în special despre primale calcule cuantochimice efectuate după metoda HMO succesiv de L.Pauling și J.Sturdivant ¹³, A.Pullmann ¹⁴ și L.Paoloni ¹⁵ și după metoda VB de A.Maccol ¹⁶ și F.Halverson și F.Hirt ¹⁷. Deși inițial discrepanțele dintre diverșii autori au fost uneori destul de mari, după valorile adoptate de fiecare pentru parametrii de calcul, aceste lucrări, - îndeosebi cele referitoare la metoda MO - au arătat în mod concordant că în 1,3,5-triazină (I) sistemul de 6 electroni pi prezintă o concentrare accentuată în jurul celor trei atomi de N, simetric dispuși în alternanță cu atomii de C, astfel încît densitatea electronică este mai puternic diferențiată (redușă la C și mărită la N) iar ordinul de legătură pi este deasemenea mai redus decît în oricare alt sistem heteroarenic azotat hexatomic. De exemplu, diagramele moleculare scrise de A.Pullmann ¹⁴, L.Paoloni ¹⁵ și D.W.Davies ¹⁸ prezentau următoarele valori numerice:

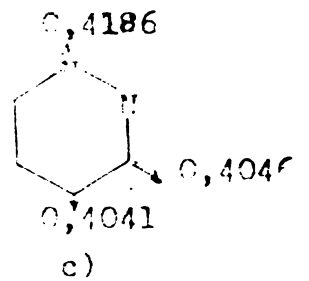
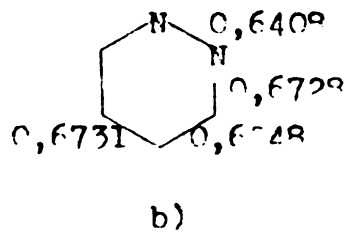
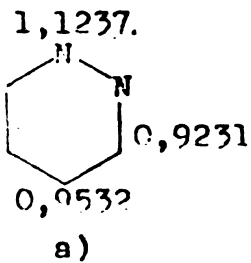


Ulterior au mai apărut numeroase lucrări cuantochimice efectuate nu doar prin varianta Hückel ¹⁹ ci îndeosebi prin diversele variante mai evolute ^{19,20}. Pentru comparație cu precedentele și

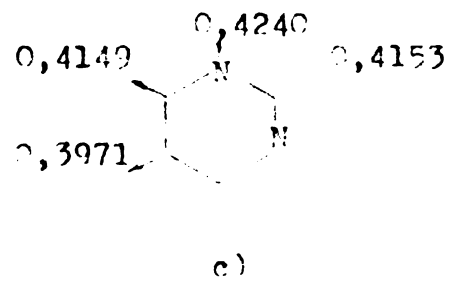
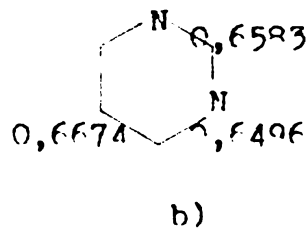
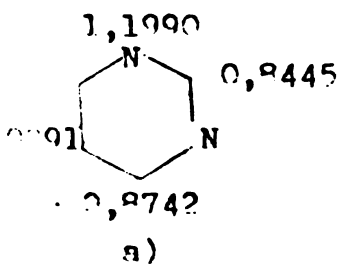
totodată cu diagrama benzenului și ale celorlalte heteroarene azotate hexaatomice, fie amintite aci datele obținute mult mai recent de W.H.Greenwood ²¹, tot după varianta Hückel:



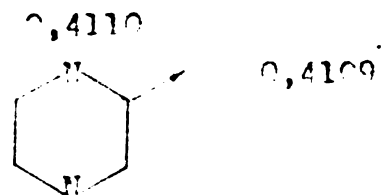
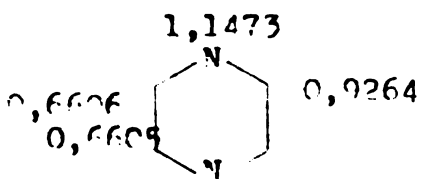
Piridină



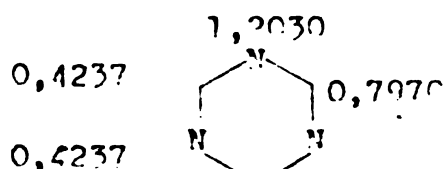
Piridazină



Pirimidină



Pirazină



1,3,5-Triazină

Puternica polarizare a electronilor pi în 1,3,5-triazină indică o sensibilitate sporită la nivelul atomilor de C față de atacuri nucleofile iar la nivelul atomilor de N față de atacuri electrophile (cu alte cuvinte un caracter puternic C-electrofil și N-nucleofil, în acord cu toate faptele deja stabilite pînă atunci, mai mult sau mai puțin clar, în chimia 1,3,5-triazinelor). Această caracteristică împreună cu reducerea ordinului de legătură și sporirea indicelui de "valență liberă", condiționează o labilizare a caracterului aromatic: depolimerizare la HCN în prezența catalizatorilor electrophili (AlCl_3)^{7,8,12}, aditii de diverși reactanți¹² urmate cel mai adesea de degradare (între altele hidroliza foarte rapidă a unei soluții 10% în apă distilată și cea practic instantanee în cataliză acidă, cu formare de acid formic și sare de amoniu, sau în prezența alcaliilor ducînd la anion formic și NH_3 ¹², astfel încît condițiile experimentale pentru a putea izola 1,3,5-triazina și homologii săi din sistemul reactiv în care iau naștere sînt sensibil limitate (ceva mai puțin în cazul homologilor trialchilici). De altfel toți acești compuși sînt foarte stabili din p.d.v.termic²³.

C-electrofilia foarte accentuată lasă să se prevadă printre altele, în mod general, că derivații triazinici substituiți cu grupe ce posedă electroni neparticipanți la atomul central legat de carbon (grupe capabile de efecte +M ca -OH, -OR, -NH₂, -NHR, -NR₂ etc. și chiar Hlg, deasemenea cu grupe arilice ce pot exercita deasemenea un efect +M sau cu grupe alchilice 'donoare de electroni prin efect +I', vor fi mai stabili decît compusul de bază, fapt confirmat de realitate. De altfel și calculul cuantochimic arată același lucru: pentru cele 3 amino-triazine (mono-, di- și tri-, comparativ cu 1, L.Paoloni¹⁵ a obținut rezultatele din tabelul I.1:

Tab.1.1.- Parametrii energetici și de distribuție electronică pentru amino-triazine.

Compusul	Energia de conjugare	q_C		P_{NC} (ciclu)	
		(+)	(++)	(+)	(++)
1,3,5-triazină	1,96	0,759	-	0,649	-
2-amino-	3,04	0,784	1,254	0,600- -0,433	0,622
2,4-diamino- (formoguanamina)	4,13	0,786	1,067	0,608	0,505- -0,510
2,4,6-triamino- (melamina)	5,20	-	0,943- -1,0003	-	0,519- -0,546

(+) - atom de carbon fără substituent

(++) - atom de carbon legat de gruparea NH_2

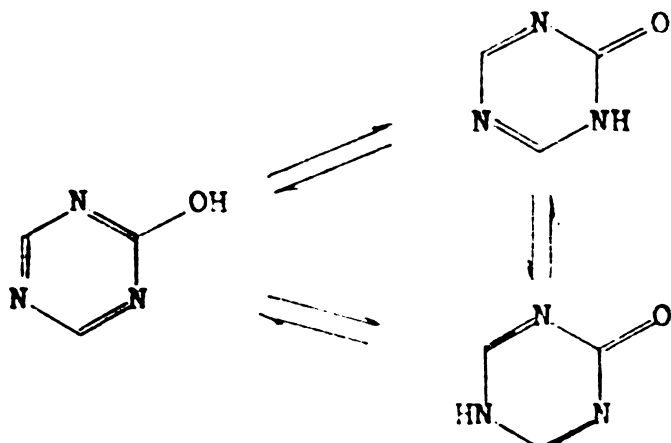
Faptul că stabilitatea moleculei crește cu numărul grupărilor amino este indicat de creșterea energiei de conjugare și micșorarea sarcinii pozitive a atomului de C, datorită migrării parțiale spre nucleu a electronilor neparticipanți de la azotul din grupa NH_2 .

Cît despre efectul stabilizator al grupelor alchilice, el devine net sevizabil mai ales în cazul trialchil-triazinelor, bunăoară prin faptul că 2^{24,25} (care este încă solubilă în apă) nu mai suferă hidroliză în prezența ionilor HO^- , și doar foarte încet în mediu apos neutru, dar sensibil mai repede în cataliză acidă, ceea ce se explică prin aceea că în prezența acizilor minerali atacul nucleofil al moleculelor de H_2O la nivelul atomilor de C este precedat și puternic favorizat de protonare, care, introducînd o sarcină pozitivă la unul din atomii de N, mărește foarte mult polarizarea legăturii N-C (pentru precizuni v. partea originală). De altfel G. Ostrogovich și T. Cironescu²⁶ au pus în evidență rolul similar de catalizator electrolit jucat de ionul Mg^{2+} în adicția nucleofilă a carbanionilor R^- sub acțiunea organomagnezienilor $R'MgX$ asupra nucleului 2,4,6-trimetil-triazinei 2, (adicție ce se produce destul de rapid la simpla tratare cu soluție eterică de $R'MgX$).

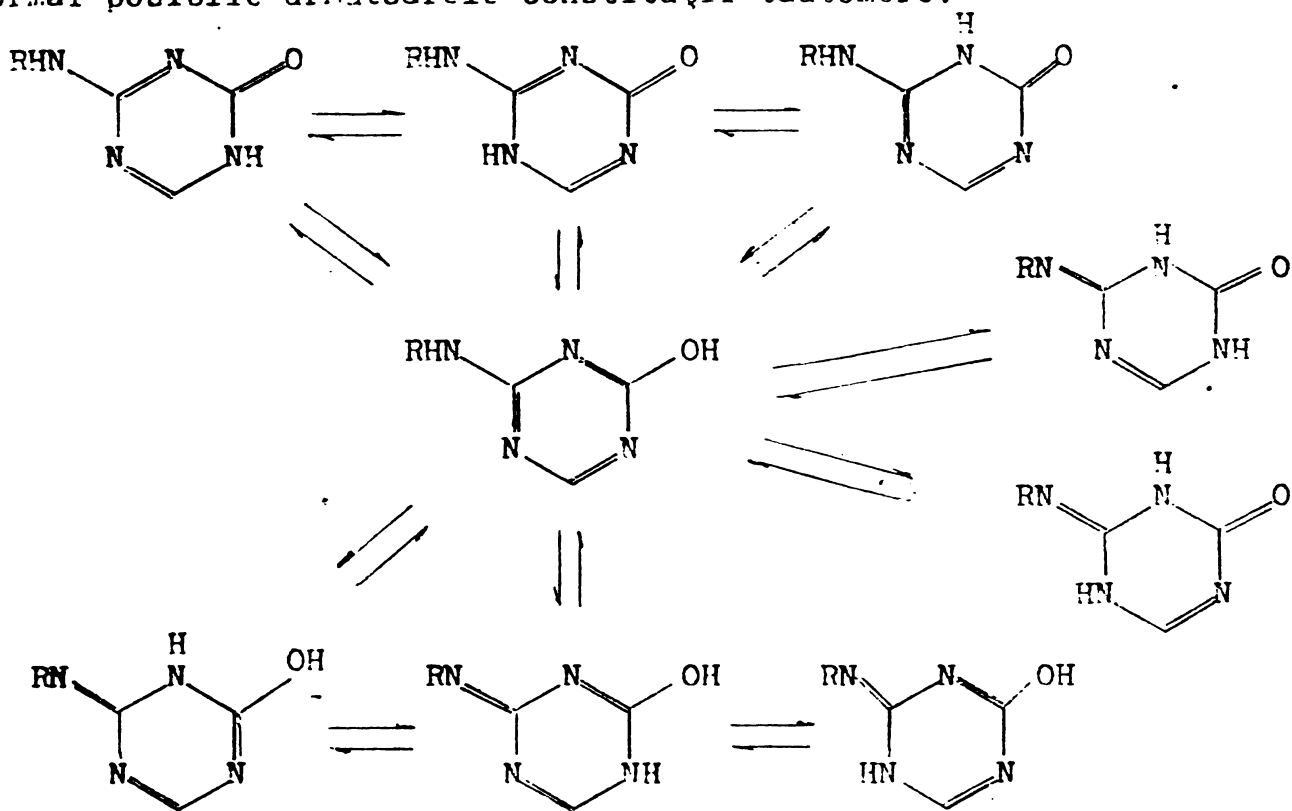
c/. In sfirșit nu poate fi trecută cu vederea aci (deși n-a format obiectul unor cercetări anume în prezenta lucrare) o consecință importantă a jocului simultan al ambelor caractere, C-electrofil și N-nucleofil, și anume o trăsătură comună tuturor sistemelor heteroarenice azotate, trăsătură care are cele mai numeroase și variate posibilități formale de manifestare tocmai în domeniul compuşilor 1,3,5-triazinici, datorită, în general, multipelilor constituții ce le pot fi atribuite, diferind între ele prin locul unuia pînă la trei atomi de H, fie la nivelul unor substituenți, fie în una sau alta din pozițiile 1,3,5, precum și prin dispoziția a tot atîtea duble legături.

Este vorba deci despre tautomeria formal posibilă în cazul oricărui compus triazinic substituit cu una, două sau trei grupe funcționale heterogene purtătoare de H, al căror atom central este O sau N, așadar cu grupe OH, NH₂ sau NHR.

Cele mai numeroase posibilități formale ale acestei tautomerii se ivesc cînd substituenții susarătați sînt de două feluri. Dar și cînd n-avem decît un singur substituent, spre ex. OH, constituțiile tautomere formal posibile sînt trei în loc de două:

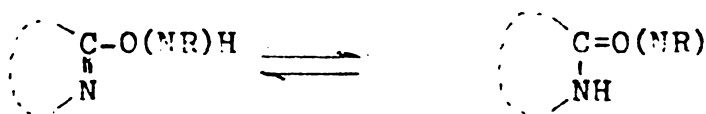


Cînd avem doi substituenți diferiți (bunăoară OH și NH₂) sînt formal posibile următoarele constituții tautomere:



iar cu trei substituenți corespunzător încă mai multe.

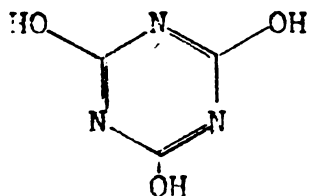
Reduse la elementele de structură minimal indispensabile, aceste fenomene de prototropie pot fi reprezentate în general prin schemele:



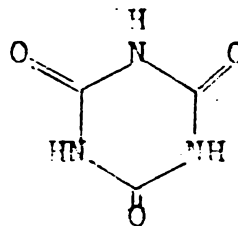
și, după caz, devin tautomerie iminol-aminocarbonilică (sau amidică), respectiv lactim-lactamică și tautomerie amidin-izoamidinică, etc, care în cazul compușilor triazinici pot fi numite mai simplu tautomerie "hidroxi-oxo"; respectiv "amino-iminică" (hidroxiamino-hidroximinică, etc.).

În perioada clasică a chimiei organice și chiar în epoca mai recentă pînă prin anii '50, s-au atribuit compușilor din aceste clase în mod arbitrar cînd una cînd alta din formulările de mai sus după criterii variabile de la un autor la cellalt. Astfel acidul cianuric a fost considerat de preferință ca posedînd constituția lactimică de

2,4,6-trihidroxi-1,3,5-triazină, numită formă "normală", pe cînd constituției lactamice sau tricarbimidice, adică 2,4,6-trioxo-hexahidro-1,3,5-triazinice, i s-a rezervat denumirea de formă "izo".



Acid cianuric



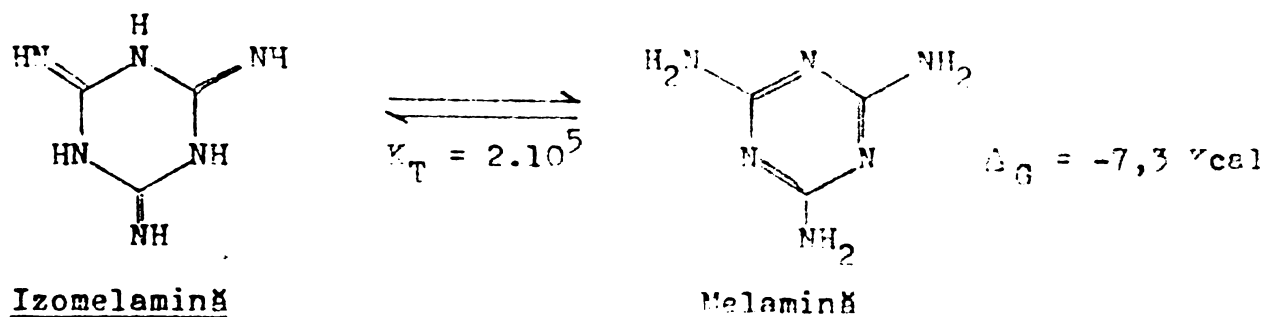
Acid "izocianuric"

De cînd s-a recunoscut, însă, că echilibrele prototropice sînt necesarmente legate de cele protolitice (constanta echilibrului dintre doi tautomeri $A \rightleftharpoons B$ fiind inversa raportului dintre constantele de aciditate ale celor două forme $K_T = \frac{B}{A} = \frac{K_{aA}}{K_{aB}}$ 27), în acelaș timp cu dezvoltarea și aplicarea tot mai largă a metodelor fizice de determinare a structurilor moleculare (spectrometria de UV, dar mai ales cea de IR și Raman și îndeosebi de RMN), problema echilibrelor tautomere și cea a constituției pe care astfel de substanțe, susceptibile de prototropie, o asumă pe de o parte ca atare, în faza cristalină, pe de alta în topituri sau în soluții, a devenit accesibilă unei lămuriri complete și a putut fi efectiv rezolvată în tot mai multe cazuri, stabilindu-se totodată și unele regularități generale.

Așa, bunăoară, s-a constatat pe diverse căi ²⁸ că la amidale aciclice, ca și la cele ciclice, formele iminolice, respectiv lactimice sînt practic inexistente nu doar în fază cristalină și chiar și în soluție, în care concentrația acestor forme rămîne în general inezicabil. Astfel acidul cianuric ^{28,29,30} asumă în orice împrejurare numai forma zisă "izo" și constituții carbonilice analoge se arată a fi singurele care trebuie luate în considerare și la orice compus triazinic care poartă formal una sau două grupe OH.

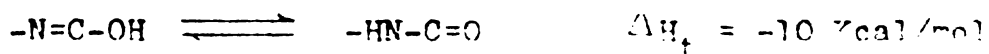
Dimpotrivă melamina (și orice amino-triazină) asumă în faza

cristalină și în soluții forma aminică^{31,32}. Constanta echilibrului tautomer între forma iminică (denumită în acest caz "izomelamină") și cea aminică, are valoarea $2 \cdot 10^5$, ceea ce echivalează cu a spune că în soluție sînt prezente cinci molecule de izomelamină la un milion de molecule de melamină:



Dealtfel considerațiile teoretice duc la aceleași concluzii.

Valuînd echilibrele tautomere de mai sus pe baza energiilor de legătură, rezultă că forma lactamică este mai săracă în energie decît cea lactimică cu 10 kcal/mol:



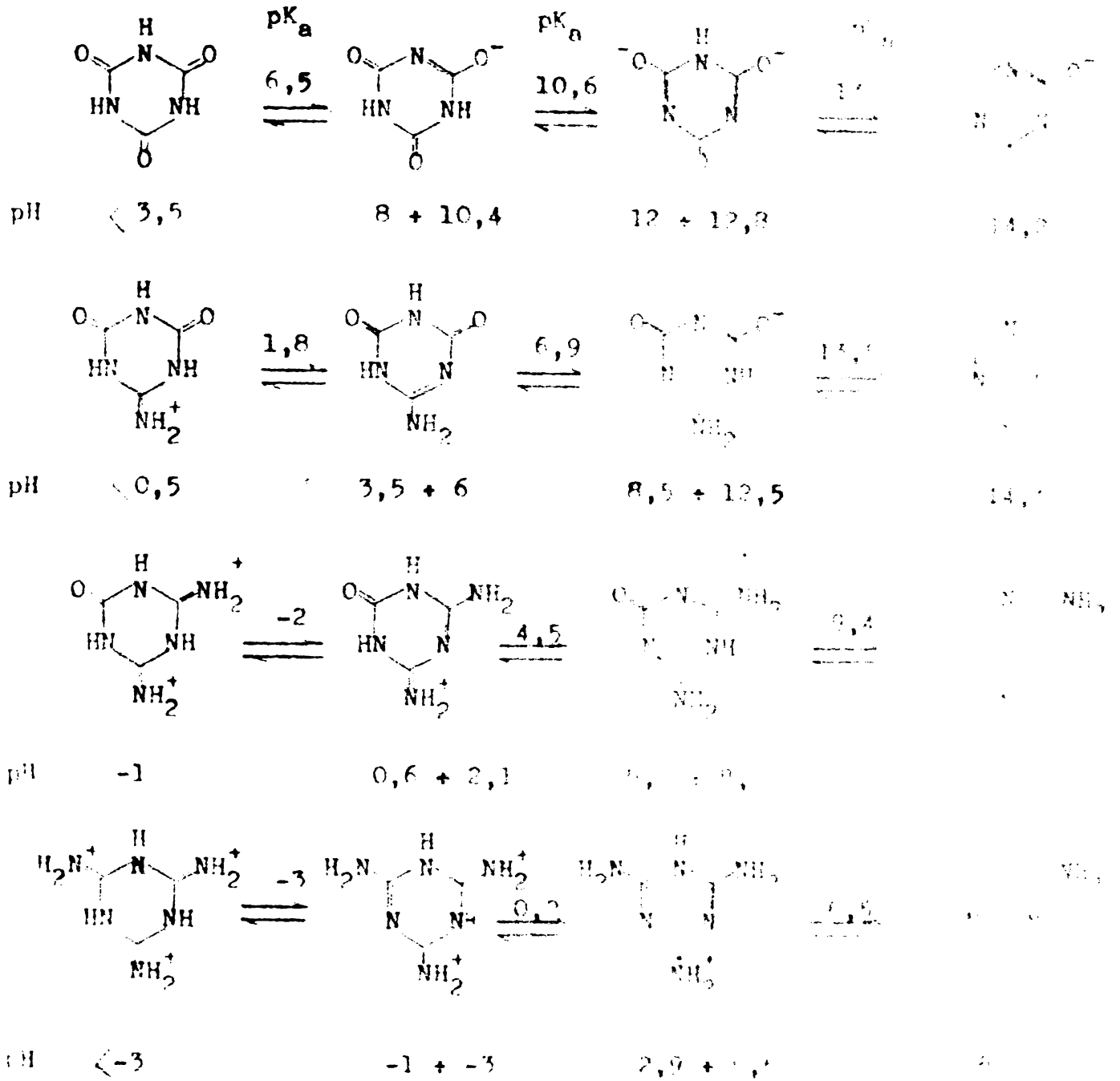
pe cînd între tautomerii amidinici și izoamidinici nu există practic nici o diferență energetică:



Urmează că în melamină energia liberă a transformării izomelaminii în melamină, de -7,3 kcal/mol, este chiar energia conjugării aromatice care stabilizează forma triaminică, pe cînd în acidul cianuric pierderea de energie, în valoare de 3×10 kcal/mol, realizată la trecerea formei "normale" (trilactimice) în forma "izo" (trilactamică), este cu mult superioară acestei valori, astfel că diferența de $-10 + 7,3 = -22,7$ kcal/mol stabilizează molecula în această ultimă formă. Cu alte cuvinte acidul izocianuric est mult mai puțin acid decît cel "normal" iar izomelamina mult mai bazică decît melamina, motiv pentru care în soluții cele două substanțe subsistă practic exclusiv în forma lactamică (tri-oxo-1H,3H,5H-1,3,5-triazinică), respectiv în cea triaminică (2,4,6-triamino-1,3,5-triazinică).

În treacăt putem semnala că la triazinele sulfurate (S în loc de O) totul pare să pledeze pentru existența lor, de data aceasta, numai în forma tiolică, cu grupe -SH. Desigur, oricât ar părea de ciudat la prima vedere, formele tiolice (deși cu certitudine mai acide decât cele "olice") trebuie să fie în realitate mult mai puțin acide decât cele tionice. În cazul sulfurii intervine fără îndoială împrejurarea că la acest element pot intra în joc și orbitalii d , el angajându-se în duble legături C=S, și (p-d) numai în cazuri excepționale (tiofenone; tioaldehidele și dialchil-tiocetonele subsistă precum se știe, doar ca trimeri, cu sulfurii angajat exclusiv în legături simple).

Bineînțeles, constatările de mai sus sînt valabile în soluție, exclusiv pentru moleculele neutre, care subsistă de regulă în domenii de pH în jurul neutralității. De îndată ce moleculele trec în anioni prin deprotonare (acidul cianuric și toate oxo-triazinele) sau în cationi prin protonare (melamina, toate amino-triazinele și mulțimea de triazine amfotere), în soluție apar și pot subsista chiar exclusiv alte specii moleculare diferite de cele originare și în ele conjugarea suferă deplasări în spre structuri de asemenea diferite de ale acestora. Un exemplu care ilustrează în mod foarte sugestiv acest aspect ^{33a} este cel al acidului cianuric și al așa ziselor "baze cianurice", amelida ³⁴, amelina ³⁴ și melamina. Fig. 1.2 cuprinde formele, constantele de aciditate pK_a și domeniul de pH în care predomină fiecare din speciile ionizate într-una din cele trei trepte posibile:

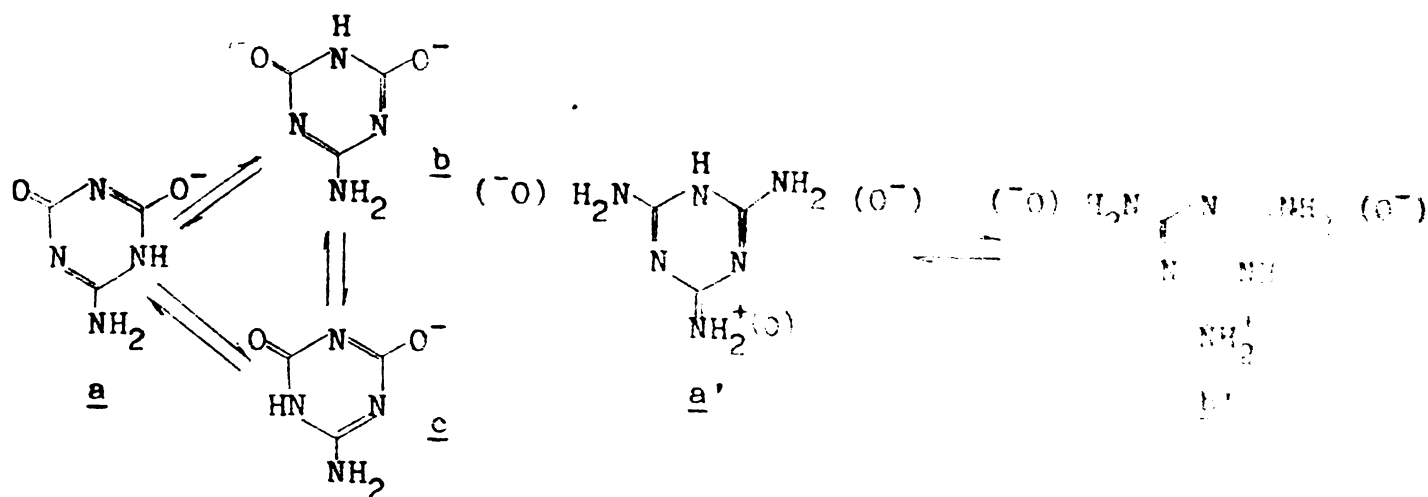


Tip de
 structură
 conjugativă A
 cu pondere
 majoră

Fig. 1.7

In cazul structurilor C, mononucleul are:

Am trei forme iar celelalte specii în teste:

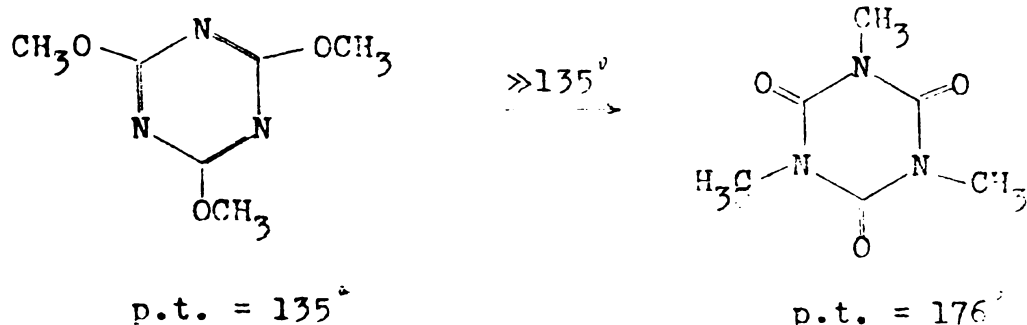


Formele a și a' sînt fără îndoială predominante față de celelalte din motive de simetrie mai înaltă (observație inedită a celui prof.G.Ostrogovich).

Precum s-a arătat mai sus, la oxo-amino-1,3,5-triazina, mai sînt probabile și forme care diferă între ele doar prin locul unui atom de H în una din cele trei poziții 1,3 sau 5 și repartiția în moleculă a două duble legături. În astfel de cazuri este foarte probabil în soluție avem echilibre între toate aceste trei forme, cu oarecare predominanță a celei mai stabile. Pentru a determina care din acestea este aceasta și deci, în baza criteriului stabilității, care este cea mai stabilă de compusul dat în faza cristalină, s-a recurs cu succes la calculul mecanic-cuantice ³⁵. Diferențele energetice sînt în general mici. Astfel în unele cazuri, datorită legăturilor de hidrogen care influențează energia de rețea, se poate realiza și în cristali anumită stabilizare, adică o energie de rețea ceva mai joasă, prin asocierea a două constituții tautomere ³⁶.

d/. Ca la orice tautomerie, înlocuirea hidrogenului prin grupă pic cu un rest de hidrocarbură fixează formele tautomere în tautomerii metameri distincți și izolabili care se și cunosc în marea majoritate a cazurilor.

Cel dintîi obținut a fost cianuratul trimetilic sau 2,4,6-trimetoxi-1,3,5-triazina și tot atunci s-a observat că, încălzit la temperatura superioară punctului de topire, el se metamerizează în 1,3,5-trimetil-2,4,6-trioxo-hexahidro-1,3,5-triazină ³⁷:



Fenomenul este general: orice ester lactimic se metamerizează prin încălzire la derivatul corespunzător al formei lactamice. L. Paoloni și colaboratori ³⁸ au studiat din p.d.v. cinetic izomerizarea esterilor cianurici la "esteri izocianurici" în topitură, determinînd o energie de activare de 27 Kcal/mol.

e/. În ce privește aspectele fine ale structurii nucleului 1,3,5-triazinic din 1 și din derivații trisubstituiți cu grupe identice (2, trietil-, trifenil-, triclor- și triamino-) în starea fundamentală și în cea excitată, chestiunea poate fi socotită actualment interrel elucidată grație spectrelor IR, Raman și u.v. ^{39b}.

Ciclul triazinic se manifestă în domeniul IR prin patru benzi caracteristice, tabelul 1.3.

TABELUL 1.3.

Frecvențe caracteristice ciclului s-triazinic

Compusul	Referințe	Vibrații caracteristice (cm ⁻¹)			
		de alungire		de deformare	
1,3,5-Triazina (<u>1</u>)	39 - 43	1556	1410	735	675
Trifenil-1,3,5-triazina	48	1522	1367	744	644
Triclor-1,3,5-triazina	49	1505	1269	667	540
Triamino-1,3,5-triazina	50	1540	1440	614	501

Precum se vede, cele patru substanțe au spectre foarte asemănătoare, deci structură similară.

Spectrul IR al triazinei 1 ^{12a}, 39-43 și cel Raman ³⁰, 44-47 sînt alcătuite din puține benzi, respectiv linii, ceea ce indică o simetrie moleculară înaltă. Admițînd simetria D_{3h} pot fi bine corelate benzile cu vibrațiile moleculei. Prima analiză minuțioasă a spectrului de vibrație se datorează lui Lancaster și colab. ^{40b} care au făcut atribuirile din tabelul 1.4:

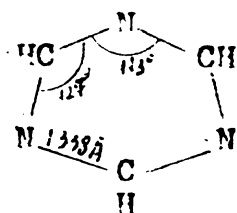
Tabelul 1.4.
Frecvențe în infraroșu ale moleculei de 1,3,5-triazină (1).

Tipul de vibrație	Specia	λ (cm ⁻¹)	Tipul de vibrație	Specia	ν (cm ⁻¹)
ν CH	E ₁	3056	"Respirație" (Breathing)	A ₁ '	1132
	A ₁ '	3042		A ₁ '	692
ν ciclu	A ₂ '	1617	ν CH	E''	1031
	E'	1556		A ₂ ''	625
	E'	1410	β ciclu	E'	625
β CH	A ₂ '	1251	β ciclu	A ₂ ''	737
	E'	1174		E''	340

(ν , β , f , sînt notații pentru vibrațiile de alungire, încovoiere în plan și încovoiere în afara planului).

Califano și Crowford ⁵¹ calculează unele frecvențe de vibrație și constante de forță, comparîndu-le cu cele ale benzenului. Calculele confirmă atribuirile făcute de Lancaster.

Spectrul Raman de înaltă rezoluție al substanței în stare de vapori ⁴⁵ a permis analiza mișcărilor de rotație (pentru molecula o-bisnuită și cea deuterată). S-au găsit următorii parametri structurali ai stării fundamentale: $B_0 = 0,2146$ cm⁻¹, $r_{CN} = 1,340$ Å, $\angle CN = 127^\circ$, $\angle CNC = 113^\circ$. Molecula are deci următoarea structură:



Spectrul UV prezintă în domeniul 200 + 300 nm două benzi ca și cel al altor azine (tabelul 1.5). Studiind spectrul substanței în

TABELUL 1.5.

Spectre de absorbție în UV ale unor heteroazine azotate

Compusul	Solvent	Banda $n \rightarrow \pi^*$		Banda $\pi \rightarrow \pi^*$		Ref.
		λ_{\max} , nm	ϵ	λ_{\max} , nm	ϵ	
Piridina	C_6H_{12}	270	450	251	2000	52, cap
Pirimidina	"	298	326	243	2050	"
1,3,5-Triazină	"	272	881	222	146	53
2,4,6-Trimetil- -1,3,5-triazină	"	264	701	228	209	53

stare de vapori și în diverși solvenți, Hirt și colab. ⁵³ au făcut atribuirea benzilor (singlet), utilizând criteriile de selecție a tranzițiilor după Vasha ⁵⁴. După alți autori aceste atribuiri nu sînt considerate ca sigure. Mason ⁵⁵ analizează tranzițiile $n \rightarrow \pi^*$ în azine monociclice. Datele experimentale sînt comparate cu cele calculate (frecvența benzii, tăria oscilatorului, deplasări de frecvență, etc.).

Pentru substanța în stare de vapori și în soluție, banda $n \rightarrow \pi^*$ prezintă o structură fină de vibrație. Goodman ⁵⁶ și Brinen ⁵⁷ s-au preocupat de interpretarea acestei structuri și au corelat-o cu datele IR și Raman. Ei au ajuns la următoarele concluzii: banda cuprinde mai multe tranziții electronice: tranziția electronică cu energia cea mai coborîtă este o tranziție admisă avînd o bandă de vibrație ν_{10} ; cea mai proeminentă vibrație din structura fină este una de deformare simetrică a unghiurilor ciclului (ν_{10}); mai puțin proeminentă este ν_{11} ;

altă vibrație outernică este una în afara planului ($\nu_{16a,b}$). În figura 1.6. sînt prezentate aceste vibrații și sînt date valorile lor în starea electronică fundamentală a moleculei.

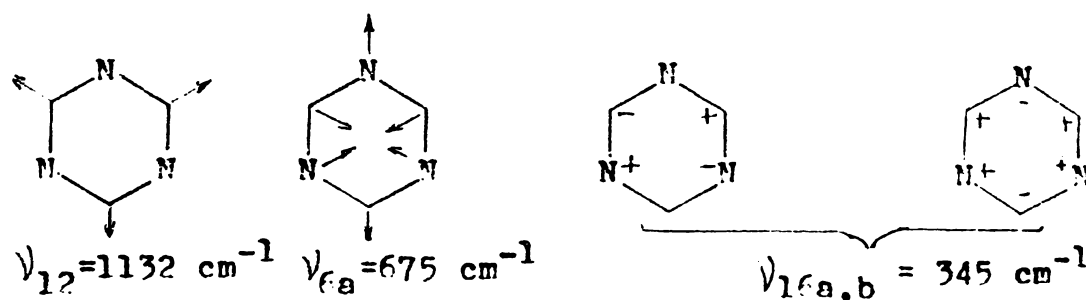


Fig.1.6.- Vibrațiile moleculei de 1,3,5-triazină care determină structura fină a benzii $n \rightarrow \pi^*$

Prezența acestor vibrații conduce la concluzia că în starea excitată molecula are altă geometrie și este neplană. Modificarea distanțelor interatomice și a unghiului CNC în starea excitată singlet este semnalată mai recent de cercetători japonezi ⁵⁸.

Peste structura fină a spectrului se suprapun benzi difuze, atribuite efectului Jahn-Teller de scindare a stării excitate ^{56,57b,59}.

În regiunea UV îndepărtat (~ 180 nm) apare o absorbție caracterizată prin benzi foarte înguste și intense ^{57b}. Benzile aparțin unor serii Rydberg care se obțin utilizând câteva frecvențe de modulare. Acestea din urmă sînt modificate față de starea fundamentală indicînd astfel că în starea excitată molecula are altă geometrie, în acord cu observațiile anterioare.

Pe lângă tranzițiile $n \rightarrow \pi^*$ singlet, în spectrul 1,3,5-triazinei s-au identificat și tranziții triplet situate la 3455 \AA ^{56,60}. A fost obținut și spectrul de fosforescență, datorat tot tranziției $n \rightarrow \pi^*$ triplet ⁶¹.

Datele referitoare la cele două stări electronice (singlet și triplet) au fost, mai recent, completate prin studiul spectral al cristalelor, studiul efectelor Stark și Zeeman și măsurători magnetice ^{62a,61}.

Hochstrasser și col. ^{62b} au analizat și natura momentului tranzițor în tranziția singlet. Iar în 1972 s-au întreprins și studii de

spectroscopie fotoelectronică ⁶⁴, obținându-se informații referitoare la ordinea orbitalelor, geometria moleculei și natura electronilor implicați în ionizare.

1.2. Tematica lucrării.

În prezenta lucrare a fost abordat mai întâi studiul unei manifestări particulare a caracterului C-electrofil, anume al acidifierii ("activării") grupelor alchilice, îndeosebi metilice legate în pozițiile 2,4,6, grupe pe care le numim C-alchilice, respectiv -metilice

Această acidificare a fost cercetată în diverse moduri:

1) determinându-se cinetica schimbului izotopic H - D la nivelul grupelor metilice ale 2,4,6-trimetil-1,3,5-triazinei (2."TAT"), în H₂O și în cataliză bazică prin DC⁻; 2/ printr-un studiu al reacției haloformice ("Re.hal.") a unor C-metil-triazine, reacție descoperită în 1959 de G.Cetogovich și T.Simonescu la T.T. Studiul a avut pe de o parte un caracter semicalitativ implicând comportarea la testul haloformic a mai multor C-metil triazine diferite (inclusiv C-mono-halometil-triazină), iar pe de altă parte unul cantitativ, privind mai întâi 2a/ cinetica halogenării exhaustive la nivelul grupelor metilice ale trimetil-triazinei în cataliză bazică și în al doilea rând, în măsură mai largă, 2b/ cinetica scindării haloformice a unor grupe C-trihalometilice, cu ajutorul diferitor agenți nucleofili. Astfel, dintre cele două procese principală este stințea pe care o cuprinde într-un singur act operativ, am dat firește și multe date scindării haloformice finale.

În plus lucrarea mai cuprinde și unele contribuții personale la elaborarea unui proces tehnologic de laborator pentru obținerea antioxidantului cu performanțe superioare izocianuratul de triis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzil) ("Goodrite 3114"), conținând în sine și vind în parte o manifestare a caracterului C-nucleofil, (p. 10-11)

440 201
386 G

Mannich a acidului cianuric). Astfel se justifică și titlul lucrării.

Firește, diversele aspecte n-au fost abordate nicidecum în ordinea de mai sus ci fragmentar, când unul când altul, după posibilitățile ce ni s-au oferit succesiv, cu timpul, stadiul schimbului izotopic la nivelul grupelor CH_3 ale TMT fiind efectuat ultimul, iar problema elaborării procesului tehnologic apărând ne parcurs. Doar în scopul unei coordonări cât mai unitare a rezultatelor și prezentării lor s-a impus această sistematizare logică.

În cele ce urmează sînt conspectate mai întîi, în esență, datele de literatură relative la aspectele de mai sus.

2.- DATE ALE LITERATURII LEGATE DE TEMATICA LUCRĂRII

2.1. CARACTERUL C-ELECTROTIL AL NUCLEULUI TRIAZINIC

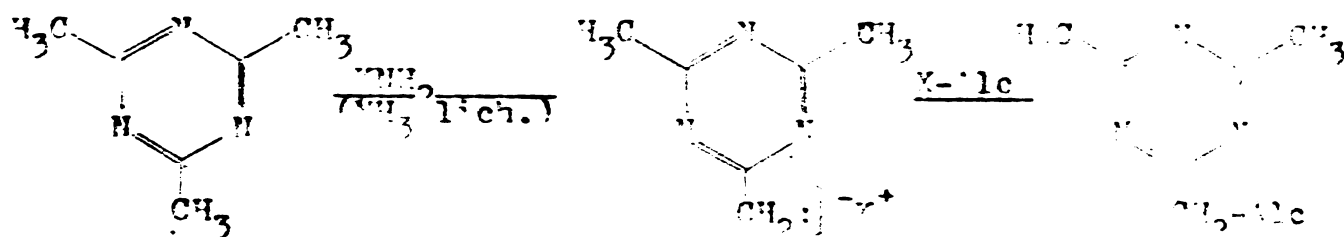
2.1.1.- Acidifierea (activarea) grupelor alchilice, înlocuibile metilic, legate în pozițiile 2,4,6 (grupe α -metilice)

a). Faptul că grupele alchilice $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{R}$, $-\text{CH}_2\text{R}_2$, legate de nucleul 1,3,5-triazinic în pozițiile 2,4,6 sînt în general grupe categoric "active" este, ca atare, cunoscut încă de mult, fiind evidențiat printr-o seamă de reacții caracteristice ale unor astfel de grupe cum sînt, bunăoară, condensări cu compusi carbonilici în prezența acizilor sau bazelor ⁶⁵, nitrozări cu acid azotos liber, respectiv cu săruri de azot ^{66a}, cu ClO_4NO ^{66b}, sau esteri ai săi în prezența bazelor ^{66c}, halogenări substitutive, decurgînd mai mult sau mai puțin unitar cu halogeni elementari respectivi cu hipohalogeniti alcalini tot în cataliză generală prin acizi și prin baze, în mod selectiv în poziția sau pozițiile alfa față de nucleu ⁶⁷ și, indirect, oxidări halogenice ale grupelor trihalometilice ⁶⁷, etc.

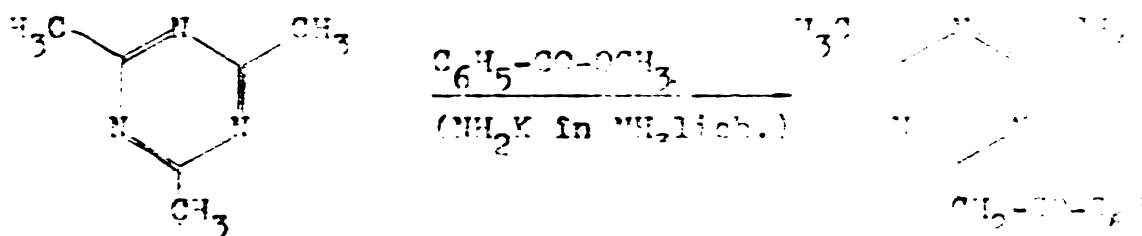
b). Mai recent s-a obținut metalarea unei grupe metilice din TMT și în poziția alfa a unei grupe etilice din trietil-triazină cu amiduri alcaline în NH_3 lichid, iar carbonilul rezultat a fost cupus.

la diferite reacții de condensare sub acțiunea unor agenți de alchilare și a unor esteri carboxilici ca agenți de acilare ^{6a}.

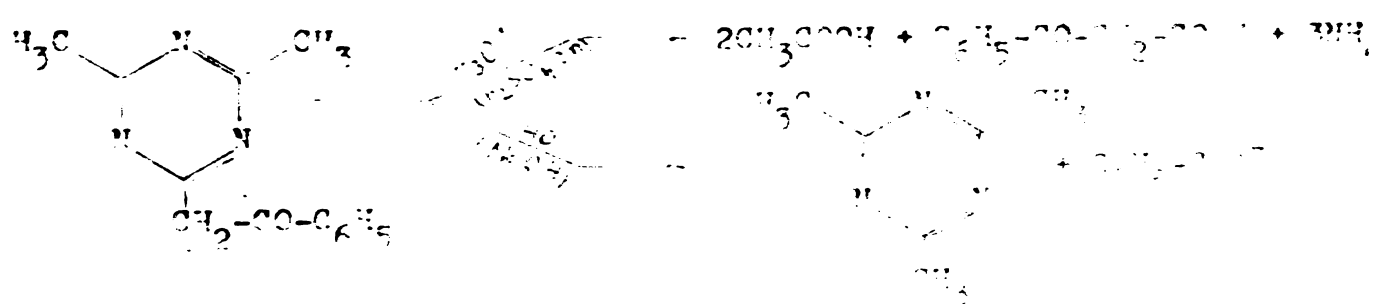
Prin alchilare ^{6a} (de ex. cu Br-CH₂-CH₂-CH₃, Cl-CH₂-C₂H₅ și altele) au fost obținute 2,4-dimetil-6-alkil-triazinae corespunzătoare cu randamente de 37 - 60%:



TMT a fost acilată cu benzoat de metil, cel mai bine folosind ca mijloc de condensare $K^+ [NH_2^-]$ în NH₃ lichid, randamente mai mici obținându-se cu $Na^+ [NH_2^-]$ sau cu C₆H₅Li în eter ^{6b}:

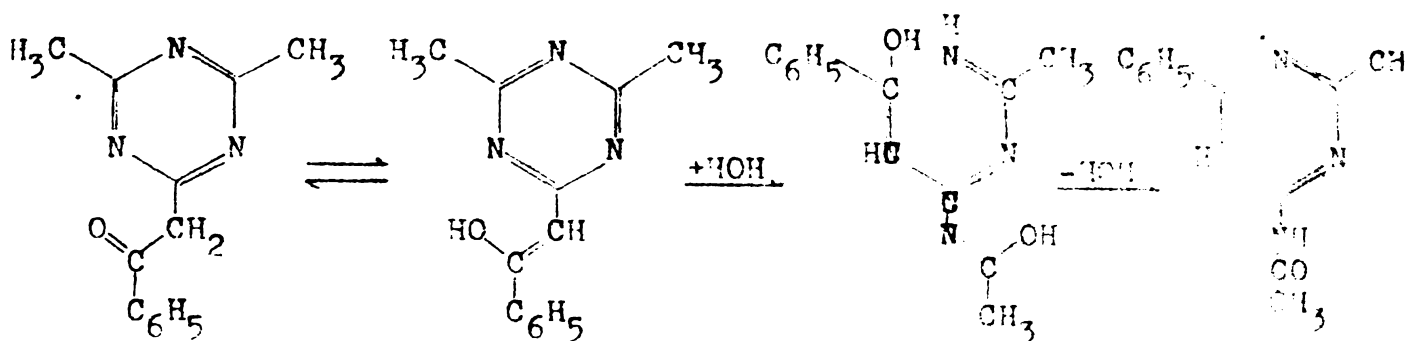


În trecut menționăm că hidroliza 2,4-dimetil-6-alkil-triazinei ia un curs diferit după cum mediul este acid sau basic. Cu H₂SO₄ 2n se obține acid acetic, acid benzoil-acetic și CO₂, iar când cu NaOH se regenerează TMT și acid benzoic:

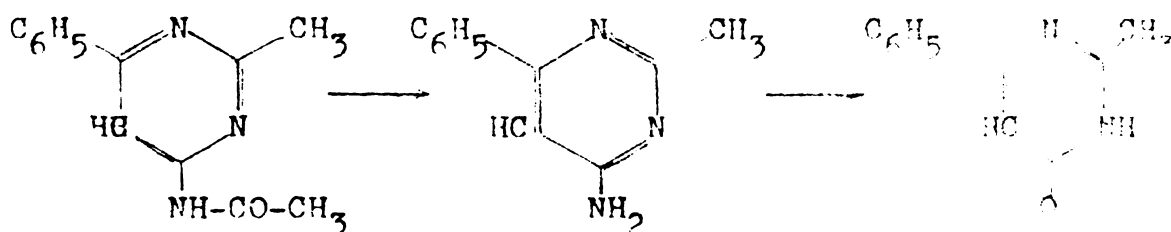


Punctul de topire al 2,4-dimetil-6-benzoyl-triazinei este net, datorită unui echilibru ceto-enolic care se evidențiază în spectrul IR și cel de RMN. Cu toate acestea nu s-a putut alchila grupa CH₂ cu $K^+ [NH_2^-]$ în toluen.

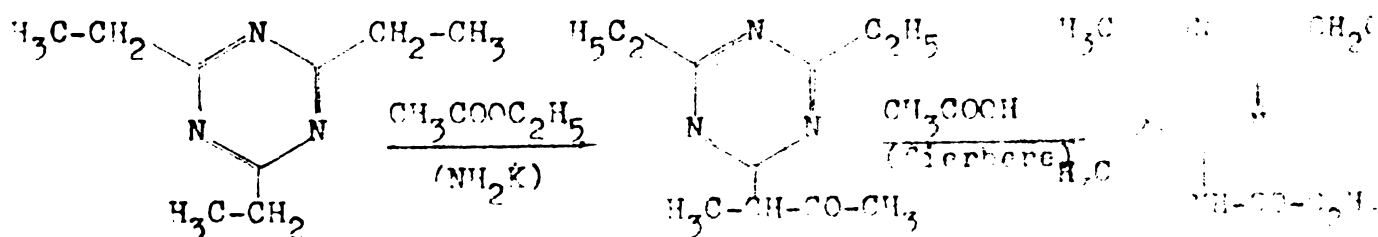
La încercarea de a recristaliza această cetonă din alcool apos se produce o transpoziție la 2-metil-4-acetamido-6-fenil-pirimidină:



În mod analog reacționează și alte cetone de acest fel, structura produsului în cazul de mai sus fiind stabilită pe baza absenței grupei CO din spectrul IR, ca și prin hidroliza la 2-metil-4-amino-6-fenil-pirimidină, care la rândul ei se lasă transformată în 1H-2-metil-4-fenil-6-oxo-pirimidină:



În cazul trietil-triazinei ("TUT") aceasta a fost metalată în poziția alfa a unei grupe etilice, urmată de acetilare cu acetat de etil, obținându-se 2,4-dietil-6-(2'-oxo-3'-butil)-1,3,5-triazină, care suferă transpoziția în derivat pirimidinic doar prin fierbere cu CH_3COO



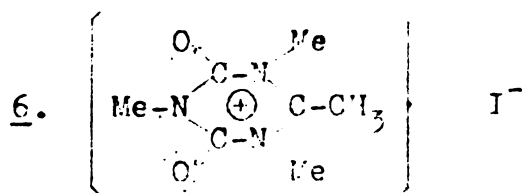
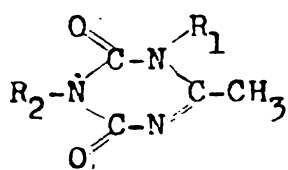
Aceste reacții de metalare, care s-au realizat încă mai înainte. Printre altele, și la 2- sau 4-picoline (sau etil- sau izopropil-piridine), tot cu amidură de Na sau K în NH_3 lichid⁶⁰, arată o preferință în poziția alfa a grupelor alchil din toți compoziți în cauză este în orice caz superioară celei a amoniacului (respectiv amoniacului

de aciditate inferior față de $pK_a(NH_3) = 42^{70}$).

c). În ceea ce ne privește, precum am și arătat sub 1.2, am urmărit să obținem oarecari indicații cu caracter cantitativ, privind mărimea acidității triazinei 2 (TMT), prin determinarea constantei de viteză a schimbului izotopic H - D în D_2O și la pH-uri potrivite (v.3.1

2.1.1.1.- Schimbul izotopic H-D la nivelul grupelor C-metilice.

Evaluări ale acidității grupelor metilice în domeniul compușilor C-metil-1,3,5-triazinici, pe calea determinărilor de viteze ale schimbului protonilor cu deuteroni în D_2O și în condiții adecvate de pH (pD), (adică în cataliză generală acido-bazică, mai cu seamă în domeniul acid, dar, după posibilități și în cel bazic), au fost întreprinse pentru prima oară în laboratorul nostru în cazul "acetoguanamidi" (1H,3H-6metil-2,4-dioxo-1,3,5-triazinei) (3) și al derivaților săi mono-, di- și tri-N-metilați (4 + 6) ⁷¹. Dintre aceștia ultimul este, precum se vede, un cation de triaziniu aprotic în nucleu, pe când 5 este o combinație aprotică similară, dar electro neutră.



- 3. $R_1=R_2=H$ (D)
- 4. $R_1=Me; R_2=H$ (D)
- 5. $R_1=R_2=Me$

Literatura ⁷² indică puține studii similare în care schimbul izotopic H-D al unor heteroarene azotate cu metili activi să fi fost corelat cu pH ^{73,74}.

Conform prevederilor, cercetările suscitată ⁷¹ au permis să arătăm că grupa 6-metil din compușii 3 + 6 prezintă activități foarte accentuate, în orice caz superioare celor observate, în condiții analoge sub raportul pH-ului și al temperaturii, la alte C-metil-heteroarene cu inele hexaatomice, fără a mai vorbi de cele pentaatomice, la care gru-

pele C-metilice prezintă în linie generală, precum se știe ⁷², activități încă mai joase (comparația făcându-se bineînțeles între specii aflate ca atare în stare electroneutră sau deopotrivă purtătoare ale unei sarcini cationice aprotice).

În adevăr, fig.2.1. și datele cinetice din tabelul 2.2 duc la următoarele concluzii:

1) Constatându-se că în mediu neutru (D_2O pur), compuşii 3 + 5 nu prezintă niciun schimb izotopic după 48 h la $38^{\circ}C$, reiese

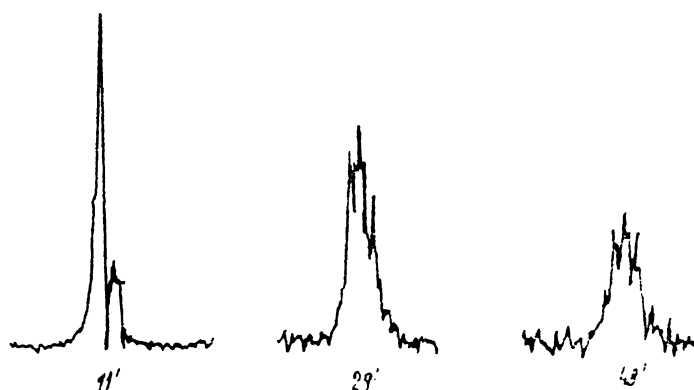


Fig. 2.1.- Semnalul C^6 -metilului din compusul 3 în D_2O , la pH 3,3 și $38^{\circ}C$, înregistrat la diverse intervale de timp.

că la pH ≤ 4 (mediu tamponat cu D_3PO_4 obținut din D_2O_5 și D_2O și 1 M NaOD în D_2O), grupa C^6 -metil suferă deopotrivă deuterare tot mai rapidă cu scăderea pH-ului până la 1,07 și creșterea temperaturii până la 59, 72 și $87,5^{\circ}$ (tripletul se datorează grupului CH_2D iar cvintetul celei CHD_2).

2) Cinetica de ordinul unu în substrat, în cursul întregului proces fiind atestată de faptul că dependența de timp a logaritmului intensității integrate i a semnalului de RMP al grupului C^6 -metil este lineară (fig.2.3 arată acest lucru în cazul compusului 5), tabelul

Tabelul 2.2.

Date cinetice pentru schimbul H-D la compuşii 3 + 5 în D₂O

Compus nr.	t °C	pH	k · 10 ⁵ sec ⁻¹	T _{1/2} sec	ΔE kcal/mol	ΔH ^{‡298} kcal/mol	ΔS ^{‡298} u.e.				
3.	87,5	3,95	161	430	16,1	15,6	-14,8				
	59	3,95	23	3040							
	38	3,95	4,5	15400							
	38	3,5	9,8	7960							
	38	3,3	23	3020							
	38	2,07	147	471							
	38	1,4	400	173							
	38	1,07	1160	60							
	4.	87,5	3,95	394				176	13,7	13,1	-19,5
		72	3,95	189				366			
59		3,95	62	1115							
38		3,95	18	3770							
38		3,3	114	608							
38		2,07	597	116							
5.	87,5	3,95	247	280	15,0	14,5	-16,8				
	72	3,95	105	660							
	59	3,95	45	1600							
	38	3,95	9	7520							
	38	2,07	341	203							
	38	3,3	45	1540							
	38	4,5	6	11770							
	38	8,3	4,6	15000							
	38	9,5	52	1320							
	38	10,3	220	314							
38	10,6	400	171								

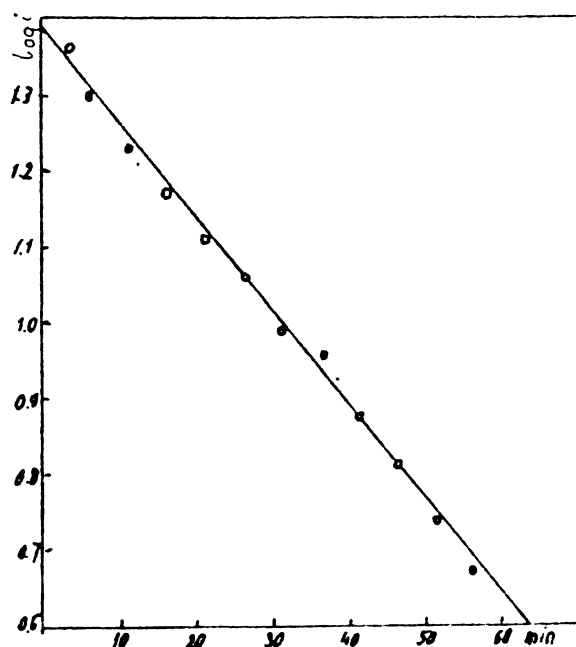


Fig.2.3- Dependența de timp a logaritmului intensității integrate a semnalului RMP a C¹³-metilului în cazul compusului 5 în D₂O la pH 3,3 și 38°C.

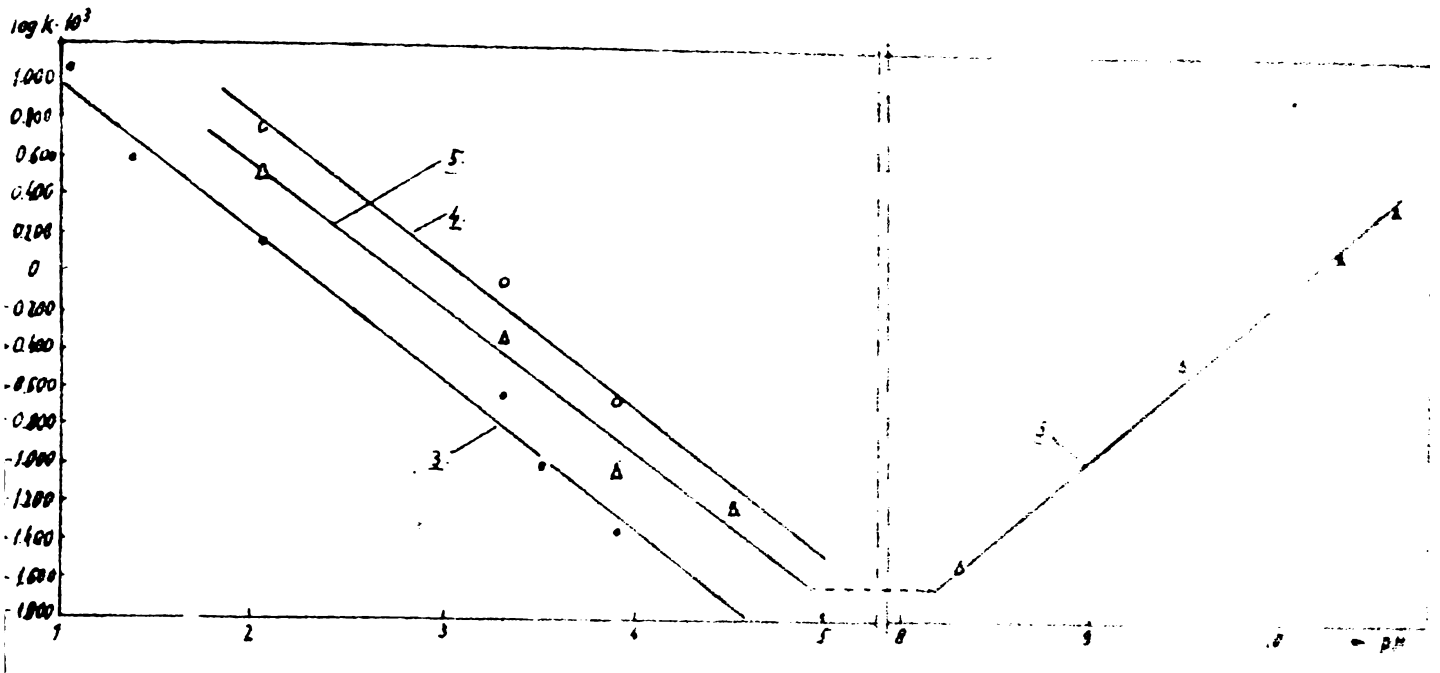
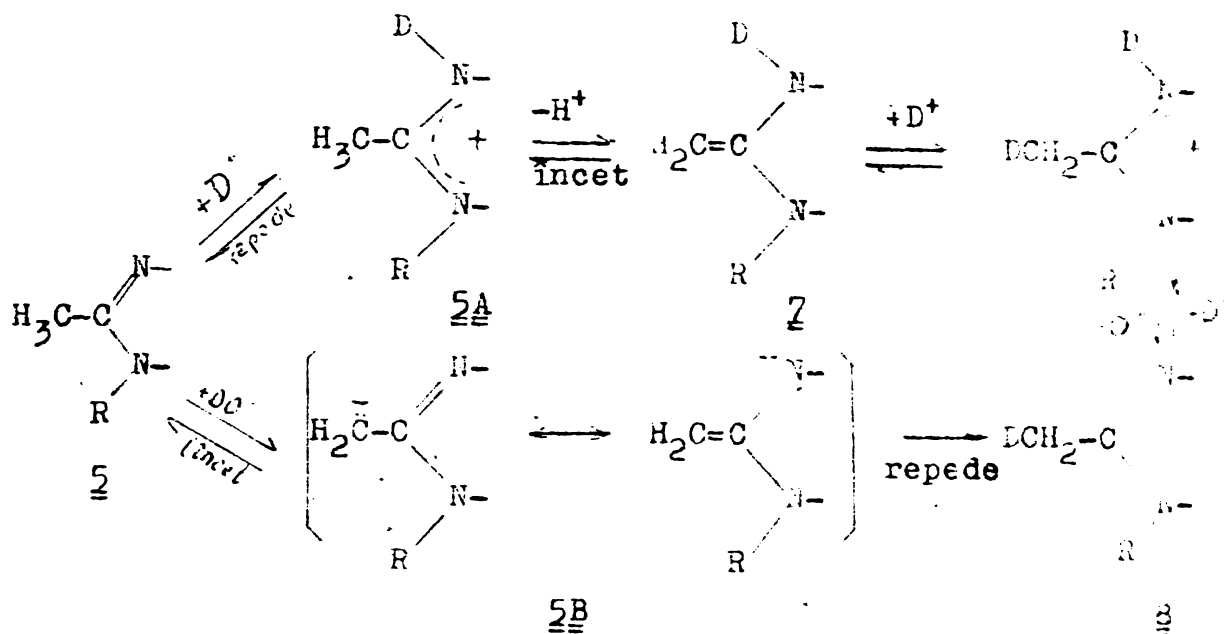


Fig.2.4. Dependenta logaritmului constantei de viteza la 20°C față de pH pentru compuşii 3, 4 și 5.

2.2 se traduce în fig.2.4 care prezintă dependența de pH a vitezei de reacție a constantei de ordinul 1, arătând că:

- dependența este liniară în domeniul de pH dist. 1-5 și 8-10 pentru toți compuşii 3 + 5;
- la același pH viteza schimbului decrește în ordine 3 > 4 > 5 în care descresc și bazicitatea (pK_a al acizilor corespunzător) respectiv valorile 1,21, 1,18 și 1,13, determinate cu o eroră de ± 0,01 unități pH, prin metoda pH-metrică descrisă de A. Albert și col. (1975). Aceasta se datorește faptului că în cataliza aciză schimbul are loc prin intermediul formelor protonate, a căror concentrație scade cu bazicitatea, pierderea protonului din aceste forme protonate are loc la baza metilenică 7 care este intermediarul activ în deuterarea 6 și 7 (7 fiind un tautomer al lui 8):



Din dependența de temperatură a constantei de viteză la pH 3,95 (fig.2.5) s-au obținut parametrii de activare (entalpia și entropia aparentă) ai procesului. În comparație cu datele pentru alte heteroarene azotate, ΔH^\ddagger are valori mai mici și menține aceeași ordine $4 < 5 < 3$

Cît despre schimbul H/D

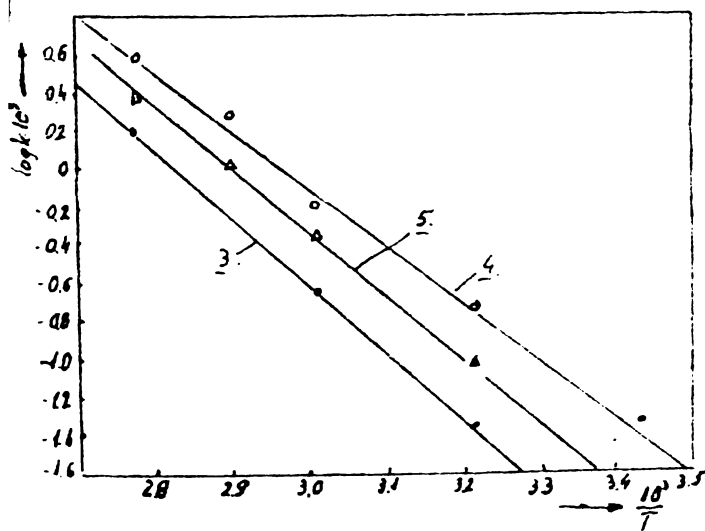


Fig. 2.5.- Diagrama Arrhenius pentru compușii 3 + 5

în cataliză basică prin D_2O (ca + D_2O) la valori pH cuprinse între 8,3 și 10,6 și la 38°C , el a putut fi determinat numai în cazul compusului aprotic în nucleu 2. Cei doi sunt amfoteri; 2 se lasă titrat net cu NaOH în prezență de fenolftaleină și formează diverse săruri cu metalele 76 , avînd valoarea $7,21$ 77 . Se înțelege că în mediu bazic atât 4 cît și 2 dau

naștere la anioni în care activitatea metilului este anihilată. Din tabelul 2.2 și fig.2.4. se vede că în cazul compusului 3 viteza schim-

bului crește deasemenea cu bazicitatea mediului. În acest caz mecanismul implică desigur anionul 5B. Precum cere teoria catalizei generale prin acizi și baze ⁷⁸, panta dependenței $\log k$ față de pH este foarte apropiată de -1 în cataliză bazică și de $+1$ în cea acidă.

Însfârșit, cationul 1,3,5,6-tetrametil-2,4-dioxo-triaziniv /6/ posedă cea mai acidă grupă C-metilică cunoscută pînă în prezent printre toți cationii C-metil-heteroarenici, schimbul cu H_2O pură /deci fără nici un adaus catalitic/ avînd loc practic instantaneu chiar la $+20^\circ C$. Astfel, un timp de înjumătățire s-a putut determina cu aproximație doar în soluție foarte acidă / D_3PO_4 2,5 și 5,0 %/ la $-15^\circ C$, cînd s-a găsit $t_{1/2} = 2'$, respectiv $t_{1/2} = 5'$. Cu titlu comparativ se poate remarca că este vorba în adevăr despre o aciditate mult mai mare chiar decît, spre ex., cea a cationilor de 2-metil-4,6-difenil- și 4-metil-2,6-difenil-piriliu, pentru care s-a determinat $t_{1/2} = 225'$ la $35^\circ C$, respectiv $82,5'$ la $25^\circ C$ ⁷⁹ /valori calculate de noi din constantele de ordin pseudouneu/.

2.1.1.2. - Halogenarea grupelor metilice /sau a poziției alfa a grupelor C-alcilice/ prin substituție electrofilă /SE/ în cataliză generală cu acizi și baze

Primele observații privind halogenări directe la nivelul grupelor C-metilice ale unor compuși 1,3,5-triazinici datează încă din ultimul sfert al secolului trecut și începutul secolului nostru. Este vorba în toate cazurile de acțiunea halogenilor elementari / Cl_2 , Br_2 / în mediu inițial neutru sau acid, deci în cataliză generală prin acizi, care decurg precum se știe în etape mai mult sau mai puțin net izolabile una de cealaltă. Ele privesc îndeosebi "acetoquanamina", "guanida" și "guanamida" /2,4-diamino-, 3H-2-amino-4-oxo- și 1H,3H-2,4-dioxo-4-metil-1,3,5-triazina/.

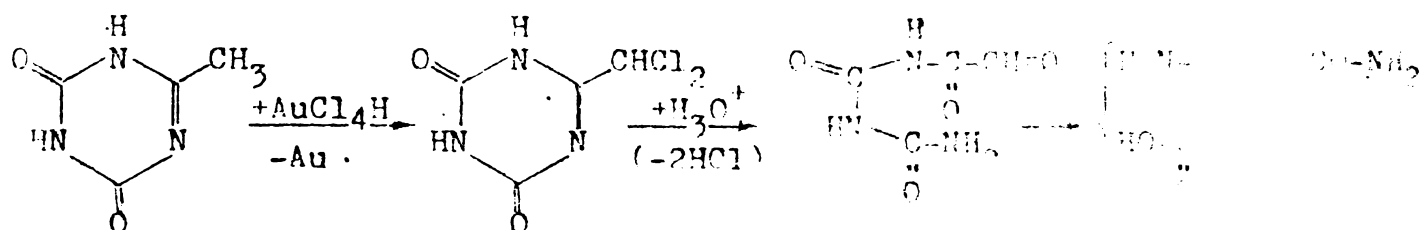
a/. Clorurarea 2,4-diamino-6-metil-triazinei în soluție apoasă dă naștere, după cum a observat Nencki⁸⁰ unui diclor-derivat care n-a fost mai bine caracterizat. Este însă vorba foarte probabil despre 2,4-diamino-6-diclorometil-triazina, după cum reiese din cele constatate mai târziu de A.Ostrogovich⁸¹ care, studiind bromurarea aceluiaș compus în CH_3COOH glacial, a putut obține dibromo-metil-derivatul și, printr-o acțiune mai prelungită a bromului, și un tribromo-metil-derivat, cu p.t. 210°C (picratul are p.t. $104-105^\circ\text{C}$). La încălzirea soluției apoase, deci în condiții hidrolitice, ultimul se scindează în UCBr_3 și amelină (v. mai departe sub 2.1.1.3).

Tot A.Ostrogovich a studiat și bromurarea 3H-2-amino-4-oxo-6-metil-triazinei în CH_3COOH glacial și în soluție apoasă de HBr , reușind să izoleze deasemenea derivatul dibromo- și cel tribromo-metilic sub forma bromhidraților respectivi⁸². Ca și în cazul precedent, izolarea ultimului, ca atare, s-a arătat mai dificilă, datorită tendinței de a reacționa cu apa formând UCBr_3 și amelidă, chiar la $35-40^\circ$. În alcool metilic sau acid acetic însă se dizolvă la fierbere rămânând nealterat.

Halogenarea 1H,3H-2,4-dioxo-6-metil-triazinei la nivelul grupei metilice a fost observată de M.Nencki⁸⁰ și de A.Ostrogovich⁸³ fără a obține produse bine caracterizate. Probabil ei au obținut amestecuri de di- și tribrommetil-derivat, dat fiind că în condiții hidrolitice s-a constatat formarea de acid cianuric și haloform. Dar nu este exclusă și formarea unor N-clor-derivați.

O reacție rămasă pînă în prezent fără analogie și care n-a mai fost studiată spre a-i elucidă mecanismul este cea descoperită de A.Ostrogovich încercînd fără succes să obțină tetraclorauratul 1H,3H-2,4-dioxo-6-metil-triazinei⁸⁴. În locul aceluia el a observat că AuCl_4H suferă reducere cu depunere de Au metalic, în mici cristale lucitoare, la rece mai încet, la cald mai rapid. Reacția este foarte

sensibilă, permițind recunoașterea ușoară a cantităților mici de dioxo-metil-triazină, chiar amestecată cu mult acetyl-biuret care nu reacționează deloc. Cu acel prilej A.Ostrogovich a exprimat părerea că putea vorba despre o clorurare a metilului pe seama $AuCl_4H$: părere confirmată mai târziu, indirect, de faptul că dihidro-derivatul 1,3,5-tri-2,4-dioxo-6-metil-triazinei (1H,3H,5H-2,4-dioxo-6-metil-triazina, așa zisul "acid trigenic" al lui Liebig și Wöhler, sau 1,5-ditiliter-biuretul) formează un semi-cloroaurat fără nici o acțiune reductoare asupra $AuCl_4H$ și, direct, prin constatarea oxidării metilului în condițiile efectuării reacției la cald ⁸⁶. Printre produsele degradării hidrolitice ce are loc în aceste condiții, el a recunoscut calitativ acidul glioxalic, rezultat desigur din 1-glioxilil-biuret:

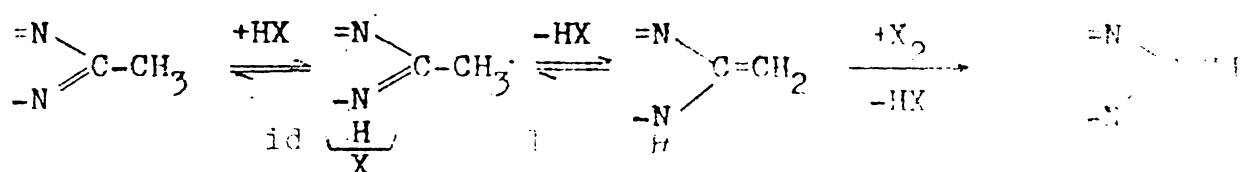


b/, Halogenarea directă a grupelor alchilice din alți atomi C-alchil-triazinici a fost studiată relativ recent în cadrul literaturii interesului pentru triazinele simetrice. Cât de menționat în literatura din 1957 a lui Reinhardt și Schiefer ⁸⁷ care prepară derivații 2,4,6-trihalogenurați și clorurați în poziția alfa ai 2-etil-4,6-dioxo-1,3,5-triazinei și cea din 1959 a lui Kober și Grundmann ⁸⁸ care au studiat clorurarea 2-metil-4,6-dicloro-triazinei - în condiții de clorurare directă cu clor gazos la 170-190° în lumină UV - obținând ca produs principal 2-triclorometil-4,6-dicloro-1,3,5-triazina cu r.t. 110

După cum am relevat în titlul acestei acțiuni și este evident din exemplele celor arătate pînă aci, reacțiile de halogenare directă a grupelor alchilice din triazinele sînt în toate cazurile (probabil cu excepția excepției de la 2-metilului) reacții cu mecanism heterolitic (electrofil). Ele nu sînt activate de lumina UV sau de promotori, sînt însă puternic sensibilizate

concentrația hidracizilor sau de prezența unor baze, așadar se catalizează generală acido-bazică, cu același mecanism ca halogenarea cetonelor⁸⁹ și cu cel propus de Brown și col. pentru halogenarea picolinelor și chinaldinei⁹⁰. Semnificativă în acest sens este îndeosebi și halogenarea net selectivă a poziției alfa a alchililor mai înalți (etil)⁸⁷, pe când halogenările cu atomi liberi Hal*, chiar ale moleculelor polare, decurg, precum se știe, în mare măsură neselectiv, afectând și pozițiile beta, gamma, etc.

În cataliza acidă procesul decurge așadar printr-un intermediar (corespunzător enolului ce ia naștere în cazul cetonelor) conform schemei



Foarte instructiv, datorită pe de o parte diferențierii observate între cataliza acidă și cea generală prin acizi și baze sau pe de altă mai ales între mersul clorurării și cel al bromurării, este studiul efectuat în 1964 de Schaefer și Boss⁹¹ privind halogenarea mono-, di- și trimetil-triazinei (2) și a trietil-triazinei.

La trietil-triazină se obțin exclusiv produse de substituție în poziția alfa. Halogenarea mai avansată a mono- și dietil-triazinei conduce și la produse de substituție în nucleu.

La folosirea N-cloro- și N-bromo-succinimidă, care sînt agenți buni de halogenare pentru monosubstituiții aromatici⁹², se constată în condiții convenționale că reacțiile de halogenare, obținându-se randamente foarte mici. De ex. de bromurare a 4,6-dimetil-1,3,5-triazină sau 2-(1'-cloroetil)- și 2-(1'-bromoetil)-4,6-dietil-triazină/. Bromurarea trimetil-triazinei cu bromură de trietilpractin nu are loc.

În schimb halogenarea directă s-a dovedit a decurge ușor, cu randamente bune, în reacții rapide și la temperaturi moderate; în ca-

taliză acidă. Acidul acetic glacial este un foarte bun mediu de reacție ceea ce fusese observat deja de A. Ostrogovich^{81,82}. De exemplu 2-bromometil-4,6-dimetil-1,3,5-triazina s-a obținut cu un rand. de 50%. Si în CHCl_3 sau CCl_4 s-au obținut aceleași produse cu randamente bune dar cu viteze mai mici.

Variind condițiile se poate obține o mare varietate de produse. Clorurarea TMT cu o cantitate echimolară de clor în acid acetic la 55° , dă un amestec de produse mono- și di-clorurate în proporție de 1:1. Dacă se adaugă și o cantitate echimolară de acetat de sodiu (cataliză generală prin acizi și baze!) crește conversia în produs mono-clorurat, obținându-se amestecul în proporție de 1,7:1.

Dacă se lucrează cu un exces de Cl_2 (sau Br_2) se obține un amestec de produse polihalogenate a cărui compoziție depinde foarte mult de condițiile de reacție.

Produsul predominant al diclorurării este 2-diclorometil-4,6-dimetil-derivatul ca o consecință a acidității mărite a grupei clorometilice.

În prezența acetatului de sodiu, acetatului de potasiu și alți săruri de sodiu și potasiu, în afară de se formează. Reacția este catalizată de acidul acetic. Viteza de reacție nu este influențată de prezența acestor săruri, dar acetatul și potasiul au tendință mică de a protona baza slabă N_1 , -1,3,5-triazina, în acest caz se schimbă doar raportul în care iau naștere produsele de diclorurare. În prezența de 1 mol CH_3COONa , 2-diclorometil-4,6-dimetil- și 2,4-tris(clorometil)-6-metil-1,3,5-triazina iau naștere în raportul de 10:1, pe când în prezența de 3 moli CH_3COONa același raport este 2:

În etapa de triclорurare, deși grupa diclorometilică prezintă o aciditate încă mai mare, se formează totuși predominant produsul substituit la două grupe metil datorită probabil unui efect sterice primar. Odată clorurate complet două grupe metil, rămân trei

se atacă foarte greu: clorurarea 2,4-bis-(triclormetil)-6-metil-1,3,5-triazinei la 60°, în acid acetic saturat cu HCl are loc cu o viteză abea perceptibilă.

Etapele succesive ale clorurării și, principal, ponderea lor relativă, sînt redată în fig. 2.6:

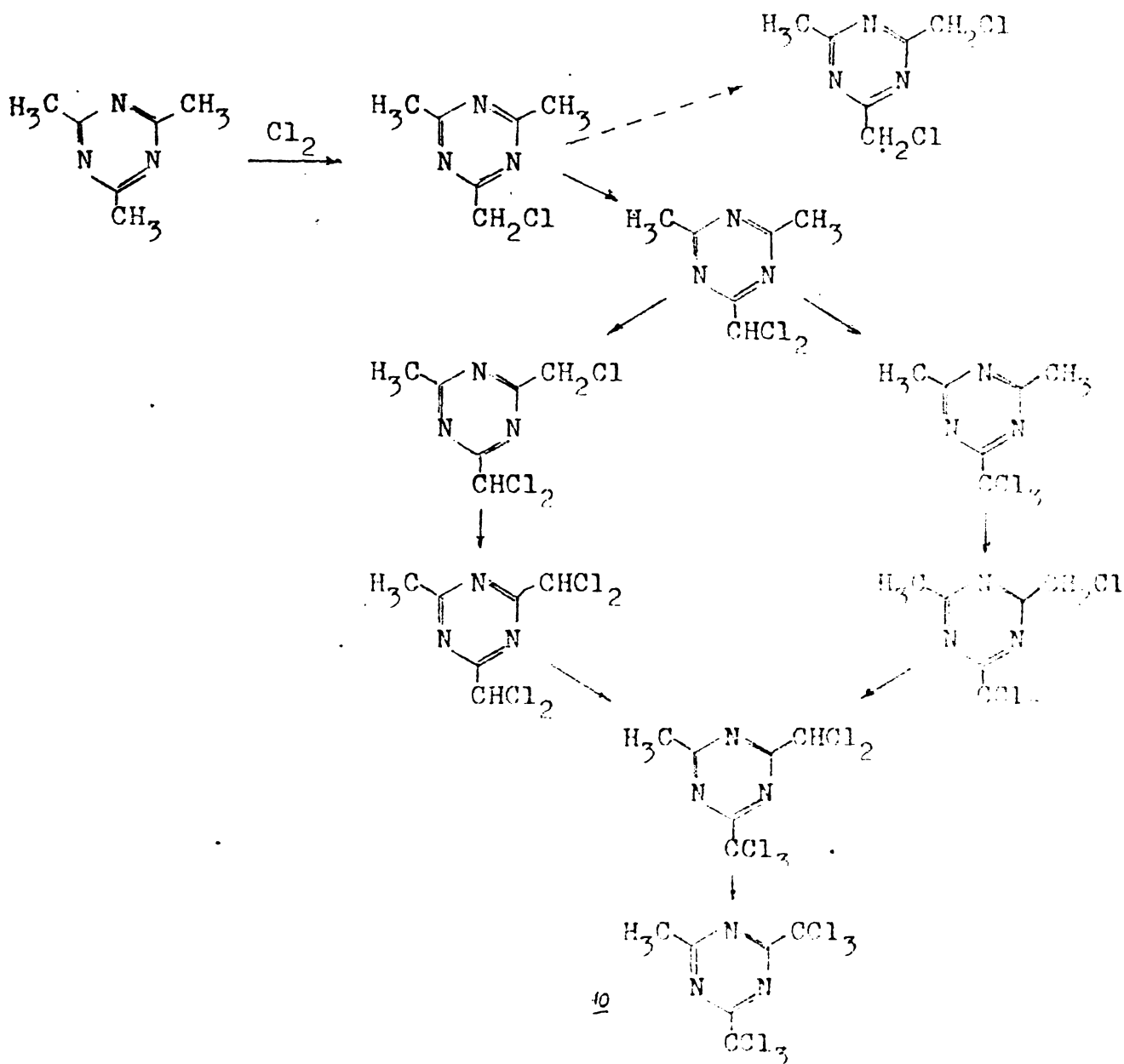


Fig. 2.6.- Etapele succesive ale clorurării metililor din TMT.

Bromurarea se deosebește de clorurare prin aceea că în condiții de concentrație mare de HBr tinde să se formeze 2,4-bis-(bromometil)-6-metil-triazina din cauza reversibilității formării dibromometil-triazinei în prezența HBr, ceea ce determină o distribuție a produselor

dictată predominant termodinamic în raport cu condiționarea cinetică. În prezența acetatului de sodiu, acesta neutralizează HBr din sistem făcând să crească proporția de 2-dibromometil-4,6-dimetil-triazină. Final procesul dă naștere tris-(dibromometil)-1,3,5-triazinei, bromurarea directă neputând depăși acest stadiu din cauza instabilității grupelor tribromometilice în prezență de HBr. În prezență de acetat de Na se poate ajunge la bromurarea completă a tuturor grupelor CH₃. Mersul bromurării este redat în fig. 2.7.

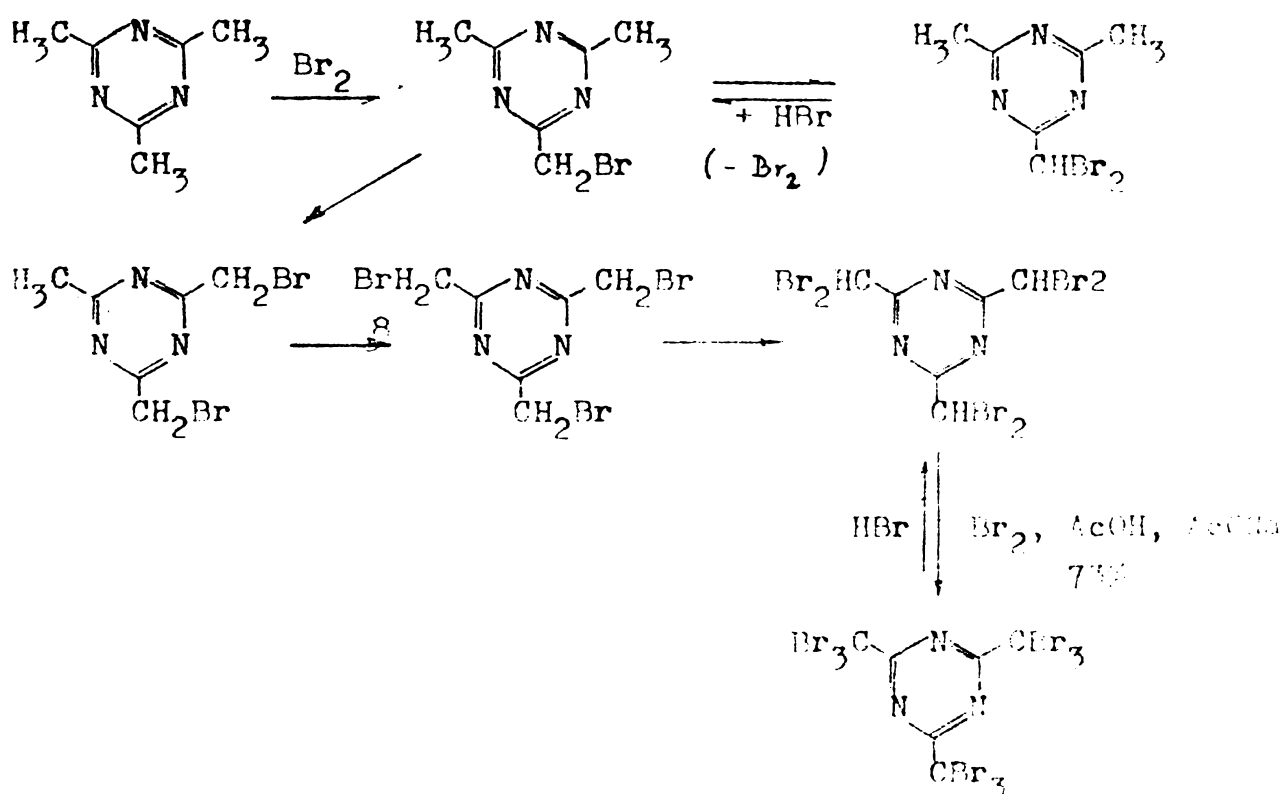


Fig. 2.7.- Etapele succesive ale bromurării metililor din 4,6.

2.1.1.3.- Substituția nucleofilă a grupelor C-trihalogeno-metilice (Scindarea haloformică).

N-a fost remarcat de nimeni pînă acum în mod expres, deși este clar demonstrat de numeroase observații, în parte chiar foarte vechi, ale unei serii de autori începînd cu A.Weddige⁹³ și A.Ostrogovich^{83,81}, că aptitudinea compuşilor 1,3,5-triazinici, dar și a celor 2,4,6-triazinici, de a se putea la substituția totală sau parțială a acestora cu diverși agenți nucleofili,

în parte chiar la rece, generînd astfel produsul respectiv de substituție împreună cu un haloform CHCl_3 - reacție pe care, în această lucrare o numim distinct "scindare" haloformică - constituie o proprietate ce caracterizează exclusiv sistemul 1,3,5-triazinic, sare deosebite de toate celelalte heteroarene azotate trihalogeno-metilice, manifest în schimb aceeași scindare a compușilor trihalogenometil-carbonilici (trihalogeno-acetaldehida și trihalogenometil-cetonele).

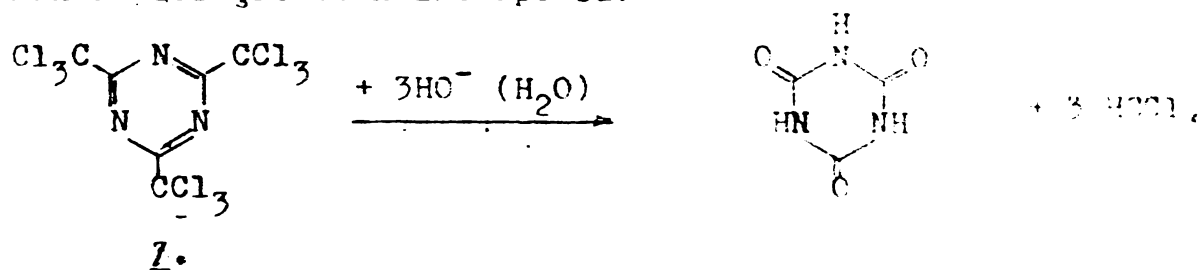
Ca și activarea deosebit de accentuată a grupelor $-\text{NH}_2$, ilustrată în cele ce preced, această proprietate atestă în modul cel mai pregnant efectul puternic atrăgător de electroni ($-\text{I}$ și $-\text{M}$) al nucleului 1,3,5-triazinic, mai puternic decît al tuturor celorlalte nucleee heteroarenice azotate.

Faptul că autorii vechi n-au sesizat și deci n-au relevat semnificația particulară a acestei însușiri apare a călătorii în timp, deoarece, pe atunci, ei erau încă departe de a putea înțelega cauzele determinanți ai fenomenului, neavînd nici o idee despre mecanismul reacției, care, pe de altă parte, nu mai era nouă în sine, nici în ceea ce privește sinteza cloroformului din cloral era deja cunoscută încă din 1870 de către Lieben⁹⁴. Mai ciudat este faptul că, cu adevărat remarcabile ale scindării haloformice în domeniul compușilor triazinici nu par să fi fost subliniate nici de autorii moderni, deoarece le datorăm noi și ample cercetări asupra ei, în perspectiva actuală.

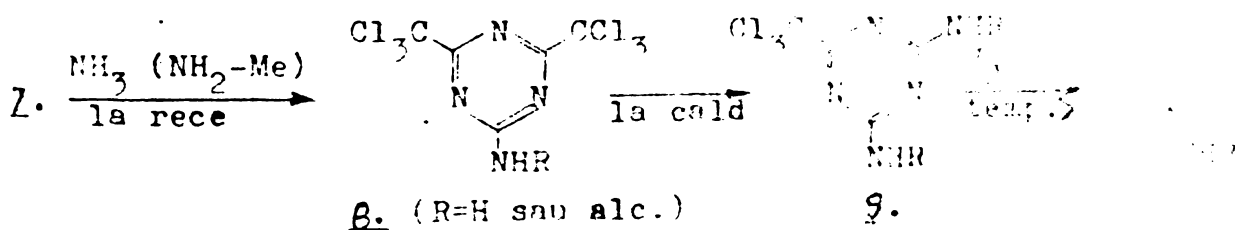
Indeosebi este surprinzător că -lărgindu-se considerabil sfera derivaților triazinici susceptibili de asemenea scindări^{95,96,97,98,99,100,101,102,103,104,105} precum și cea a agenților nucleofili cu care ele pot fi realizate în mediu bazic^{98,97,101-106} - a rămas nerelavat faptul că, de altfel, și în mod special, că toate cazurile semnalate încă de multă vreme de M. Tscherwen⁹⁵, N. Tscherwen-Ivanov⁹⁶ și A. Ostrogovich^{91,92,93} constatate erau de "scindări haloforme hidrolitice în mediu acid", care sînt foarte puține

in domeniul compuşilor trihalogenometil-carbonilici.

Weddige a arătat ⁹³ că 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazina **7**, sintetizată de el însuși mai întâi prin acțiunea PCl_5 asupra 2,4,6-tris(etoxicarbonil)-1,3,5-triazinei ⁹⁵ iar apoi și prin trimetilizarea tricloracetoneitrilului ⁹³, suferă o triplă scindare cloroformică, transformându-se în acid cianuric, când este încălzită timp mai îndelungat cu KOH în soluție etanolic-apoasă:



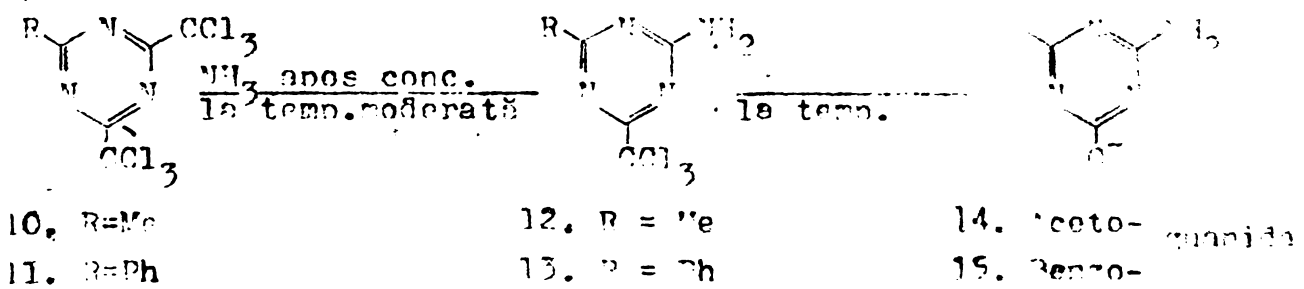
Tot atunci el a constatat că este posibilă și o reacție hidrolitică, cu soluție apoasă sau etanolică concentrată de NH_3 sau $\text{NH}_2\text{-Me}$, când procesul se lasă efectuat în etape, obținându-se la rece substituția unei singure, iar la cald cea a două grupe $-\text{CCl}_3$, cu formarea 2,4,6-amino-4,6-bis(triclorometil)-, respectiv a 2,4-diamino-6-triclorometil-1,3,5-triazinei (**8** respectiv **9**); scindarea celei de a treia grupe $-\text{CCl}_3$ trebuind să fie forțată și ea în condiții mai drastice (la 100-110°C în soluție apoasă sau la 160-170°C cu cea etanolică de amoniac) astfel încât să aibă loc hidrolitic, rezultând amelină, resp. 2,4-bis(metil-amino)-6-triclorometil-triazină: ⁹⁸:



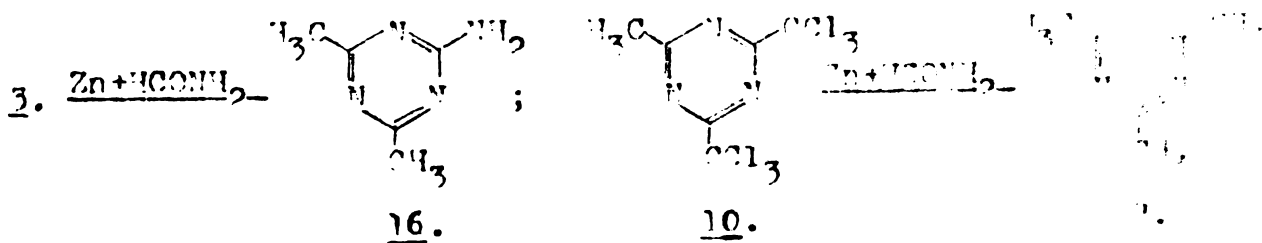
După mai multe decenii diverși autori au reluat studiile asupra compuşilor de acest tip. Din **7**, cu o soluție apoasă 50% de NH_3 sau $\text{NH}_2\text{-Me}$ obținut la temperatura camerei după 4 - 5 ore, 2,4-bis(metil-amino)-6-triclorometil-triazina (**9**, R=Et) ⁹⁷.

Analoc observațiilor lui Weddige ⁹³, dreptul de autor al acestor studii aparține

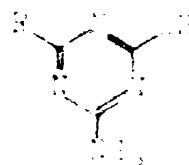
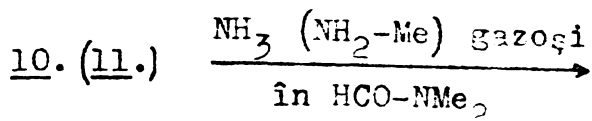
la rândul său că metil- și fenil-bis(triclorometil)-triazina (10, resp. 11, obținute prin trimerizarea mixtă a 2 moli tricloroacetoniitril cu 1 mol aceto- respectiv benzonitril ^{99,100}), tratate cu NH₃ apos conc. suferă în condiții blânde scindarea aminolitică a unei grupe din cele două grupe CCl₃, trecând în 2-amino-4-metil-(resp. fenil)-6-triclorometil-triazina (12, resp. 13), iar în condiții drastice se scindează și cea de a doua, însă hidrolitic, spre a da 14, resp. 15.



Încă mai înainte Grundmann și Weiser ²⁵ constatăseră că tratarea compusului simetric 7 cu Zn și HCO-NH₂ nu comportă pur și simplu înlocuirea reductivă a atomilor de Cl cu H, ci totodată scindarea aminolitică a ultimei grupe -CCl₃, obținându-se prin -dicetil-triazina 16. (A rămas neclarificat în acest caz dacă gruparea provine din HCO-NH₂ sau dintr-o parțială degradare a lui 3). Reacția similară a lui 10 duce la TMT (2).

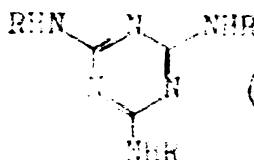
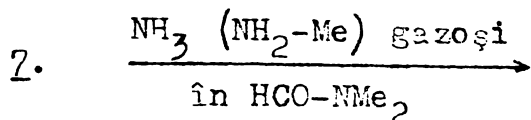


Kreutzberger ⁹⁸ a realizat totuși și scindarea aminolitică a ambelor grupe -CCl₃ din 10 și 11, precum și a tuturor celor trei grupe din 7, operând însă cu NH₃ sau Me-NH₂ gazezi în solvenți volatili și cu grupe OH, ca HCO-NMe₂, CHCl₃ sau C(CH₃-Cl)₂ la temperaturi diferite după caz, de la cea ambientă până la 160° și cu o durată de interacțiune de 2 - 4 ore.



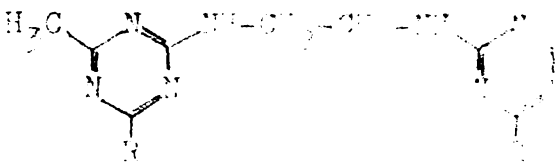
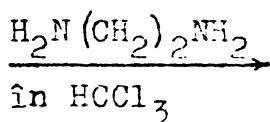
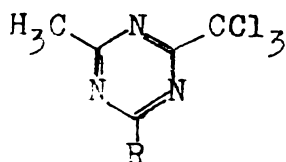
17. R = Me Ac : -
18. R = Ph : -

Alba



(R = Alc).

Prin procedeul de mai sus în HCCl_3 , însă folosind o amină (1/2 mol la 1 mol triazină), 19 și 20 au dat compuzii bin punzători:

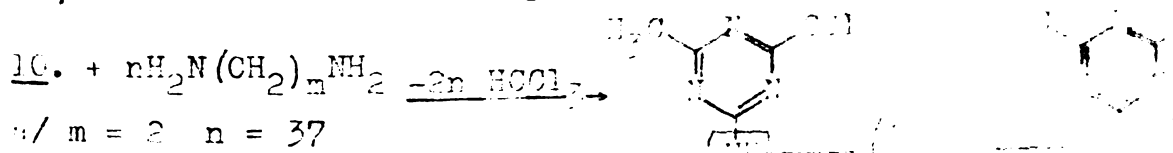


19. R = CH_3

20. R = NH_2

R = CH_3 și NH_2

Astfel s-au putut lega și mai multe nucleare triazinice. Dacă amina s-a folosit în exces, iar timpul de reacție este mare, se pot obține din 10. o seamă de polimeri de tipul următorilor, toți formabili în stare topită:



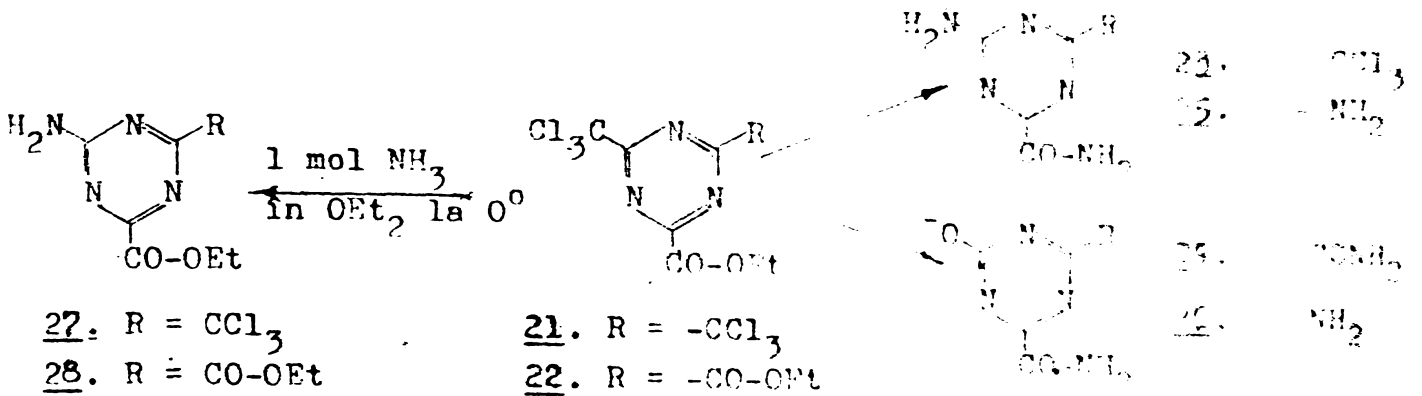
a/ m = 2 n = 37

b/ m = 2 n = 21

c/ m = 6 n = 8

În aceste studii asupra compuziilor bin punzătoare ale triazinei 1,3,5-triazinice, ele au fost cercetate în raport cu viteza reactivității lor față de NH_3 . Astfel prin astfel de investigații au fost obținute rezultatele următoare:

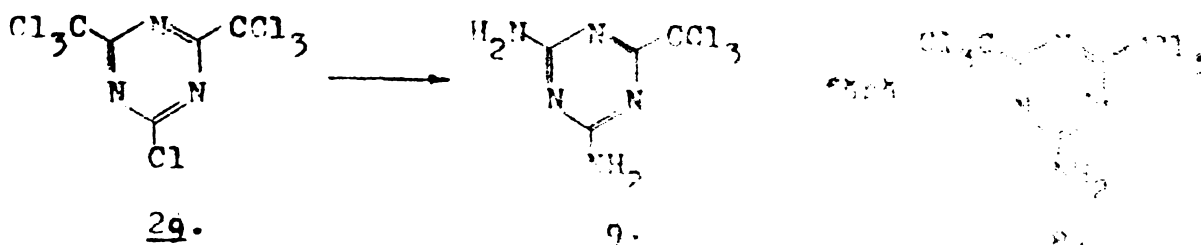
du-i cu NH_3 în condițiile de mai sus a fost înlocuită nu doar o singură grupă $-\text{CCl}_3$, ci a reacționat totodată și una, respectiv ambele grupe $-\text{COOEt}$. Astfel 21 a fost convertit în 23.



Produsul de reacție al lui 22 i s-a atribuit comp. 24 pe baza faptului că acesta este insolubil în NaHCO_3 și Na_2CO_3 și în soluție diluată de NaOH , însă solubil în sol. conc. de NaOH . Astfel obținuținea dacă grupa $-\text{CCl}_3$ reacționează cu NH_3 prima sau ultima grupe în favoarea celei de a doua posibilități pe secoleala substituției ei.

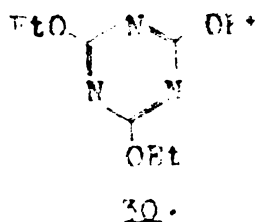
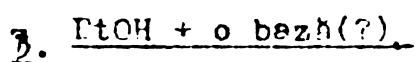
Deoarece în aceste condiții ambele feluri de grupe funcționale reacționează simultan, aceasta n-a permis a trage concluzii asupra reactivității relative. De aceea s-au experimentat condiții diferite. S-a găsit că în soluție eterică la 0° , cu exact 1 mol NH_3 , 21 și 22 trec în 27 și 28. Se poate spune deci că în derivatii 1,2,4-triazinici conținând atât grupe $-\text{CCl}_3$ cât și $-\text{CO-OEt}$, cea mai reactivă grupă față de NH_3 este $-\text{CCl}_3$. În al doilea rând, în ordine de reactivității, totuși nu vine o a doua grupă $-\text{CCl}_3$ ci grupe $-\text{COOEt}$, și că se reiese din formarea lui 23.

În această ordine de idei este interesant de notat că cînd compusul triazinic conține atât grupe $-\text{CCl}_3$ cât și $-\text{COOEt}$, $-\text{CCl}_3$ reacționează mai ușor cu NH_3 . În reacția lui 29 cu NH_3 nu a fost izolată nici o urmă a intermediarului 30 care este stabil în condițiile folosite.

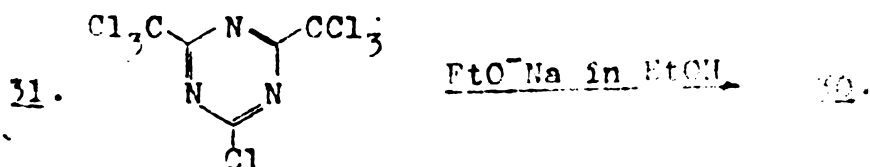


În analogie cu formarea lui 14, acțiunea NH_3 conc., conc., asupra compuşilor 21 sau 23 la temp. ridicată, da 26, înlocuindu-se ultima grupă CCl_3 prin OH mai degrabă decât prin NH_2 . În această reacție, pe lângă 26 s-au obținut doar mici cantități din 25. Ca și în cazurile precedente înlocuirea ultimei grupe CCl_3 din 21 cu NH_2 a fost realizată cu NH_3 gaze în DMF, obținându-se 25 ca singur produs ⁹⁸.

După cum era previzibil, înlocuirea nucleofilă a grupelor CCl_3 atașate nucleului 1,3,5-triazinic, are loc și cu alți ageni nucleofili, de ex. EtO^- ⁹⁸. Practic această mare să prezinte analogie cu reacția cu NH_3 , singura deosebire apărând inițial în gradul de avansat al substituției. Astfel 7 a reactionat cu EtOH în prezența unei baze pentru a da direct 2,4,6-tris-etoxi-1,3,5-triazina 10, ceea ce înseamnă că analogii lui 8 și 9 să fi fost izolabili ¹⁰².

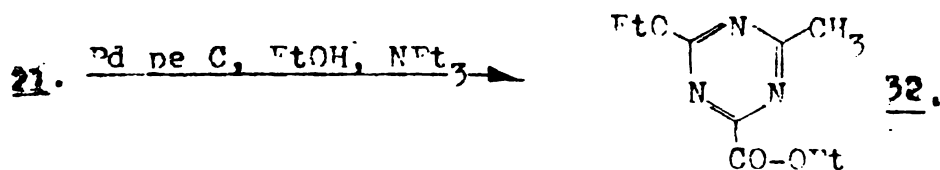


De asemenea 30 a fost obținut prin acțiunea EtOH în prezența EtO^- asupra 2-clor-4,6-bis(triclorometil)-triazinei (11), în acest caz intermediarii așteptați fiind izolabili ¹⁰³:

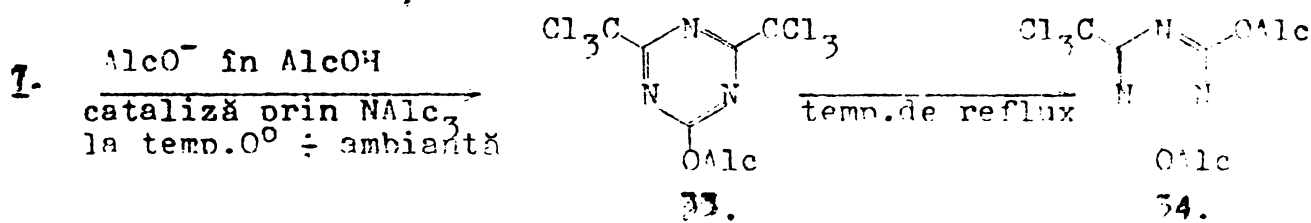


Un alt caz de substituție nucleofilă a fost obținut prin acțiunea conc. asupra 21 cercat dehalogenarea reductivă a lui 21, folosind Fe^{2+} și HCl în prezența C drept catalizator și NFe_2 pentru lezarea acizilor ¹⁰⁴.

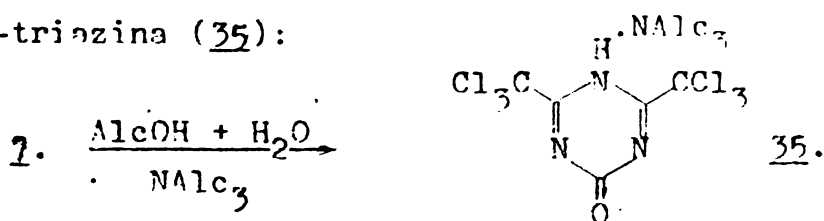
astă reacție 32 a fost obținut ca unul dintre produse ¹⁰⁴.



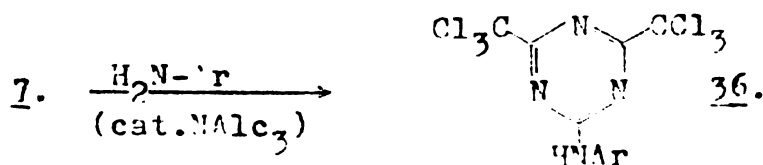
Substituții totale de tipul(7) — (30) cu diverse grupe alcoxi, au fost obținute puțin mai târziu de E.Kober ¹⁰⁵, prin acțiunea alcoxi- zilor alcalini primari și secundari $\leq C_8$, dizolvați în alcoolii respec- tivi. Acest autor a reușit să efectueze asemenea substituții nucleofile și în trepte, pînă la a doua, cînd a recurs la o cataliză bazică cu amine terțiare alifatică ca NEt₃, NBu₃, Et-N C₅H₁₀ și Me-N(CH₂-CH₂)₂O :



Cu aceiași catalizatori bazici în mediu apos s-a realizat scinda- rea hidrolitică a unei singure grupe CCl₃, obținîndu-se combinații mole- culară (salină?) a trialchilaminei cu 1H-2,4-bis(triclorometil)-6-oxo- -1,3,5-triazina (35):



Dealtfel mai recent s-a găsit că aminele terțiare alifatică cata- lizează în soluție benzenică și substituția unei grupe CCl₃ cu resturi arilaminice primare ¹⁰⁶:



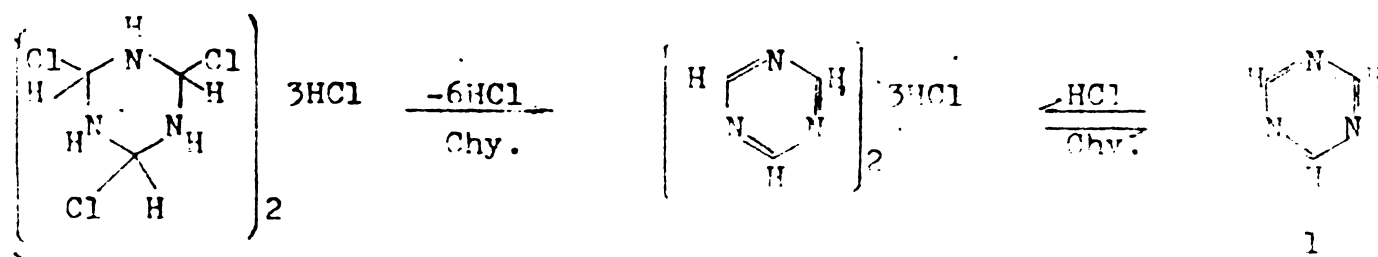
2.2.- CARACTERUL N-NUCLEOFIL AL SISTEMULUI 1,3,5-TRIAZINIC

2.2.1.- Bazicitatea (nucleofilia pentru protoni).

Reprezentantul fundamental al clasei 1,3,5-triazinelor - 1,3,5-triazina însăși (1) - posedă o bazicitate foarte redusă: valoarea pK_a (proprie acidului conjugat $C_3H_3N_3 \cdot H^+$), dedusă indirect de câțiva cercetători ^{107,108} este < 1 , confirmând întru totul scăderea progresivă foarte mare a bazicității în seria piridină ($pK_a = 5,3$) ⁵² - pirimidină ($pK_a = 1,30$) ⁵² - 1,3,5-triazină. Efectul atrăgător de electroni al introducerii unui al doilea atom de azot în nucleul benzenic, spre a trece de la piridină la pirimidină, este de același ordin de mărime ca și cel exercitat de o grupă, $-NO_2$ în 3-nitro-piridină ($pK_a = 0,81$) ¹⁰⁹.

Firește, chiar în piridină, bazicitatea acesteia (mai mică decât ar fi de așteptat) se datorește și hibridizării sp^2 a legăturilor atomului de N, astfel că perechea de electroni neparticipanți este mai tare reținută, cu alte cuvinte energia liberată la acceptarea protonului mai redusă.

Cu HCl gazos în Et_2O uscat, 1 formează un sesquiclorhidrat, care se consideră a avea încă sistemul triazinic practic nemodificat și care se formulează deci $[C_3H_3N_3 \cdot H^+]_2 Cl_2 \cdot HCl$, deși o dovadă spectrală indiscutabilă n-a putut fi adusă, dat fiind că nu s-a găsit nici un solvent în care acest sesquiclorhidrat să fie solubil fără alterare ^{110a}. Același compus, sublimabil în vacuum fără descompunere, este desigur intermediar la obținerea lui 1 din sesquiclorhidratul acidului cianhidric $2HCN \cdot 3HCl$ (în realitate $6HCN \cdot 9HCl$) prin tratarea acestuia cu chinolină ¹²:



Prima etapă a acestui proces apare similară formării 1,3,5-diclorbenzenului din hexaclorciclohexan prin dehidroclorurare - aromatizare.

Prin efectul +I, introducerea de radicali alchilici ca substituenți ai nucleului 1,3,5-triazinic, trebuie să mărească puțin bazicitatea (care rămâne încă redusă), sporind totodată, întrucâtva, stabilitatea nucleului, cum am relevat la pag.5. TMT (2) formează în soluție eterică uscată, cu HCl gazos, un diclorhidrat $C_6H_9N_3 \cdot 2HCl$, iar cu acidul picric un monopicrat ²⁵.

Substituția cu resturi arilice la nucleul 1,3,5-triazinic anulează, practic, slaba bazicitate a acestuia: 2,4,6-trifenil-1,3,5-triazina este insolubilă în apă și în acizi diluați. Un caracter bazic n-a fost nici cum semnalat la această substanță care se topește la 233°C și fierbe sub pres.atm. la temp. $> 350^\circ C$ ^{110b}. Aci stabilizarea foarte pronunțată a nucleului se datorează desigur conjugării extinse a acestuia cu restul sau resturile arilice, care pot fi obligate să exercite un efect +M din cauza acțiunii sale atrăgătoare de electroni.

Un efect similar îl au, bineînțeles, substituenții heterogeni cu efecte -I dar +E: 2,4,6-triclor-1,3,5-triazina (clorura de cianuril) și 2,4,6-trialcoxi-1,3,5-triazinele sînt deasemenea lipsite de bazicitate în sensul obișnuit (poate doar în prezenta unor acizi foarte tari ca H_2SO_4 să dea naștere, parțial, formelor monoprotionate) ^{110c}.

Lipsa datelor experimentale precise și amănunțite nu permite a ilustra cantitativ influența particulară a fiecărui substituent heterogen. Totuși unele efecte pot fi deduse indirect din studiul derivaților cu mai mulți substituenți (inclusiv homogeni).

La substituirea unui atom de hidrogen din ciclul triazinic cu o grupare $-NH_2$ bazicitatea crește: efectul este aditiv în cazul a două sau trei asemenea grupări (tabelul 2.8, compuși 1 + 5):

Tabelul 2.8

Valori pK_a ale unor specii mono-, respectiv bi- sau chiar tri-protonate, determinate în apă la $t = 20 + 25^\circ C$

Nr. crt.	Compusul	Specia ionică	pK_a	Bibliografie
1.	1,3,5-Triazină	+1	1	107; 108
2.	2-Amino-4,6-dimetil-	+1	3,6	109
3.	2,4-Diamino- (formoguanamina)	+1	5,9 ? ; 3,9	111; 108
4.	2,4-Diamino-6-metil- (aceto-guanamina)	+1	4,6	111; 108
5.	2,4,6-Triamino- (melamina)	+1	5,0 ; 5,16	112; 113; 109; 111; 107; 114; 115;
		+2	0,2 ; 0	107; 114
		+3	-3	107
6.	2,4-Diamino-6-diethylamino-	+1	5,23	111
7.	2-Amino-4,6-bis (diethylamino)-	+1	5,53	111
8.	2,4-Diamino-6-fenilamino-	+1	4,65	111

Schimbarea structurii nucleului aduce mari schimbări în proprietățile bazice ale melaminelor substituite. Am văzut la pag.9 că izomelaminele sînt baze mai puternice decît melaminele "normale" cu 5 ordine de mărime. Deci bazicitatea slabă este legată de forma "normală" și nu de cea "izo".

Inlocuirea grupelor amino din melamină cu alte grupări descrește bazicitatea derivaților; fenomenul este clar sesizabil în tab.2.8, compuşii 5, 3, 2 și tab. 2.9, compuşii 9 + 11 și 12 + 16. Deosebit de semnificative sînt efectele grupelor metoxi-, metil-tiol- și cloro (compuşii 9, 10, 11 și 15).

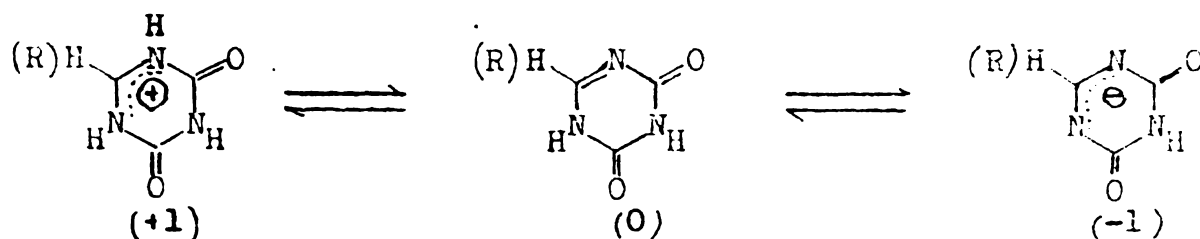
Interesant este că atunci cînd se introduce o grupă -OH -ceea ce înseamnă de fapt un atom de O dublu legat de carbon și un H la unul din atomii de N (v.pag.6-9) - apare un caracter amfoter, adică o aciditate sensibilă a grupei sau grupelor NH nucleare, fără suprimarea bazicității substanței, care rămîne și ea mai pronunțată decît ar fi de așteptat la prima vedere. Efectul este explicabil prin crearea în inelul triazinic a unor constelații distincte amidice sau imidice

Tabelul 2.9

Valori pK_a determinate în apă ($t = 20 - 25^\circ C$)

Nr. crt.	Compusul	Specia ionică	pK_a	Bibliografie
9.	2-Metoxi-4,6-di (izopropil-amino)-	+1	4,28	116
10.	2-Metil-tio- "	+1	4,05	116
11.	2-Cloro- "	+1	1,85	116
12.	2,4-Diamino-6-oxo-3H-amelina	+1 +2	4,5; 4,7 -2,0; -1,4	114; 107; 115 107; 108;
13.	2,4-Diamino-6-tiol- (tioamelina)	+1	3,8	117; 108;
14.	2-Amino-4,6-dioxo-3H,5H- (amelida)	+1 0 -1	1,8; 2,8 6,9; 7,0 13,4	114; 107; 115 107 107; 108
15.	2,4,6-Trimetoxi-	+1	0,2	107
16.	2,4,6-Tritiol- (acidul tritio-cianuric) ^{x/}	0 -1	4,96 8,0	108; 118 108; 118
x/ Pentru 2,4,6-trioxo-hexahidro-triazina			acidul cianuric v.pg.11.	

(lactamice) pe de o parte și amidinice pe de alta. În amelidă (compusul 14) și în "guanide" (1H sau 3H sau 5H-2oxo-4-amino-triazine: v. mai sus pag.7) dar mai ales în "guanamide" (3H,5H-2,4-dioxo-triazine: v.pag.24 și 25) fenomenul este deosebit de pregnant: toate aceste triazine sînt net amfotere, putînd suferi cu ușurință atât protonare (în mediu acid) cît și deprotonare (în mediu alcalin). Foarte probabil cheia fenomenului rezidă în conjugarea izovalentă ce caracterizează atât anionul cît și cationul constelațiilor amidinice, astfel că în special guanamidele sînt net titrabile cu 1 echiv. de bază și formează pe de altă parte monohidrați bine definiți, stabili (pag.25).



Relevînd faptul previzibil că tiol-triazinele sînt baze mai slabe, respectiv acizi mai tari, decît 1 sau 3 sau 5H-oxo-tria-

zinele care constituie analogii lor hidroxilici), (tab.2.9, compușii 12, și 13, respectiv 16 în comparație cu acidul cianuric), voi menționa în încheiere că diverși cercetători ¹¹⁹⁻¹²² au încercat să coreleze valorile pK_a cu constantele de substituient σ din ecuația lui Hammett, de unde în unele cazuri s-a dedus poziția protonării.

2.2.2.- Alte manifestări ale caracterului N-nucleofil.

Fără pretenția de a cuprinde integral și în detaliu datele existente privind astfel de manifestări, voi viza rezumativ numai pe acelea care fie că prezintă după aprecierea mea vreun aspect interesant din punct de vedere teoretic, fie că s-au bucurat de aplicații practice uneori importante (motiv pentru care am și fost solicitat, în afara obiectivelor inițiale relative la unele manifestări ale caracterului electrophil, să studiez și un caz particular, în vederea unor astfel de aplicații). Astfel voi aminti pe scurt doar:

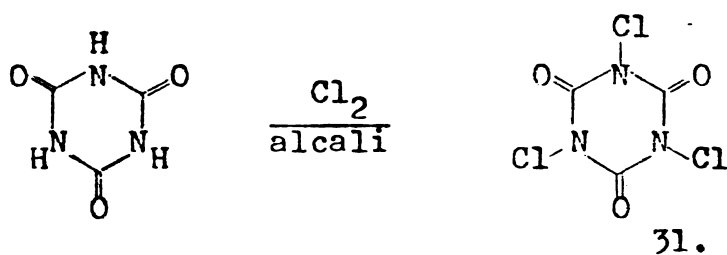
- obținerea unor N-halogeno-derivați
- alchilarea la atomii de azot ai nucleului cu halogenuri sau sulfatați de alchil și cu diazoderivați alifatici, respectiv
- substituația atomilor de H legați de azotul nucleu prin aditii nucleofile la grupe (homo- sau heterogene) nesaturate.

2.2.2.1.- Obținerea de N-halogeno-derivați.

Astfel de compuși, care se comportă ca amide ale acidului hipocloros și îl generează prin acțiunea apei (eventual la ușoară încălzire), au fost obținuți și caracterizați până în prezent numai de la acidul cianuric, dar nu încapă îndoială că și "guanami" le" (2,4-dioxo-1H,3H-triazinele) sau alte oxo-hidro-triazine se pretează să-i formeze în condiții similare (v. și pag.28).

Reacția de clorurare la azot are importanță în cazul acidului cianuric pentru obținerea așa zisului "acid triclor-izocianuric" (sau "triclorimino-cianuric" cum l-au numit descoperitorii săi Chattaway

și Waldmore încă la 1902 ¹²³), în fapt a 1,3,5-triclor-2,4,6-trioxo-
-hexahidro-1,3,5-triazinei (31.) care s-ar mai putea numi și tri-
clor-tricarbimidă.



Aceasta are largi aplicații ca dezinfectant, întocmai ca și cloramina T și altele analoge, cu marele avantaj că conține de trei ori mai mult "clor activ"/moleculă decât ele. Este o substanță cristalină, incoloră, cu miros de acid hipocloros, p.t. 145°, puțin solubilă în apă și cloroform, de loc în ligroină.

Se poate sintetiza în laborator cu 90% rand. în substanță pură, prin tratarea acidului cianuric dizolvat într-o soluție 5% de KOH (exact 3 moli) cu un curent rapid de clor la 0°C ¹²⁴. De asemenea trecând un curent de clor, activat în UV peste un film răcit de soluție de acid cianuric în NaOH apos ^{125a}, sinteză realizată și la scară pilot ^{125b}. Însfârșit din COCl₂ și NH₃, tratând intermediarul (acidul cianuric) cu un exces de 15% soluție de NaOH și Cl₂ la 5° ¹²⁶. Acestui ultim procedeu, care se pretinde a da 85% rand., i-au fost aduse mai recent diverse perfecționări ¹²⁷⁻¹²⁹.

Când compusul 31. a fost încălzit cu ciclohexenă la 60° în CCl₄ s-a obținut 3-clorociclohexenă împreună cu acid cianuric și ceva produse rășinoase, întocmai ca și cu alte N-halogenoimide ¹³⁰.

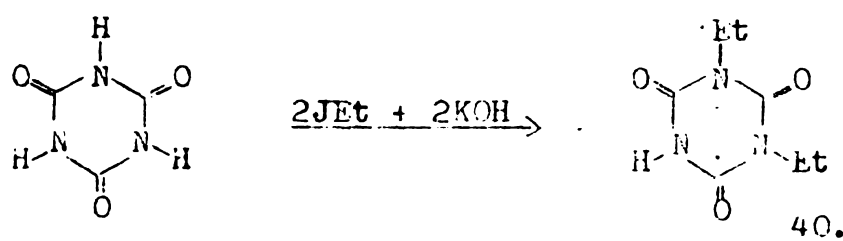
Despre analogii 1,3,5-tribromo- și -triiodo-2,4,6-trioxo-triazină, vezi monografia lui Smolin și Rappoport asupra 1,3,5-triazinelor ¹³¹.

2.2.2.2.- Alchilarea la atomii de N ai nucleului.

Cu privire la acțiunea agenților clasici de metilare și în general de alchilare (halogenuri sau sulfați alchilici) asupra reprezentantului fundamental 1 sau homologilor săi alchilici (de ex. 2), deasemenea asupra aril-triazinelor, nu se găsește nimic în literatură. Ar fi de așteptat să se formeze în prima instanță săruri de 1-alchil-triaziniu. Dar nu încapă îndoială că dobândirea de către nucleul triazinic simetric a unei sarcini cationice trebuie să-l facă total instabil datorită polarizării și deci dislocării extreme a sextetului aromatic, cu alte cuvinte alchilarea să se soldeze imediat cu desfacerea nucleului și formarea unor produse de degradare.

Există în schimb încă din secolul trecut destule exemple de N-alchilări ale unor hidroxi-(C-oxo-N-hidro-)-1,3,5-triazine, în care unul sau mai mulți atomi de N nucleari atașează câte un atom de H și care posedă precum am văzut un caracter amfoter, fiind ceva mai bazice și concomitent destul de acide.

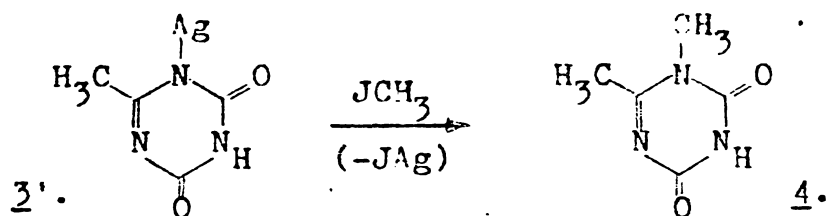
Prima N-alchilare a fost realizată în 1859 de A. Habich și N. Limpricht ¹³² în cazul acidului cianuric prin încălzirea acestuia cu KOH și C₂H₅-O-SO₂-O K, totul în soluție etanolică. Autorii au obținut 1,3-dietil-5H-2,4,6-trioxo-triazina ("izocianuratul dietilic") 40, amestecată însă cu tris-N-etil-derivatul, amestec greu de purificat. Ulterior 40 a mai fost obținut ¹³³ prin tratarea cianuratului fie mono- fie dipotasic cu J-Et:



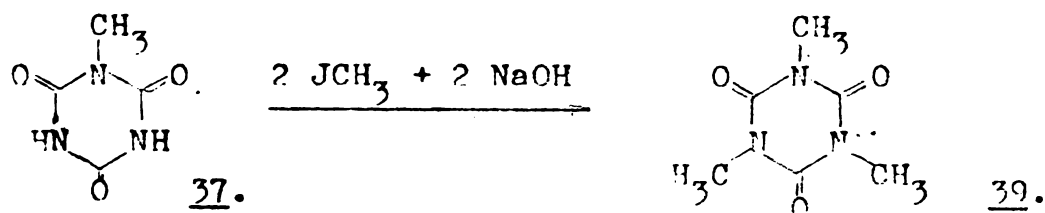
Topirea alcalină a produsului a dat EtNH₂ și K₂CO₃. ¹³³

În 1897 A. Ostrogovich ¹³⁴ a efectuat, cel dintâi, N-metilarea

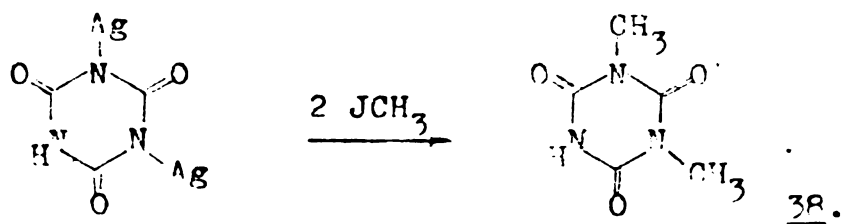
"acetoguanamidei" (1H,3H-2,4-dioxo-6-metil-triazinei) prin încălzirea derivatului său monoargentic 3' cu J-CH₃, obținând ceea ce s-a dovedit mai târziu ¹³⁵ a fi 1,6-dimetil-derivatul (4.) (principial ar fi fost deopotrivă posibilă alternativa 3,6-dimetil-):



Tot în 1897, E.Fischer și F.Frank ¹³⁶ au observat că prin tratarea cu alcali și JCH₃ a 1-metil-2,4,6-trioxo-3H,5H-triazinei 37 ("izocianuratul monometilic", obținut de ei printr-o sinteză nucleară din 1,7-dimetil-triuret sub acțiunea alcaliilor apoși) ca și a 1,3-dimetil-derivatului 38., rezultă tris-(N-metil)-derivatul ("izocianuratul trimetilic" sau 1,3,5-trimetil-2,4,6-trioxo-hexahidro-triazina) (39):

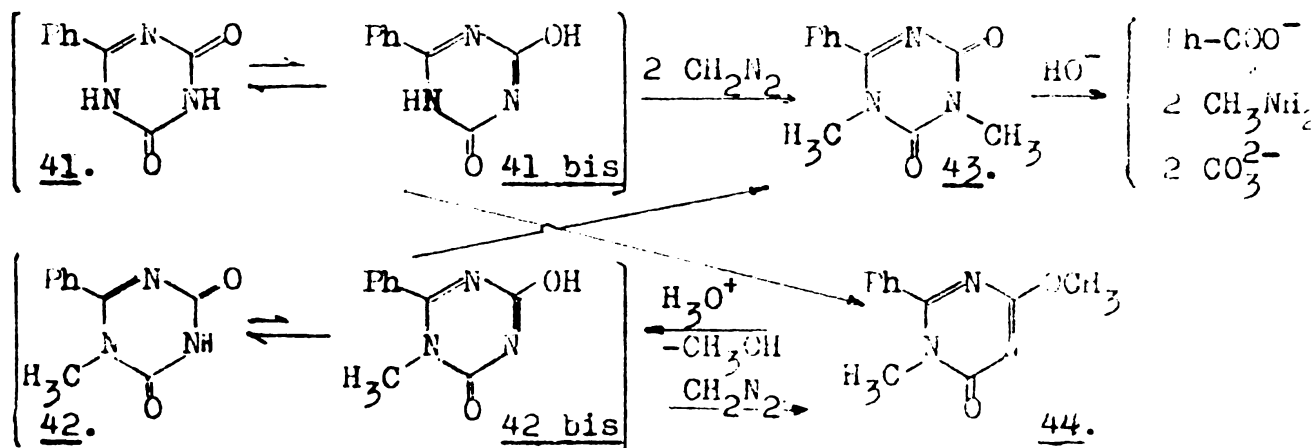


"Izocianuratul dimetilic" (38) (obținut și el pentru prima oară în 1881 de A.Hoffmann prin încălzirea 1-metil-3-acetil-ureei ¹³⁷) s-a dovedit mai târziu ¹³⁸ a putea fi obținut în mică cantitate și direct prin metilarea cianuratului de Ag cu JCH₃:



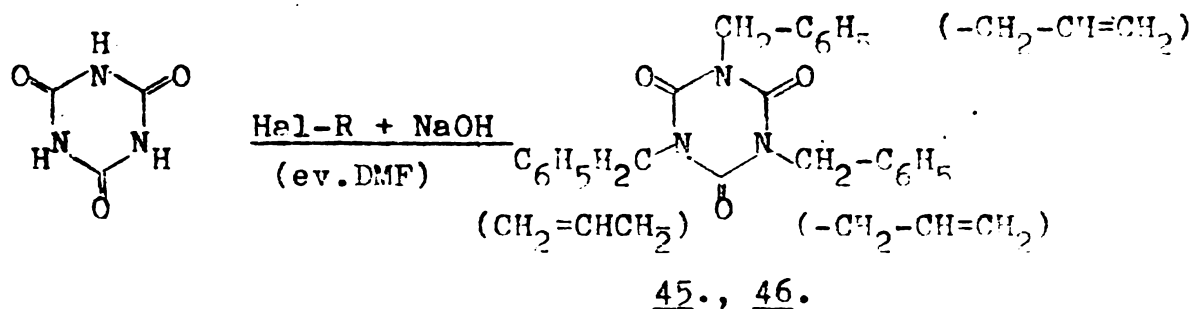
Despre N-metil și N-etil-derivatii acidului cianuric am amintit mai înainte (pag.13) că ei rezultă prin metamerizarea termică a cianuraților O-alkilici corespunzători (v. și ref.10) la pag. 398,399 400, 402).

În privința N-alkilării acestui tip de triazine (v.p. acidul cianuric și ¹³⁹), găsim deosebit de interesant faptul că, folosind în acest scop diazometanul, precum au făcut E. Bloch și H. Sobotka ¹⁴⁰, se pot obține, cel puțin în unele cazuri, (pe lângă N-alkil) și O-alkil derivați. Astfel, 2,4-dioxo-3H,5H-6-fenil-triazina (41.) dă cu CH_2N_2 doi dimetil-derivați din care unul s-a dovedit a fi 3,5-dimetil-2,4-dioxo- (43.) dând la topire alcalină acid benzoic și mai mult de 1 mol metilamină, iar cellalt 2-metoxi-5-metil-4-oxo-6-fenil-triazina (44.), căci la analiza funcțională a arătat prezența unei grupe metoxilice. În adevăr, prin hidroliza acidă 44 a dat monometil-derivatul 42 (și un mol de CH_3OH), iar printr-o nouă metilare cu CH_2N_2 acesta a trecut iarăși într-un amestec de 43 cu 44. Faptul se datorează după părerea noastră calității diazometanului de reactiv specific pentru protoni (cu cari reacționează precum se știe cu o viteză proporțională cu tăria acidului) și prezenței, în echilibru cu forma dilactamică 41, a unei concentrații sensibile de 41 bis (respectiv 42 bis, mult mai acizi), astfel că CH_2N_2 ajunge să formeze și compusul 44, pe lângă 43, într-o proporție mai mare decât cea a echilibrului inițial, permițând izolarea lui (Smolin și Rapoport ¹³³ p.208 nu încearcă să explice în acest mod formarea amestecului, atribuind triazinei 41, pur și simplu structura dilactamică, 2,4-dihidroxilică, și lăsând astfel neclarificat motivul real al rezultatului):



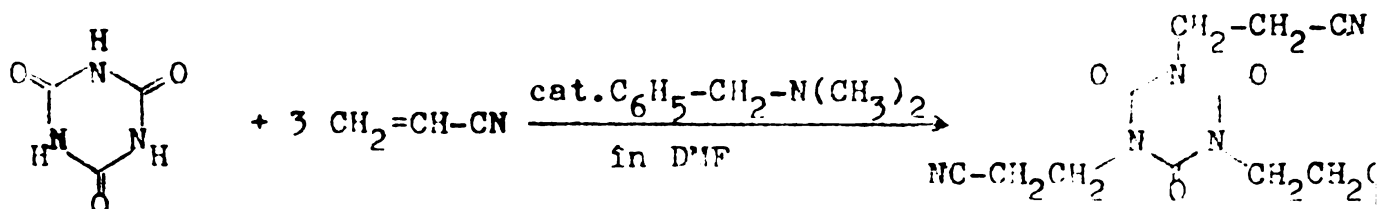
În cazul acidului cianuric ¹⁴¹ tratarea cu diazometan pare să dea naștere exclusiv la tris-(N-metil)-derivatul (39.). Dimpotrivă acetoguanamida (3, pag.21) se comportă ca și benzoguanamida, căci duce, după cum a arătat Piskala ¹⁴², la un amestec de 3,5-dimetil-derivat (5.) cu 2-metoxi-4-oxo-5,6-dimetil-1,3,5-triazină. Este ceea ce a făcut ca în laboratorul nostru să fie adoptată, pentru obținerea lui 5 cu mai bun randament (87%), metoda alchilării cu $SO_4(CH_3)_2$ în mediu alcalin ¹⁴³. Încălzind pe 5 cu JCH_3 în tub închis timp de 6 ore s-a obținut și sarea cuaternară 6. (pag.21) ¹⁴².

Este de relevat, pe de altă parte, obținerea "izocianuratului tribenzilic" (45.) ¹⁴⁴⁻¹⁴⁷ și mai ales a celui trialiilic ¹⁴⁸⁻¹⁵¹ (46.) (care a dobândit importanță în industria maselor plastice), prin reacția acidului cianuric cu halogenurile de benzil, respectiv alil, în prezența bazelor:

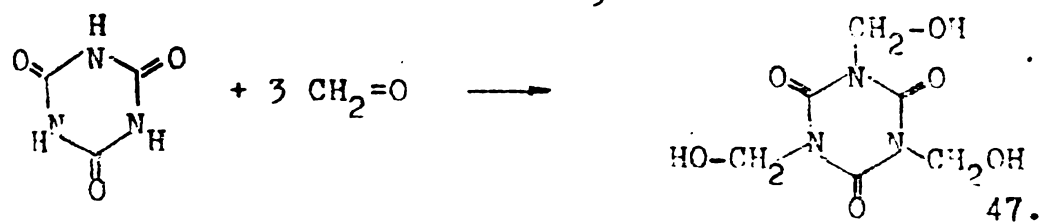


2.2.2.3.- Substituația atomilor de H legați de azotul nuclearei prin adății nucleofile la grupe funcționale nesaturate (homo- sau heterogene).-

a) Printre reacțiile din această categorie este de menționat mai întâi (din p.v. sistematic) β-ciano-etilarea acidului cianuric prin adăția sa nucleofilă la dubla legătură activată a acrilonitrilului. Reacția de adăție este catalizată de amine terțiare (dimetilbenzil-amină) în mediu de DMF ^{152,153}:

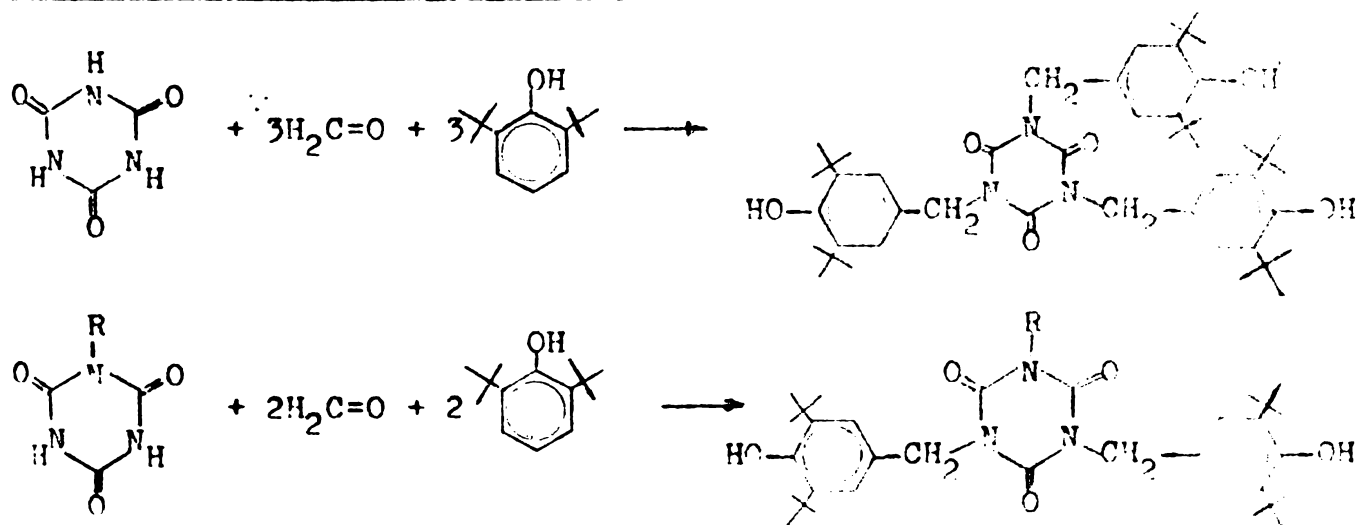


b/. Reacțiile de aditie la formaldehidă prezintă un interes deosebit datorită reactivității compusului trimetilolic 47, care rezultă, acesta permițind cu ușurință substituția celor trei grupe -OH prin diverse alte grupe ca -Cl, -OCH₃, -OAc, -CO-NH-Ph ¹⁵⁴:

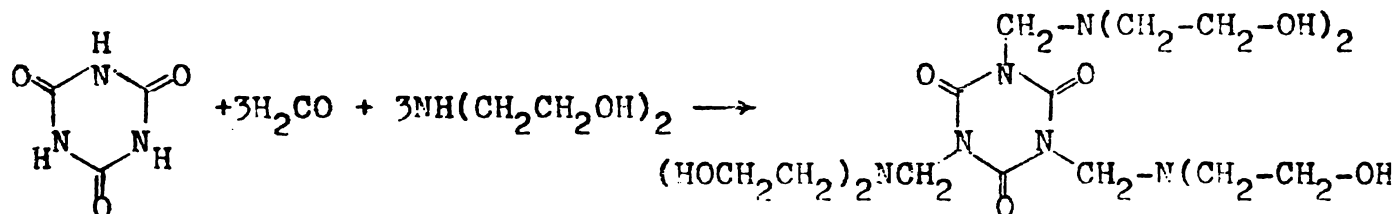
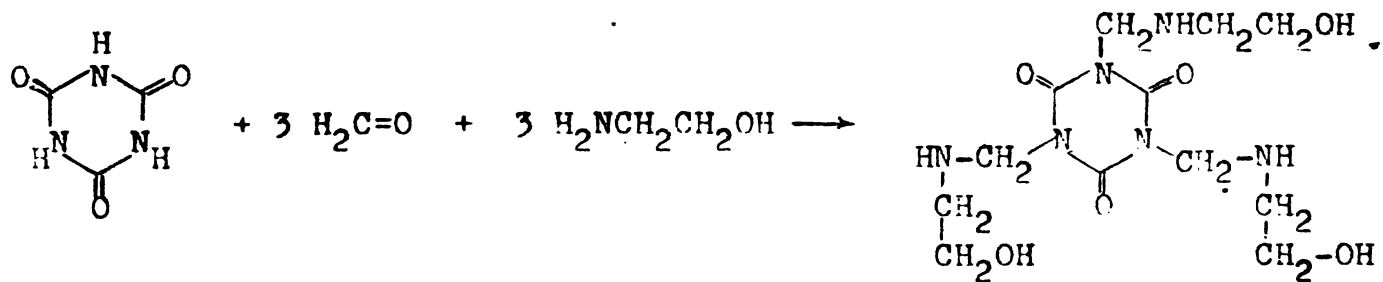


Tris(hidroxi-metil)-"izocianuratul" (47) se poate autocondensa dând produse macromoleculare ¹⁵⁵. Deasemeni prin reacții de tip Mannich el se poate condensa cu fenol (fenol sau rezorcină) ducând la rășinile cianur-fenol-formaldehidice de calitate superioară ^{156,157}. Înefirșit s-au obținut rășini și prin condensarea similară a acidului cianuric cu formaldehida și melamina sau o guanamină ¹⁵⁸.

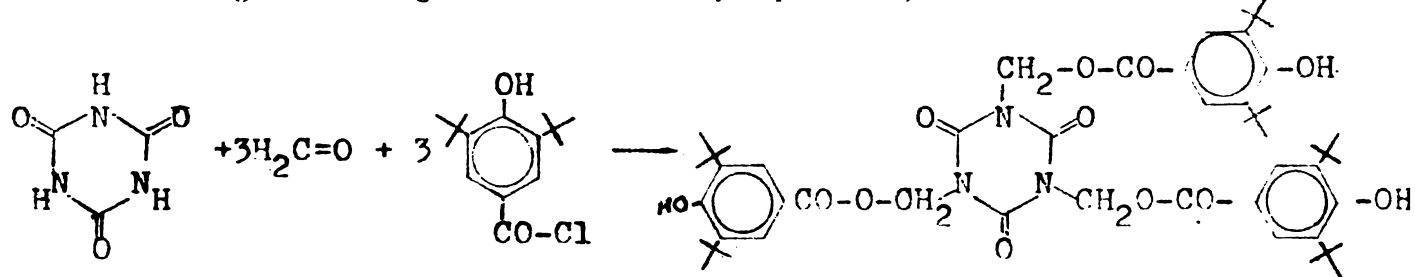
Cînd în astfel de reacții Mannich ale acidului cianuric (sau monoalchil-"izocianuraților") cu formaldehida și fenolii, s-au folosit fenoli impiedecați steric /de ex. 2,6-di-(t-Bu)-fenolul/ s-au obținut antioxidanți pentru poliolefine cu proprietăți extrem de avantajoase ¹⁵⁹.



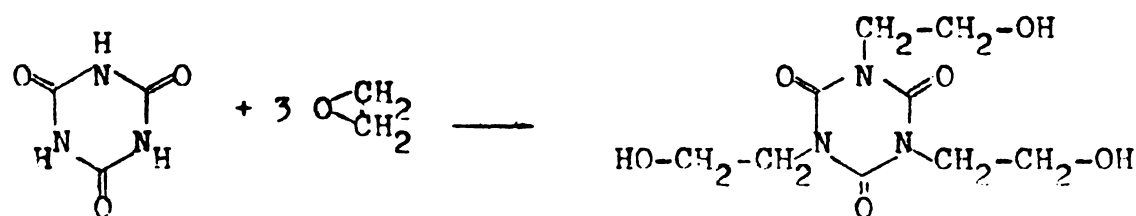
c/. Tot o reacție de tip Mannich este cea pe care acidul cianuric și formaldehida o dau cu etanolaminele (mono- și di-), ducând la polioli importanți pentru industria poliuretanelor expandați ^{161,162}:



d/. Pe lângă reacțiile în care grupele OH ale compusului metilolic intermediar se elimină împreună cu un hidrogen activ, s-au realizat și esterificări ale acestor grupe cu cloruri de acil, obținându-se alți derivați esterici cu proprietăți antioxidante ¹⁶³.



e/. În sfârșit menționez reacțiile de adiție la oxirani, care reprezintă (în cazul oxiranului însuși) N-beta-hidroxi-etilări ¹⁶⁴⁻¹⁷¹



Aceștia se pot condensa cu fenoli în prezența unor catalizatori Friedel-Crafts (ZnCl_2 , H_2CO_4 , AlCl_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$), dând pe lângă produsul de condensare cu 3 moli de fenol și un produs macromolecular de autocondensare ^{166,167}.

2.2.2.4. Sensibilitatea unor substituii (și adii) nucleofile la cataliza generală prin acizi (resp. la cataliza electrofilă).

Nucleofilia atomilor de N din ciclu (care determină bazicitatea mai mult sau mai puțin slabă a 1,3,5-triazinelor) este responsabilă în ultimă analiză și pentru sensibilitatea la care ne referim acid datorată în mod evident protonării (uneori chiar numai asocierii) triazinelor de către donori de protoni, respectiv formării unor complecși cu acceptorii unei perechi de electroni neparticipanți (cataliză electrofilă), generînd astfel intermediari în care unul din acești atomi de N și prin influență directă atomii de C din ciclu sînt pozitivi, ultimii prezentînd așadar o electrofilie accentuată în comparație cu substratul. Fără a fi apanajul exclusiv al nucleului 1,3,5-triazinic (căc fenomenul are în realitate un caracter general în domeniul heteroarenelor azotate hexaatomice)¹⁷⁵, el se întîlnește însă cel mai frecvent și cu aspectele cele mai pregnante tocmai în cazul 1,3,5-triazinelor.

În cele ce urmează voi cita cîteva exemple diverse, care se adaugă celor deja semnalate ocazional, la pag. 4 și 5 ale prezentei lucrări, privind sensibilitatea la cataliza generală prin acizi a desfacerii hidrolitice a nucleului în cazul particular al triazinei fundamentale (1) (pag.4) și în cel al TMT (2) (pag.5), cînd s-a amintit și acțiunea catalizatorilor electrofili în depolimerizarea lui 1 la HCN sau rolul catalitic jucat de ionii Mg^{2+} în adia nucleofilă a carbanionilor $R:^-$ la TMT.

Eficiența acestor influențe catalitice depinde așadar în primul rînd de bazicitatea azotului heterociclic și în al doilea rînd, firește de tăria agentului acid (resp. de electrofilia catalizatorului). Introducerea unor substituenți puternic atrăgători de electroni le poate reduce practic la zero, pe cînd cei donori le pot favoriza considerabil.

Astfel, hidroliza unui atom de Cl din triclorura de cianuril este, în primă instanță, insensibilă la cataliza acidă, datorită puternicului efect -I al atomilor de Cl care anihilează practic bazicitatea nucleului ^{172, 173}. Totuși Cockerill și colab., care au lucrat în soluții acide mai tari (H_0 între -0,03 și -2,1), constată o creștere a constantei de viteză cu H_0 , ceea ce reflectă o cataliză specifică prin hidrogenioni, etapa determinantă de viteză implicând atacul apei asupra carbonului electrophil purtător al alorului. ¹⁷⁴

Sensibilitatea la cataliză acidă crește considerabil prin substituirea unuia sau a doi atomi Cl prin grupări -OH (ceea ce înseamnă efectiv C-oxo-N-hidro-) sau -NHR, dar este în parte compensată de scăderea caracterului electrophil al triazinei. Așa se explică scăderea vitezei substituției hidrolitice când trecem de la 1H-2,6-diclor-4-oxo- la 1H,5,6-2-clor-4,6-dioxo-triazină, respectiv la diclor-amino- la clordiamino-triazină, deși bazicitatea crește în aceeași ordine.

Tabelul 2.10 prezintă date semnificative privind aspectele de mai sus și altele similare.

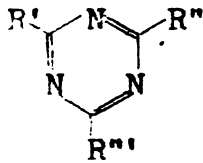
În cazul 1H,2-amino-6-clor-4-oxo-triazinei se remarcă o viteză de reacție mult mai mare decât în cazul 2,4-diclor-6-amino-triazinei, ceea ce se datorează probabil unei creșteri a bazicității mult mai mari decât scăderea caracterului electrophil.

2,4,6-triamino-triazina (melamina), deși considerabil mai bazică prezintă o viteză de hidroliză mult mai mică decât aproape toate halogenotriazinele din tabel, ceea ce poate fi pus pe seama mării scăderi a electrophiliei nucleului.

În solvenți, solvatarea prin legături de hidrogen poate mări în mod considerabil viteza substituției nucleofile, după cum reiese din exemplele cuprinse în tab. 2.11. Creșterea foarte importantă a vitezei de reacție în cazul metil-derivaților unor 4-clor-pirimidine la trecerea de la toluen la etanol ca mediu, este în mare măsură anihilată la

Tabelul 2.10 175.

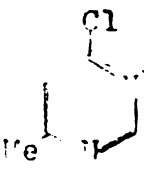
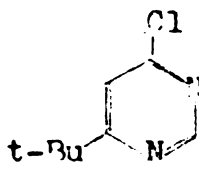
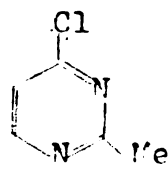
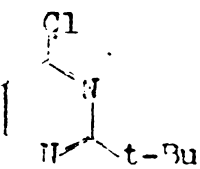
Sensibilitatea la cataliza acidă a reacțiilor de substituție hidrolitică ale citorva triazine divers substituie, în funcție de natura substituenților

			Grupa care se substitue	Condiții	$10^3 \cdot k_2 = \frac{10^3 \cdot k_1}{[H_3O^+]}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$
R'	R''	R'''			
-Cl	-Cl	-Cl	R'	H ₂ O; 25°C	sensibilă numai la H ₀ < -0,03
-Cl	-Cl	=O; N-hidro	R'	H ₂ O; 25°C	395.10 ³
-Cl	=O (N-hidro)	=O; N-hidro	R'	H ₂ O; 25°C	84,2.10 ³
-Cl	-Cl	-NHC ₆ H ₄ SO ₃ H(p)	R'	H ₂ O; 25°C	0,1.10 ³
-Cl	=O (N-hidro)	NHC ₆ H ₄ SO ₃ H(p)	R'	H ₂ O; 25°C	230.10 ³
-Cl	-NHC ₆ H ₅	-NHC ₆ H ₄ SO ₃ H(p)	R'	H ₂ O; 40°C	1,00.10 ³
-NH ₂	-NH ₂	-NH ₂	R'	H ₂ O; 100°C	0,13.10 ³

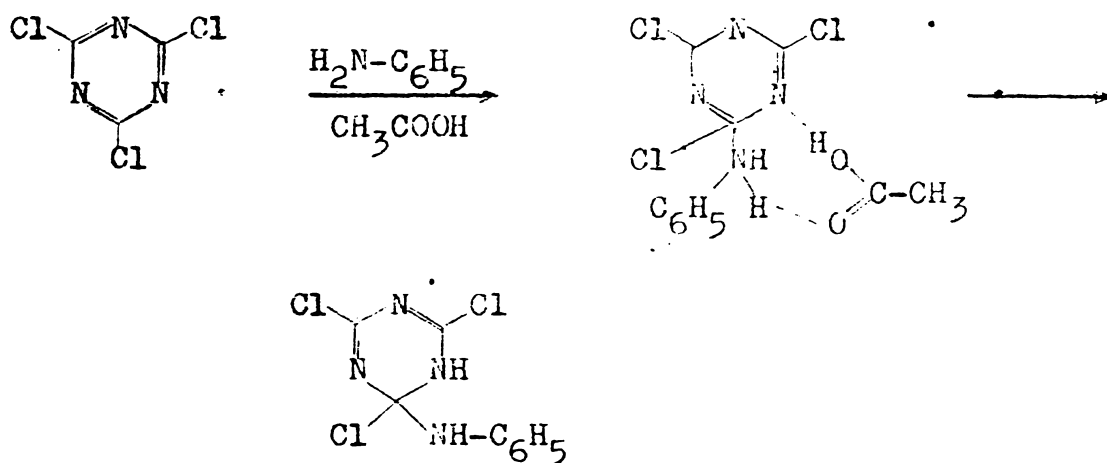
homologii tert-butilici, la cari apare o împiedecare sterică a solvării 176. Pe cînd la homologul 6-tert-butilic se împiedecă steric solvatarea unei singure grupe aza, la cel 2-tert-butilic ambele grupe sînt considerabil mai puțin solvatate:

Tabelul 2.11

Solvatarea în solvenți protici a unor 4-clor-pirimidine la reacția cu piperidină

				
0,42	0,26	0,66	0,28	Toluen 10 ⁻⁴ ; 30°C
21,4	8,33	30,0	1,73	Etanol 10 ⁻⁴ ; 30°C

În solvenți aprotici nepolari, cu o capacitate de solvatare redusă, poate interveni acțiunea catalitică a unor compuși capabili să formeze legături de hidrogen atât prin cedare cât și prin acceptare de protoni (așa zisi "catalizatori bifuncționali")¹⁷⁷. În prezența acestui tip de compuși devin posibile stări de tranziție ciclice cum este cea formulată în exemplul următor, care redă substituția unui atom de clor din clorura cianurică sub acțiune anilinei:



Procesul adoptă și un curs autocatalitic, dat fiind că dicloro-phenil-amino-triazina se dovedește a fi ea însăși catalizator, desigur similar cu acidul acetic (reacția cu N-metil-anilina nu prezintă autocataliză!). Astfel constantele de viteză au doar o semnificație orientativă. Reiese totuși clar că nu este vorba de o cataliză acidă simplă, deoarece compuși mai puțin acizi (ca acidul acetic din exemplul formulat mai sus) au o influență mult mai mare decât alții mai acizi, ca de ex. acidul tricloroacetic (tab.2.12).

Tabelul 2.12.

Cataliza bifuncțională (și autocataliza) în substituția nucleofilă azinică ¹⁷⁷.

Reacția triclorurii de cianuril (0,025 M) cu anilina (0,050 M) în benzen la 25°C.

Catalizator	k_2^* mol.l ⁻¹ .min ⁻¹	k_3 mol ² .l ⁻² .min ⁻¹
-	13,4	-
2,4-Diclor-6-fenilâmno-1,3,5-triazină 0,04 M	125	3140
2-Hidroxi-piridina (0,01 M)	75,2	7520
4-Hidroxi-piridina (0,025 M)	14,0	-
CH ₃ -COOH (0,016 M)	114,0	7150
Cl ₃ C-COOH (0,020 M)	22,7	1140

* După 10 min. de la începutul reacției.

3. C O N T R I B U T I I O R I G I N A L E

3.1. CINETICA SCHIMBULUI IZOTOPIC H-D LA NIVELUL GRUPELOR METILICE ALE 2,4,6-TRIMETIL-1,3,5-TRIAZINEI IN D₂O SI IN CATALIZA BAZICA PRIN DO⁻ 178.

Evaluări ale activității grupelor metilice în domeniul compușilor C-metil-1,3,5-triazinici, pe calea determinărilor de viteze ale schimbului protonilor cu deuteroni în D₂O și în condiții adecvate de pH (pD), au fost inițiate în laboratorul nostru în cazul "acetoguanamidei" (1H,3H-6-metil-2,4-dioxo-1,3,5-triazinei) și a derivaților săi N-metilați, după cum s-a arătat mai înainte (v. pag. 21-26).

Atenția noastră aflându-se îndreptată încă mai de mult asupra 2,4,6-trimetil-1,3,5-triazinei ("TMT"), pe linia aceluiași interes generic față de evidențierea și evaluarea comparativă a intensității diferitelor manifestări ale puterii atrăgătoare de electroni a nucleului s-triazinic^{26,71}, ne-a apărut interesant să luăm în studiu și această C-metil-s-triazină, mai ales că cercetarea se anunța sensibil facilitată de faptul că această substanță prezintă o bună solubilitate în apă.

Intre timp, în cadrul unui studiu aprofundat asupra spectrelor IR și Raman ale TMT, alți autori¹⁷⁹ au publicat și spectrul său de RMP care era de fapt încă necunoscut, ceea ce este evident că nu împieteză asupra datelor noastre cinetice de mai jos.

Se știe că homologii mono-, di- și trialchilici ai 1,3,5-triazinei sînt în general mai stabili față de HO⁻ dar sensibili la acțiunea acizilor apoși care - în ciuda bazicității destul de reduse a nucleului triazinic fundamental²⁵ - determină mai mult sau mai puțin rapid clivajul hidrolitic al sistemului heteroarenic, procesul decurgînd neîndoielnic prin intermediul speciei monoprotonate DH^+ .

firește mult mai electrofilă decît baza și ca atare susceptibilă să sufere chiar adiția nucleofilă a apei la un atom de carbon ²⁶. Era deci de așteptat că TMT nu se va lăsa supusă la studiul schimbului izotopic decît în mediu bazic.

Totuși am considerat oportun să verificăm înainte de toate pe cale spectrofotometrică în UV, cam de la ce valoare pH < 7 TMT începe să sufere destul de rapid această hidroliză. După cum arătăm în partea experimentală, prevederea ne-a fost integral confirmată: la temperatura ambiantă hidroliza acidă (care duce la cîte 3 moli de CH₃COOH și NH₄⁺ ²⁵) dobîndește o viteză măsurabilă chiar la pH 4, iar la pH 3 este practic completă în 24 de ore.

Dat fiind faptul că în general viteza schimbului H - D la nivelul grupelor CH₃ active este foarte mică în intervalul de pH 3 + 9, am limitat măsurătorile noastre la domeniul 9,8 + 13,2. Modul preparării soluțiilor în D₂O la diferite valori pH (fără corecție pentru pD) și condițiile de înregistrare a spectrelor de RMP sînt descrise și ele în partea experimentală.

Prezentăm în fig. 3.1 atît spectrul de r.m.p. al trimetel-s-triazinei, cît și variația în timp a intensității semnalului grupei CH₃. Se observă că spectrul substanței dizolvate în D₂O prezintă semnalul grupelor CH₃ la valoarea $\delta = 2,58$ ppm. (în CCl₄ autorii citați ¹⁷⁹ au găsit $\delta = 2,46$ ppm.).

În tabelul 3.2 sînt prezentate datele cinetice obținute pe baza înregistrărilor din fig. 3.1, în condițiile precizate atît în aceasta cît și în fruntea tabelului.

Reprezentarea grafică a acestor date (fig. 3.3) scoate în evidență faptul că procesul schimbului izotopic este caracterizat inițial printr-o valoare observată a constantei de viteză de ordin pseudo-unu:

$$k_1'(\text{obs}) = 13,4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

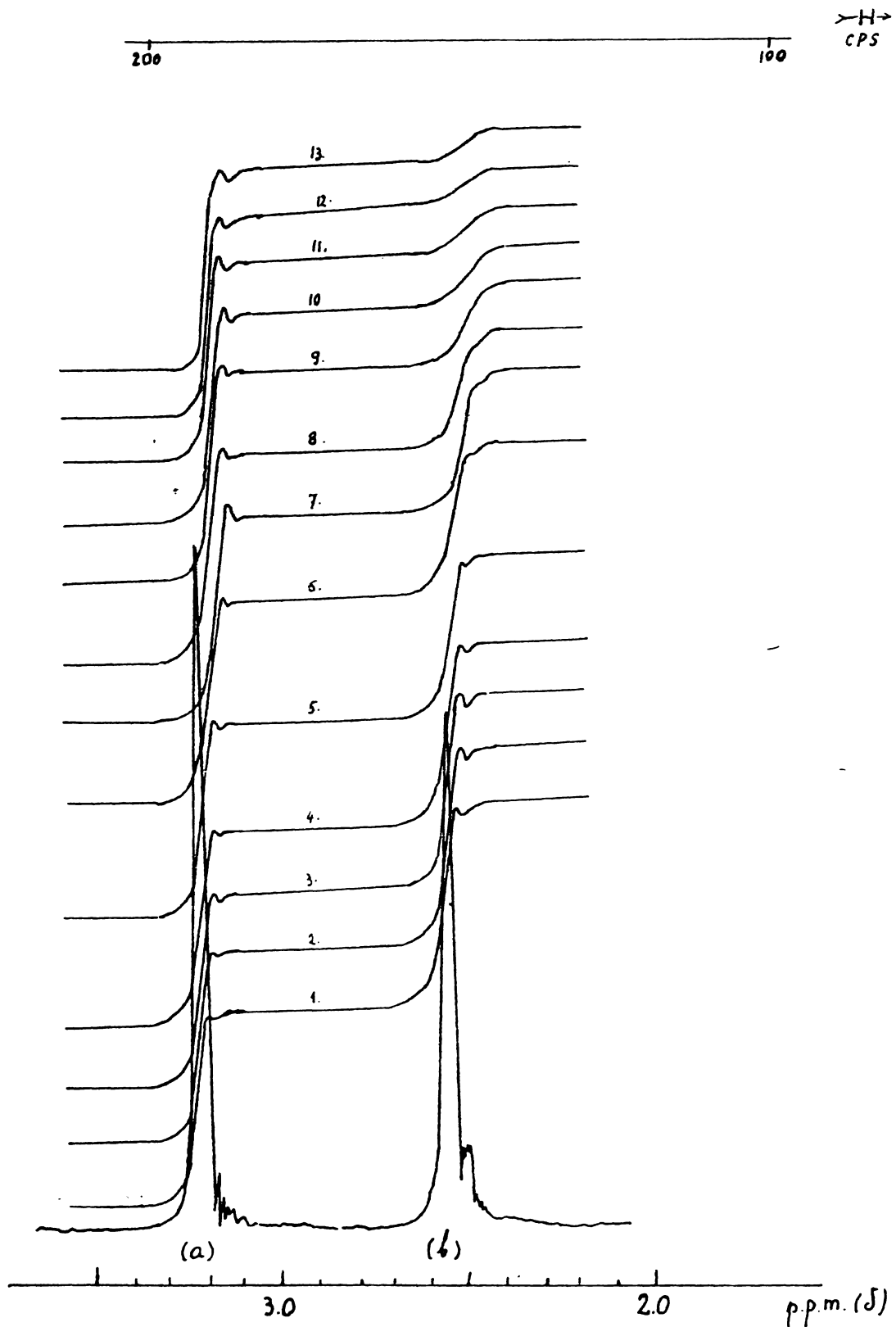


Fig. 3.1. Spectrul de r.m.p. al TMT: variația în timp a intensității semnalului grupei CH_3 din TMT în D_2O și în prezență de DO^- la $\text{pH} = 12$ și $t = 38^\circ\text{C}$. (a) Semnalul grupei CH_3 din $(\text{NMe}_4)^+\text{Cl}^-$; (b) Semnalul grupei CH_3 din TMT

Tabelul 3.2

Datele măsurătorilor și mărimile cinetice corelate, privind dependența de timp a intensității semnalului grupelor Ca_2 din P.F. în D_2O și în prezență de DC^- la $\text{pH} = 12$ și $t = 38^\circ\text{C}$.

Carba integr. nr. (fig.1).	t (min)	i_t	$10^2 \cdot \log \frac{i_0 - i_t}{i_t - i_\infty}$	Convergența
1.	1	32	-	
2.	5	32	-	
3.	10	30	3,34	6
4.	20,5	28,5	6,03	11
5.	30	26	10,91	19
6.	45	24	15,26	25
7.	79	23	17,61	
8.	125	18,5	30,1	42
9.	240	13,5	50,19	50
10.	345	10	72,24	60
11.	525	7,5	103,34	77
12.	635	5	-	84

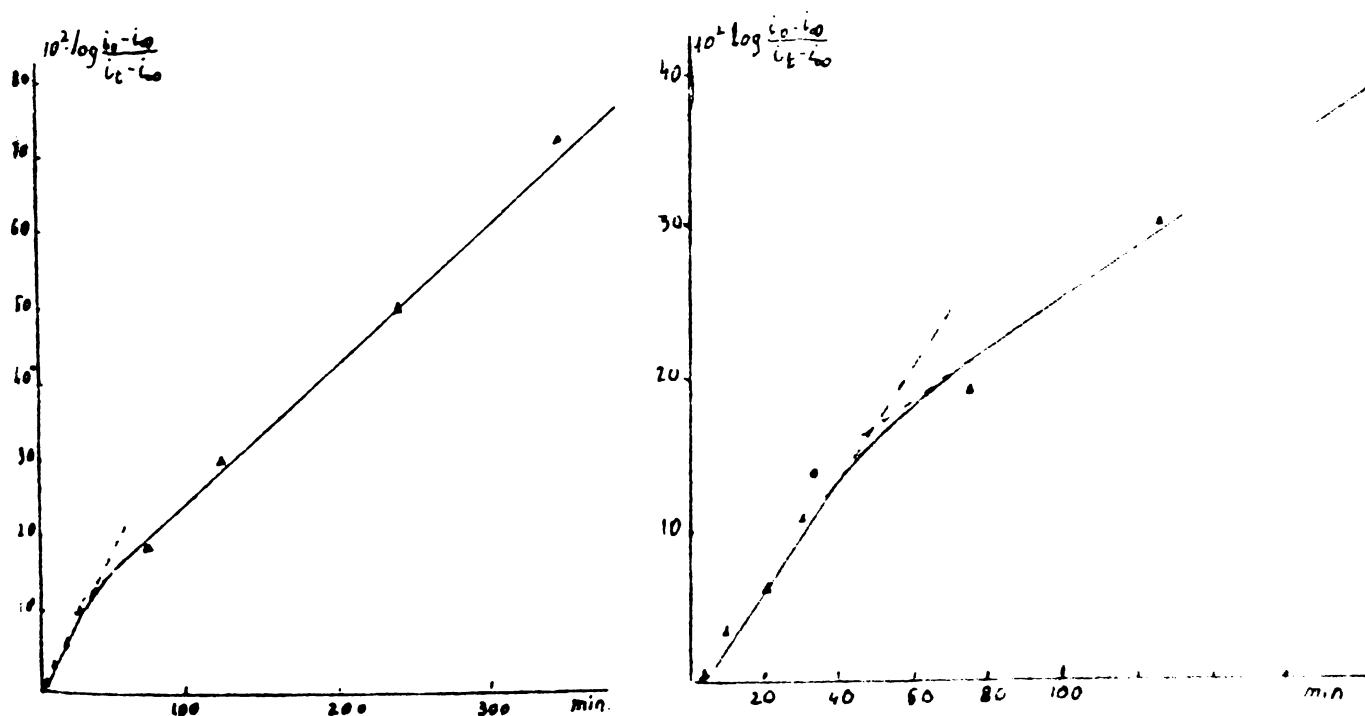


Fig. 3.3. Determinarea constantei de viteză de orain pentru schimbul H-D la P.F. în D_2O , în prezență de DC^- , la $\text{pH} = 12$ și $t = 38^\circ\text{C}$.

care scade gradual într-un interval de conversii din jurul celei de 33% (respectiv duratei de 50 min.), spre a asuma o valoare inferioară $k_1''(\text{obs})$. Din panta noii drepte corespunzătoare gradelor de conversii mai mari rezultă:

$$k_1''(\text{obs}) = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

Apare evident că acest fapt nu poate fi pus decît pe seama efectului izotopic secundar ce se face simțit în treapta a doua a schimbului izotopic (reacția $-\text{CH}_2\text{D} \rightleftharpoons -\text{CHD}_2$), efect a cărui mărime rezultă a fi deci

$$k_1'(\text{obs}) / k_1''(\text{obs}) = 1,96$$

Un nou efect izotopic care ar fi urmat să se manifeste mai puțin accentuat în jurul gradului de conversie de 67% (respectiv a duratei de ~ 340 min) nu a mai putut fi observat. Se înțelege că, acest de al doilea efect fiind mai puțin important iar erorile devenind pe de altă parte tot mai mari pe măsură avansării schimbului, întrucît variațiile în funcție de timp sînt din ce în ce mai mici, înscrierea valorilor determinate pe o nouă dreaptă cu o pantă încă mai redusă, a putut să rămînă nesezizată.

Este clar pe de altă parte că drept măsură a activității grupelor metilice trebuie considerată constanta inițială de viteză k_1' . Cu privire la aceasta trebuie însă relevat că ea reprezintă de fapt triplul constantei de viteză de ordin pseudo-unu pe grupă CH_3 , care se referă deci la schimbul primului atom H cu D la o singură grupă din cele trei echivalente, încît avem în realitate:

$$k_1'(\text{CH}_3) = \frac{1}{3} k_1'(\text{obs}) = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

În acelaș mod s-au calculat constantele de viteză și pentru celelalte probe cu pH-urile 9,8, 11,6 și 13,2, operîndu-se în primul caz și la trei temperaturi diferite (40° , 60° și 80°C : v. mai jos tabelul 3.5.

Determinând prin metoda celor mai mici pătrate, grație calculatorului Hewlett-Packard, corelarea liniară

$$k_1^i(\text{CH}_3) = k_2^i(\text{CH}_3)[\text{HC}^-] + k,$$

unde $k_1^i(\text{CH}_3)$ reprezintă cele trei valori ale constantei de ordin pseudo-unu pe grupă CH_3 la temperatura de 40° , (respectiv 38°), corespunzătoare probelor nr.1, 5 și 6 din tabelul 3.5, k este constanta de viteză a procesului necatalizat, iar $k_2^i(\text{CH}_3)$ constanta catalitică bimoleculară, s-a obținut dreapta reprezentată în fig.3.4 pentru care a rezultat valoarea medie:

$$k_2^i = 0,00445211 = \sim 4,45 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

și valoarea extrem de mică, practic negliabilă, a constantei necatalitice $k = 8 \cdot 10^{-9}$, ceea ce arată că grupele CH_3 ale PAB sînt practic inerte în absența unui catalizator bazic adecvat. Erorile calculului acestor doi parametri ai drepte sînt respectiv $\Delta_{k_2^i} = 1,576 \cdot 10^{-5}$ și $\Delta_k = 1 \cdot 10^{-8}$, coeficientul de corelare rezultînd $r = 0,99998$.

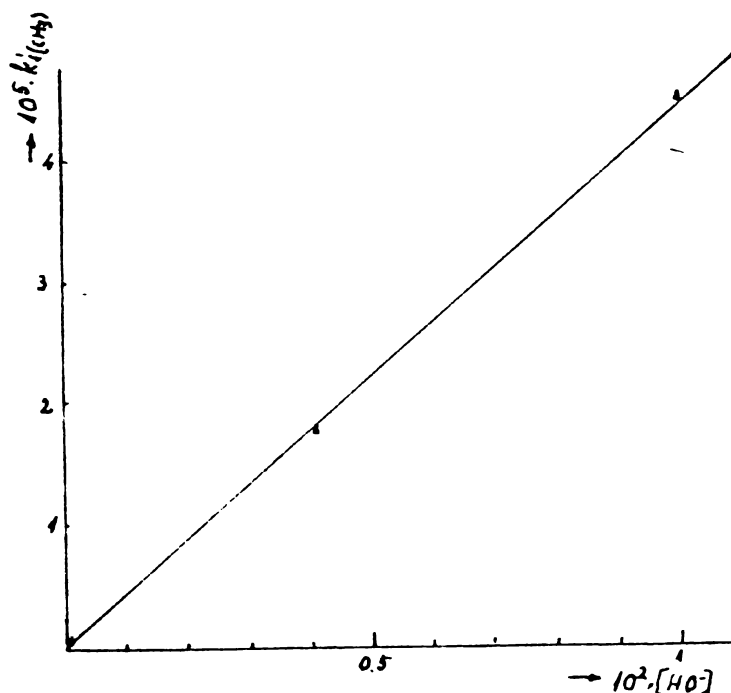


Fig. 3.4. Determinarea constantei catalitice bimoleculare k_2^i

Pentru probele efectuate la alte temperaturi (nr. 2, 3 și 4) constanta $k_2^i(\text{CH}_3)$, iar în cazul probelor 6 și 7 constanta $k_2^{ii}(\text{CH}_3)$ s-au calculat pe baza ecuației simplificate

$$k_2^i(\text{CH}_3) = k_1 / [\text{HO}^-],$$

ele fiind cuprinse împreună cu toate rezultatele precedente în tabelul 3.5.

Tabelul 3.5

Constante de viteză la diverse valori pH și (parțial) la diverse temperaturi.

Proba nr.	t °C	[TMT] mol.l ⁻¹	pH	[HO ⁻] mol.l ⁻¹	k ₁ ⁱ (CH ₃) · 10 ⁶ sec ⁻¹	k ₁ ⁱⁱ (CH ₃) · 10 ⁶ sec ⁻¹	k ₂ ⁱ · 10 ³ mol ⁻¹ l · sec ⁻¹	k ₂ ⁱⁱ · 10 ³	Converție
1.	40	0,297	9,8	6,29 · 10 ⁻⁵	0,23	-	4,45	-	2,7
2.	60	0,439	9,8	"	1,51	-	24,00	-	5,7
3.	80	0,325	9,8	"	7,83	-	124,48	-	10
4.	22,5	0,366	11,6	3,98 · 10 ⁻³	5,66	-	1,42	-	43
5.	40	0,441	11,6	"	17,66	-	4,44	-	54
6.	38	0,406	12	1 · 10 ⁻²	40,66	23	4,46	2,3	84
7.	40	0,449	13,2	0,158	-	380	-	2,4	90-95

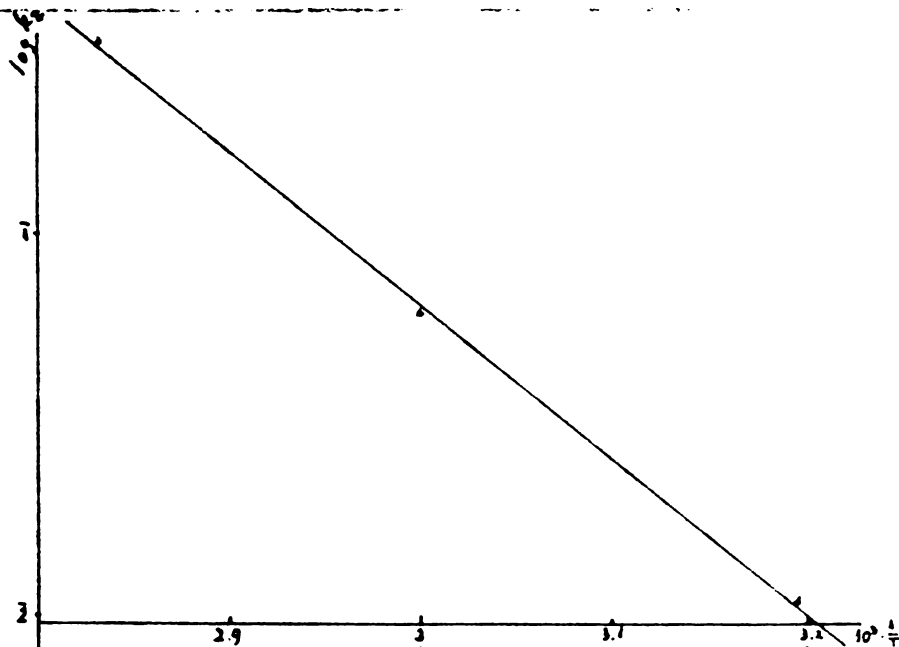


Fig. 3.6. Variația constantei de viteză bimoleculare k_2 cu temperatura și calculul parametrilor de activare.

Pe baza variației constantei k_2' cu temperatura (probele nr. 1 + 3) (fig.3.6) s-au putut calcula parametrii de activare, ale căror valori sînt normale pentru un proces bimolecular:

$$\Delta E^\ddagger = 17,5 \text{ kcal/mol}; \Delta H^\ddagger = 16,9 \text{ kcal/mol}; \Delta S^\ddagger = -15,5 \text{ u.e.}$$

Determinarea constantelor de viteză $k_2'(\text{CH}_3)$ (și implicit $k_1'(\text{CH}_3)$) privind schimbul izotopic la nivelul unui metil din TMT, permite o evaluare relativă a activității acestei grupe în comparație cu grupa C-metilică din 1,3,6-trimetil-2,4-dioxo-1,3,5-triazină (2) pentru care cinetica schimbului a putut fi cercetată și în cataliză bazică grație caracterului său nuclear aprotic (similar din acest punct de vedere cu al TMT).

Din datele cinetice publicate la timpul lor ⁷¹ rezultă pentru triazina 2 (pe aceiași cale urmată mai sus pentru TMT) valoarea experimentală medie $k_2 = 9,83$, dedusă din relația liniară:

$$k_1(\text{obs}) = 9,833496 [\text{HO}^-] + 0,000139$$

(precum se vede în acest caz constanta necatalitică $k = 1,39 \cdot 10^{-4}$ nu mai este neglijabilă).

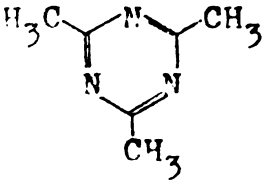
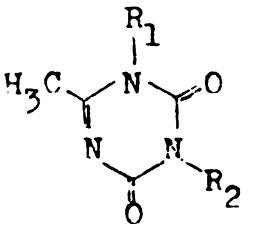
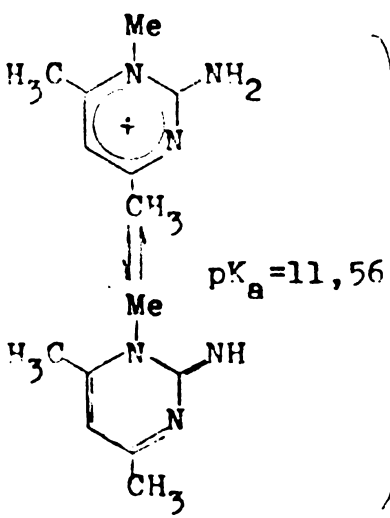
Raportul celor două constante ($k_2(\underline{2}) / k_2'(\underline{2}) = 9,83/4,45 \cdot 10^{-3} \approx 2200$) arată că metilul din 2 este considerabil mai activ decît cel din 2, ceea ce apare explicabil prin faptul că pe cînd în 2 efectul atrăgător de electroni exercitat de inelul triazinic asupra fiecărei grupe CH_3 este întrucîtva atenuat de acțiunea donoare de electroni a acestor grupe, în 2 acelaș efect atrăgător este dimpotrivă mult potențat de efectul -E al celor doi atomi de O dublu legați în pozițiile 4 și 6.

Nelipsită de interes apare și o comparație (tab.3.7) între activitatea grupelor C-metilice din compușii 1,3,5-triazinici (1, 2 și 2) și cele ale unor grupe similare din alți compuși heteroaromatici și anume în primul rînd din unele C-metil-pirimidine, care

au fost deasemenea studiate anterior tot prin tehnica RMP ⁷³. Dat fiind că la cele din urmă - din cauza complexității procesului și imposibilității de seziare a efectelor izotopice - nu s-au determina decât timpii de înjumătățire, vom spici doar câteva valori mai bine comparabile sub raportul temperaturii și al pH-ului atât pentru triazinele 2 + 5 cât și pentru compusul pirimidinic 4^a, care suferă schimbul izotopic relativ cel mai rapid:

Tabelul 3.7

Comparația unor timpii de înjumătățire

Substanța	t (°C)	pH	t _{1/2} (min)		
	2. ("TMT")	40	9,8	41260	
	3. (R ₁ =R ₂ =H)	38	3,3	50	
	4. (R ₁ =Me; R ₂ =H)	38	3,3	11	
	5. (R ₁ =R ₂ =Me)	38	3,3	26	
		38	9,5	22	
		38	10,6	2,25	
	BH ⁺	33,5	0,2	CH ₃ ⁽⁴⁾ 310	CH ₃ ⁽⁶⁾ 150
		33,5	3,8	72000	40000
	B:	33,5	10,5	4000	39

3.2.- Reacția haloformică (Re.hal.) în domeniul C-metil- 1,3,5-triazinelor.

3.2.1.- Observații preliminare de ordin terminologic și teoretic privind noțiunea generică de Re.hal. și aspectele cinetice ale acestui proces în funcție de condițiile desfășurării sale.

a/. Referindu-ne în cele ce urmează la noțiunea de Re.Hal., remarcăm de la bun început că, în ce ne privește, atribuim acestei noțiuni în mod exclusiv conținutul complex dar bine conturat cu care ea a apărut încă de acum peste un secol⁹⁴ și de care denumirea însăși a rămas efectiv legată cel mai adesea, din păcate nu totdeauna în acest sens și deci nu fără posibilități de echivoc.

Credem că această precizare se impune tocmai pentru că, fără ea, prin natura lucrurilor și în lipsa unei convenții exprese, semnificarea termenilor rămâne susceptibilă de o anumită ambiguitate.

De fapt nu este cîtuși de puțin surprinzător că acest aspect a putut scăpa atenției generale, astfel că unii autori¹⁸⁰ au fost induși să facă apel exact la aceiași termeni pentru a desemna printr-restrîngere tacită a conținutului lor noțiunile primitive și reacția finală de substituție a unui rest trihalometilic $-CX_3$ cu o grupă nucleofilă heterogenă (în mod tipic HO^-) prin care ia naștere haloformul corespunzător $HCOX_3$, așadar numai acea transformare individuală cu care se încheie șirul de reacții cuprinse în noțiunea globală și al cărui sens constituie în adevăr elementul sugestiv prin excelență, ca factor determinant pentru denumirea întregului.

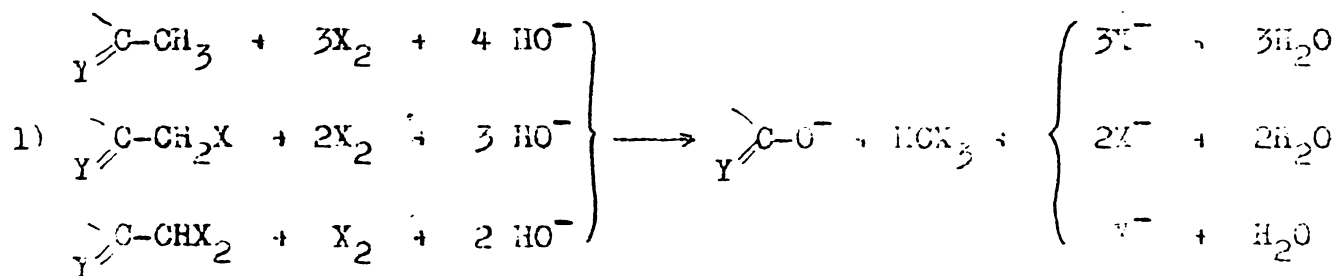
Iacă în astfel de condiții este incontestabil că utilizarea numelui atribuit uneori ansamblului, pentru a desemna în particular această reacție finală, se oferă ca o posibilitate absolut naturală și curentă de tentantă, de vreme ce nu prezintă în sine, la prima vedere

nimic capabil să suscite vreo obiecție (deși prin deplina omonimie se produce totodată ambiguitatea la care ne-am referit), este deopotrivă de evident că tocmai această împrejurare face cu atât mai de dorit a se stabili în mod expres o convenție care să excludă posibilitatea echivocului.

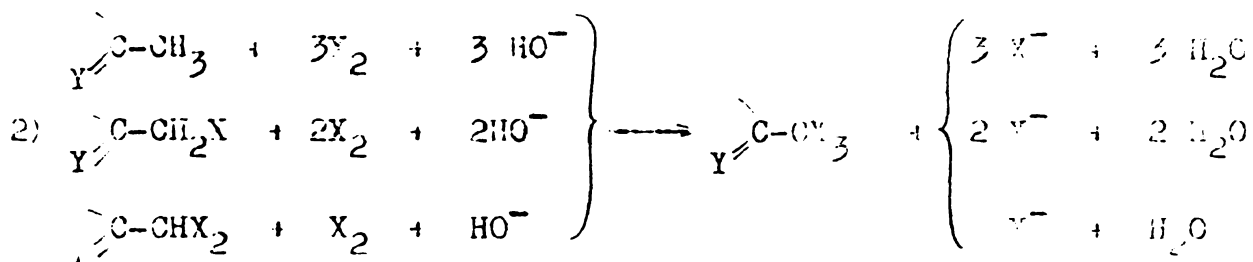
Sîntem de părere că termenii acestei convenții se impun de la sine. În adevăr, dat fiind că transformarea individuală concluzivă constă într-o degradare a scheletului molecular și anume în scindarea acestuia la nivelul legăturii $\overset{\text{C-C}}{\text{dintre}}$ grupa $-\text{CX}_3$ și restul moleculei, nu avem decît să evităm pentru ea substantivul generic "reacție" și s-o denumim deci de-a dreptul, în mod diferențiat (precum am și făcut în cap.1.2, 2.1.1., 2.1.1.2 și 2.1.1.3) degradare sau "scindare" haloformică ("Sci.hal.") (adjectivul fiind bineînțeles de neînlocuit). Putem astfel să rezervăm - așa cum am arătat de la bun început că vom face în mod consecvent - denumirea obișnuită de Re.hal. 181 (dealtminteri singura posibilă, nevăzîndu-se nici o alternativă mai bună) pentru toată suita de transformări care implică mai întîi, precum se știe, sub acțiunea unui hipohalogenit alcalin HOX ceea ce înseamnă efectiv în prezență de ioni HO^- halogenarea totală a unei grupe $-\text{CH}_3$ "active", adică transformarea ei într-o grupă $-\text{CX}_3$ prin trei reacții succesive SE (eventual numai prin două sau una singură, cînd se pornește de la unul sau celălalt dintre produsele intermediare $-\text{CH}_2\text{X}$ sau $-\text{CHX}_2$, cu atomi H tot mai activi de la o etapă la alta, în comparație cu cei trei inițiali), pentru a sfîrși în chip neînlocuit cu scindarea în chestiune printr-o normală reacție SN_2 (A).

b/. Trecînd acum la discuția unor chestiuni de fond relative la această suită de transformări individuale, amare de la sine înțeles că ea poate decurge cantitativ numai dacă este îndeplinită con-

diția naturală extrinsecă de a pune în joc - odată cu câte 1 mol de halogen elementar X_2 pentru fiecare atom-gram de H susceptibil de substituție - cel puțin 1 mol HO^- în plus față de acest raport. echi-molar. Astfel halogenarea exhaustivă inițială se poate produce integral, rămânând disponibil excesul de HO^- minimal necesar pentru ca și ți reacția finală de Sci.hal. să decurgă la rîndul său în mod practic cantitativ, totul în sensul ecuațiilor următoare:



Cînd acest exces formal lipsește, deci cînd numărul molilor de HO^- prezenți inițial nu depășește pe cel al grup-atomilor de H metilic activ ce sînt de substituți cu atomi halogenici X, transformarea metilului rămîne limitată la etapa formării compusului trihalometilic $-C(=Y)-CX_3$, conform ecuațiilor:



Cu alte cuvinte, dacă plusul inițial de HO^- este cuprins între 1 și 3 moli / 1 mol substrat, Sci.hal. și odată cu ea Re.hal. pot decurge cel mult în aceeași proporție.

Dar această împrejurare, respectiv faptul că în prezența unui exces efectiv de HO^- , procesul Re.hal. se poate desfășura chiar rapid nu spune nimic despre aspectele esențiale de ordin cinetic ale acestei

succesiuni de patru respectiv trei sau două transformări ale unei grupe $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{X}$ sau $-\text{CHX}_2$.

În această privință, tratatele de nivel universitar nu neglijează să releve că - în condiții de cataliză generală bazică a halogenării exhaustive, inclusiv cele definite prin ecuațiile (1) ca necesare și totodată suficiente la limită pentru ca o Re.hal. să poată avea loc integral, într-un singur act - viteza formării compusului trihalogenometilic $-\text{C}(=\text{Y})-\text{CX}_3$ este limitată inevitabil de cea a halogenării în treapta imediat precedentă, în mod normal, deci, de cea a halogenării în prima treaptă, care depinde exclusiv de concentrația catalizatorului bazic și, bineînțeles, de cea a substratului.

Nu același lucru se poate spune în legătură cu raportul existent între această constantă a vitezei inițiale (cunoscută într-un mare număr de cazuri) și cea a scindării haloformice finale, care n-a fost supusă pe cîte știm unor măsurători cinetice. Rămîne cu alte cuvinte o chestiune încă nelămurită dacă ultima este la oricare temperatură mai mult sau mai puțin inferioară celei proprii halogenării exhaustive - în care caz ar fi determinantă pentru viteza Re.hal. în ansamblu! - sau poate dimpotrivă să așume și valori mai mari.

În primul caz o măsură directă a activității grupei Cl_3 ar fi dată numai de viteza halogenării în cataliză bazică și anume de viteza ei în prima treaptă, despre care am văzut că este limitativă, întrucît în condițiile acestui gen de cataliză halogenarea decurge tot mai rapid în treptele următoare, astfel că la o concentrație deficitară de HO^- dar suficientă de X_2 rămîne substrat nealterat în măsura deficitului, obținîndu-se exclusiv compusul trihalometilic $-\text{C}(=\text{Y})-\text{CX}_3$ în aceeași proporție cu ionii HO^- prezenți. Așadar constanta de viteză a Re.hal. în condițiile unui exces suficient de HO^- (cînd are loc dintr-odată și practic cantitativ) ar fi de fapt doar cea a Sci.hal. Astfel

- cu toate că și Re.hal. este condiționată în faza halogenării de caracterul activ al grupeii $-CH_3$ - viteza ei, în ansamblu, n-ar constitui decât o măsură indirectă a acestei activități, oglindind efectiv doar intensitatea caracterului electrophil al restului $-C=Y-$ în constelația $-C(=Y)-CX_3$, responsabil el însuși atât de activitatea metilului cât și de viteza Sci.hal.

Pe de altă parte se știe deasemenea ⁸⁹ că halogenarea poate fi efectuată și în mediu acid (sau inițial neutru), deci în cataliză prin acizi, respectiv în cataliză generală, mai puțin eficientă decât cea bazică și cu un alt mecanism (v. de ex. § 2.1.2.2.). În astfel de condiții, fiecare dintre produsele corespunzătoare celor trei trepte poate fi obținut în etape mai mult sau mai puțin net izolabile una de alta. După care Sci.hal. se lasă realizată la rîndul ei - firește tot distinct - prin acțiunea unui agent nucleofil oarecare, de regulă în mediu mai mult sau mai puțin bazic.

În § 2.1.1.3 am subliniat faptul, nere remarcat pînă acum de nici un autor în mod expres, că o astfel de comportare (și anume posibilitatea Sci.hal. în mediu bazic, ce caracterizează în mod tipic compușii trihalometil-carbonilici $-C(=O)-CX_3$) este proprie și C-trihalometil-1,3,5-triazinelor, dar numai acestora între toți derivații similari ai oricărei alte heteroarene azotate ^{x)}. În continuare am

^{x)} Este vorba în mod evident despre același factor deja relevat mai sus în alte contexte, anume pozitivarea mai accentuată a atomilor C din nucleul 1,3,5-triazinic față de cei din alfa, respectiv gamma ai altor heteroarene azotate. De fapt - menționînd că 2,6-bis-tricloromet piridina este total rezistentă la scindarea cloroformică aminolitică, de vreme ce se lasă recuperată integral după tratare cu NH_3 gazos uscat timp de două ore în mediu de $HCO-NH_2$ la 165° ²⁵ - nu am găsit în literatură nici un indiciu că acei compuși trihalometil-pirimidinici între care și o 2-tribrommetil-pirimidină) care au fost preparați

relevat și un aspect a cărui semnificație a rămas deasemenea nebăgată, în seamă atât de cei ce l-au observat ^{80, 96, 81-83}, cât și de autorii mai moderni, anume că C-trihalometil-triazinele sînt susceptibile și de o Sci.hal. hidrolitică în mediu acid, care este fără analogie în domeniul compușilor trihalometil-carbonilici ^{xx}.

Urmează că în clasa 1,3,5-triazinelor compușii C-metilici trebuie să fie susceptibili și de Re.hal. care n-a fost încă observată experimental de nimeni pînă în prezent, ca proces decurgînd dintr-o dată. Mai mult, ei ar trebui să dea această reacție nu doar în mediu bazic, adică în condițiile clasice, general practicate pentru realizarea ei, ci și în mediu acid, ceea ce constituie principial o variantă absolut nouă a procesului global ^{xxx}.

prin halogenarea grupelor $-CH_3$ în CH_3COOH glac. în prezență de CH_3COONa ²⁴, ar fi susceptibili de scindare haloformică. Inclinăm foarte mult să credem că nici în cazul lor această scindare nu se lasă realizată.

^{xx}) Ca factor hotărîtor al unor asemenea Sci.hal. "acide", trebuie considerată desigur nu atât pozitivarea centrului de reacție care este importantă și în cazul trihalometil-cetonelor, cît în special apartenența lui la un sistem susceptibil de stabilizare în etapa de eliminare a anionului $:CX_3^-$, care apreciez că poate avea loc numai în speciile neutre (neprotonate), aflate în echilibru protolitic cu cele cationice.

^{xxx}) În mod absolut singular s-a mai observat ^{182a} o asemenea reacție haloformică "acidă" în cazul acidului malonic - deci la o combinație netipică - care dă $H CX_3$ cu J_2 sau Br_2 la ușoară încălzire ($30-40^\circ$) în mediu acid (H_2SO_4 dil.) dar numai în prezența unor oxidanți ca H_2O_2 , HJO_3 , HJO_4 , $Fe NH_4(SO_4)_2$, $Na_2Cr_2O_7$ și $KMnO_4$ (nu însă $HClO_4$ sau $HClO_3$!). Încă mai înainte M.G. Brown ^{182b} comunicase constatări similare cu acelaș acid malonic, pe lîngă o reacție iodoformică a acidului kojic (2-hidroxi-metil-5-hidroxi-4-pironă) numai cu HJO_3 în mediu apos. După Hashmi ^{182a}, adăugînd alternativ acidul malonic și J_2 sau Br_2 la o soluție a oxidanților de mai sus și încălzînd ușor, rezultă $H CJ_3$ resp. $H CBr_3$ identificați ca atari. Cromatografia pe hîrtie

Reiese astfel că, cel puțin în acest domeniu, nu se mai poate vorbi pur și simplu de Sci.hal. (și deci nici de Re.hal.), subînțelegându-se ca pînă acum că mediul de reacție este cel bazic, ci se impune de la caz la caz și specificarea domeniului de pH în care ele pot avea loc, precizîndu-se că sînt efectuate ca Sci.hal., respectiv Re.hal. "bazică" sau "acidă". Specificare la care considerăm că este recomandabil a se adăuga (îndeosebi pentru prima) și o precizare relativă la natura agentului nucleofil care intră în joc ceea ce, în fapt, era principial deja cunoscut cel puțin parțial și în domeniul compușilor trihalometil-carbonilici).

Se vede deci că noțiunile de Re.hal. și Sci.hal. dobîndesc efectiv în această clasă de heteroarene un conținut mai larg și multi-form, datorită acoperirii principiale nu doar a unui interval de $\text{pH} > 7$ ci și a unuia < 7 și datorită varietății mai mari a agenților nucleofili cu care Sci.hal. este realizabilă (adăugîndu-se îndeosebi și agentul H_2O , în mediu acid).

Am vorbit de o acoperire principială pentru că este ușor de văzut că în anumite cazuri intervin totuși unii factori restrictivi. Astfel C-metil-1,3,5-triazinele protolizabile, avînd deci caracter acid, respectiv amfolit - în această categorie intră mai ales C-oxo-3-hidro-derivații -, dau naștere în mediu bazic speciilor anionice corespunzătoare, cari activitatea metilului este anihilată de sarcina negativă a nucleului, ceea ce împiedică însăși halogenarea. Aceste triazine se vor preta numai la o Re.hal. "acidă".

În orice caz, nici cînd mediul este acid nu putem spune a priori dacă Sci.hal. este determinantă de viteză pentru întreg procesul Re.hal

a produselor a permis identificarea acizilor mono-, di- și triiod-acetici și a acidului dibrommalonic, respectiv a brom-acizilor corespunzători.

(cum pare foarte probabil mai ales în astfel de condiții) sau dacă reacția individuală cea mai lentă este halogenarea în ultima treaptă.

Consider oportun să închei aceste observații, consemnând în tab. 3.8, sub formă sinoptică, un rezumat al diverselor date și aspecte de mai sus, inclusiv al unor fapte fundamentale mai mult sau mai puțin general cunoscute, anticipând și unele rezultate originale proprii (v. mai departe).

Tabelul 3.8.

REACTIA HALOFORMICA

(Noțiune complexă, care implică o succesiune de reacții individuale, decurgând neîntrerupt sau și în etape separabile).

IN GRUPA C - METIL - 1,3,5 - TRIAZINELOR

(pe cari referințele bibliografice din coloana II le privesc exclusiv).

A.- In soluție BAZICA

I.

- a) Halogenarea exhaustivă a unei grupe $-CH_3$, $-CH_2X$ sau $-CHX_2^*$, în cataliză generală bazică: de regulă prin HO^- în medii apoase (eventual prin Alc_3C-O^- în $Alc_3C-OH + \text{un solvent aprotic ?}$)
-Decurgând în etape inseparabile, urmate nemijlocit de II.

Mecanism: SE_2 /intermediari reactivi carb-anionici reprezentabili în primă aproximație prin schemele $-CH_2^-$, $-CHX^-$, $-CX_2^-$, în realitate cu o structură mezomeră, bidentată, grație conjugării cu grupa activatoare $-C(=Y)-CH_3$, ($-CH_2X$, $-CHX_2$)/.

II.

- a) Scindare halo-iodo-bromo-formică a unei grupe cloro $-CX_3$, la temp.ord.
Mecanism: SN_2 (AE). - I (și deci II) poate fi compromisă practic total când substratul posedă o grupă protolizabilă (mai acidă decât grupa $-CH_3$, $-CH_2X$ sau $-CHX_2$ active!).
În astfel de cazuri rămâne posibilă calea B.
a₁) Ca încheiere nemijlocită a procesului global în a₁₁) mediu apos: Hidrolitică (HO^-), eventual a₁₂) mediu anhidru: Alcoolică (?) (Alc_3C-O^-)
a₂) De sine stătătoare: realizabilă cu compuși $-CX_3$ izolați ca atari pe alte căi /de ex.prin trimerizare unitară sau mixtă a $N=C-CCl_x$ ¹⁸³, sau tot prin halogenare exhaustivă, dar în cataliză generală prin acizi (v.mai jos I.B.)/.
Hidrolitică^{93,98,184} a₂₁) spontană
Alcoolică¹⁰⁵ a₂₁) spontană
Aminolitică^{98, 97} a₂₂) spontană sau catalizată bazic de $NAlc_3$ ^{98,100}.

Agenti

- a) XO^- , mai exact XOH ¹⁸⁵ (prezent în sistem grație hidrolizei celui dintâi) și în fapt criptocationul X^+ , provenit din al doilea.

Anionici: HO^- ^{93,98,184}, respectiv $AlcCH_2O^-$, Alc_2CHO^- (Alc_3C-O^- ?) în alcoolii respectivi¹⁰⁵.
Nucleofili Neutri: NH_3 ^{93,98}, $AlcNH_2$ ^{93,97,98} (eventual în medii anhidre, nehidroxilice⁹⁸) și chiar $ArNH_2$ (în C_6H_6 , în condițiile a₂₂)¹⁰⁶.

Testul analitic (iodoformic!) în mediu apos: testul Lieben⁹⁴
dioxanic (acvo-dioxanic): testul Fuson-Tulloch¹⁸⁶

B.- In soluție ACIDA

/sau inițial neutră, când debutul este lent (homolitic?) pentru a se accelera imediat catalitic, prin HX generat în reacție/.

- b) Halogenarea ca mai sus, în mediu apos și în catal.gen.prin acizi (eventual + baze tamponate, de ex.în $CH_3COOH + CH_3COO^-$ ^{187,91}).

-Realizabil* în mod normal ca proces de sine stătător (etapele sale fiind separabile dar lăsându-se parcurse și într-un singur act urmat nemijlocit de II)^{80,83,81,82}.

Mecanism: SE_2 /intermediari reactivi: formele tautomere $-(C=CH_2)-YH/$.

- b) Scindare halo-cloro-^{80,94} bromo-^{83,81,82} iodo-^{-formică, exclusiv} hidrolitică, mai lentă decât A.II (necesitînd încălzire!)

Mecanism: SN_2 (AE).
b₁) Ca încheiere nemijlocită a procesului global^{80,81,82,83} (la încălzire!), concurențată în general de deschiderea hidrolitică a nucleului, deci nepuțin decurge cantitativ.
b₂) De sine stătătoare (ca și b₁)⁹⁴.
Posibile la 1,3,5-triazine datorită faptului că, în etapa de eliminare, intermediarul de adicție se poate stabiliza.

Agenti

- b₁) X_2 elementar (în fapt criptocationii X^+) + un agent oxidant cînd se operează cu J_2 și chiar cu Br_2 ¹⁸².
b₂) $AuCl_4H$ apos în cazul acetoguanamidei⁸⁴.

b₁) Nucleofilul neutru OH_2 ^{80,94,83,81,82}.
b₂) Mecanismul neelucidat: Scindarea haloformică pare a nu se produce nici parțial, fiind exclusă de hidroliza nucleului într-o etapă de halogenare mai puțin avansată.

*) X = halogen

3.2.2.- Comportarea unor C-metil-1,3,5-triazine la
testele haloformice "bazice" după Fuson-Tulloch
(date semicalitative)

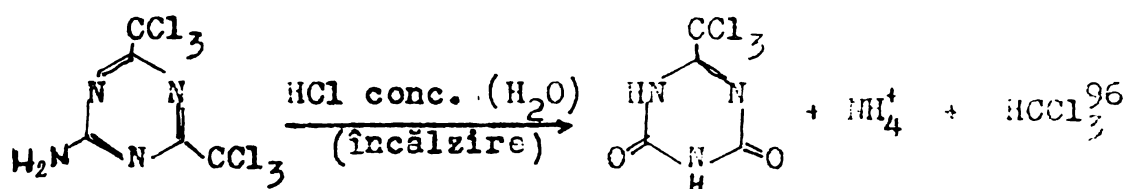
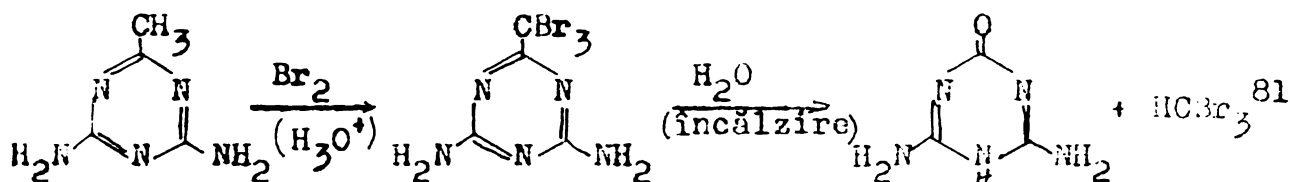
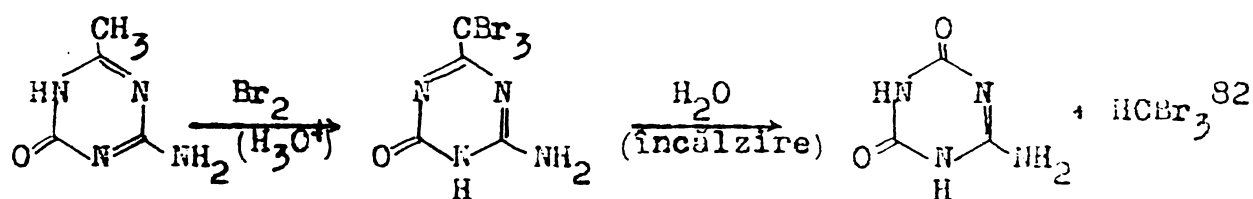
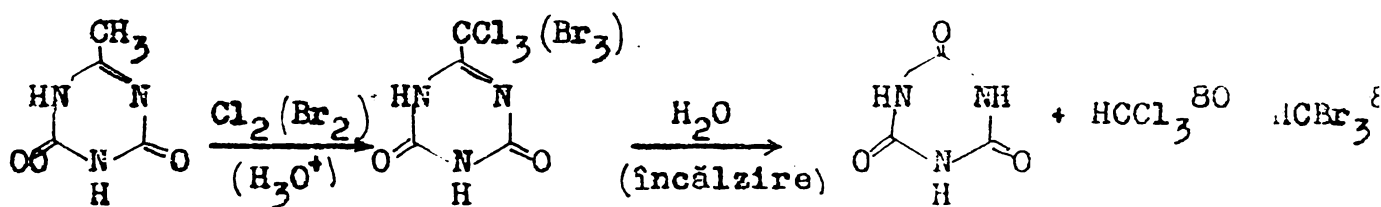
a/ Originea acestui studiu rezidă într-o observație făcută în laboratorul nostru în colaborare cu Dr.T.Simonescu încă acum două decenii și anume în legătură cu cercetări orientate spre alte obiective. Ele au format obiectul unei note ²⁶ dar observația în chestiune n-a mai parvenit a fi publicată pînă în prezent.

Este vorba despre faptul că 2,4,6-trimetil-1,3,5-triazina ("TMT", 2), compus foarte solubil în apă, se pretează în mod net la reacția iodoformică clasică, pe care o numim în sensul celor ce preced "bazică" (reacția sau testul Lieben ⁹⁴).

Încă din primul moment faptul a apărut cu atît mai remarcabil cu cît era primul exemplu de compus heteroarenic cu metili activi prezentînd această aptitudine. Este cazul de a releva că prioritatea lui n-a decăzut între timp de vreme ce pînă în prezent n-a fost publicată nici o altă observație strict analogă. În adevăr singurele date consemnate în literatură și avînd o contingență directă cu faptul însuși se referă doar la scindări cloroformice (deasemenea "bazice") ale unor compuși triclorometil-1,3,5-triazinici preformați ⁹³, 95,98,97,101-106 și tot ce se poate spune este că realizarea unor astfel de Sci.hal. era principial de natură să sugereze și posibilitatea unor Re.hal."bazice" ale compuşilor metilici fundamentali. Astfel, constatatarea calitativă că testul lui Lieben este intens pozitiv în cazul "TMT" nu constituie decît o primă confirmare a ceea ce datele deja cunoscute ar fi permis să se prevadă.

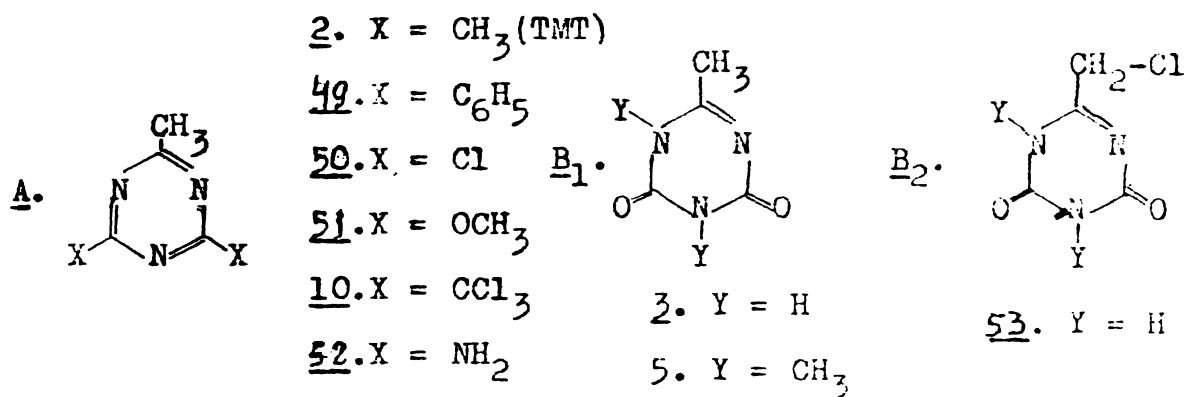
De altminteri este aproape de prisos a adăuga că și Sci.hal."acide" ale unor compuși trihalometil-triazinici - în fapt veritabile

Re.hal., căci au fost observate (cu o singură excepție ⁹⁶) la sfârșitul halogenării exhaustive a C-metil-1,3,5-triazinelor respective, tot în mediu acid - procese deja menționate în secțiunea 2.1.1.3 și realizate în parte chiar înaintea Sci.hal. bazice la care ne-am referit aci în primul rând - erau de privit (v.schemele de mai jos) ca indicii deopotrivă de concludente (ba, riguros vorbind, încă mai concludente) în acelaș sens.



În perspectiva deschisă de comportarea net pozitivă a TMT la testul iodoformic (și în subsidiar bromo- și cloroformic) clasic, ca și la vechile observații relative la veritabile Re.hal. "acide" pe care le-am relevat din nou aci, am considerat interesant a cerceta dacă și în ce măsură o asemenea comportare se regăsește și la alți compuși C-metil-1,3,5-triazinici, în condiții care să permită o comparație.

În ansamblu, cei câțiva compuși pe care am avut oportunitatea de a-i lua în studiu pot fi încadrați în schema generală A (cuprinzând reprezentanți cu nucleu triazinic tipic) și în schemele B₁ și B₂, ce corespund deopotrivă tipului "guanamidelor" (1H,3H-2,4-dioxo-1,3,5-triazinelor), întrucât reprezintă mai precis aceto-guanamida și derivatul său 1,3-dimetilat (B₁), respectiv cloraceto-guanamida (B₂)



Obținerea acestor compuși 1,3,5-triazinici este descrisă în partea experimentală.

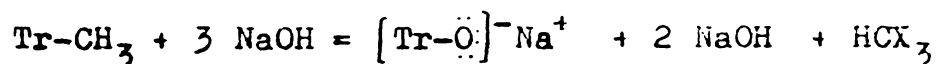
Cu excepția triazinei A.10, care a fost supusă numai probei iodoformice pentru motive legate de natura sa (motive destul de evidente, care vor fi totuși specificate mai jos) și a triazinelor B₁.5 și B₂.53, cu care, din lipsă de material, n-am efectuat decât tot proba iodo- și bromo-, respectiv cea cloroformică, s-a cercetat comportarea reprezentanților de mai sus la toate trei probele (iodo-, bromo- și cloro-formică), în soluție dioxanică (resp. acuo-dioxanică), deci în condițiile testului iodoformic al lui Fuson și Tullok, care au constatat că aceste condiții de mediu sînt mult mai favorabile grație lărgirii ariei compușilor apă la Re.hal., incluzînd printre aceștia și multe substanțe insolubile sau greu solubile în apă 186.

În toate cazurile s-a determinat proporția de haloforn rezultat în condiții în care acetona reacționează cantitativ, for-

mînd 1 mol HCJ_3 ¹⁸⁹, respectiv colorimetric în cazurile HCB_3 ^{190,191} și HCCl_3 ¹⁹¹, adaptîndu-se testul iodoformic descris de Fuson și Tullok, astfel încît să permită (precum se arată detaliat în partea experimentală) determinarea și a unor mici cantități ale haloformilor, atunci cînd comportarea triazinei în cauză s-a dovedit, pentru un motiv sau altul, nu doar parțial ci chiar foarte limitat pozitivă.

Rezultatele obținute figurează în tabelele 3.9., 3.10 și 3.11. Cu toate că este vorba despre determinări cantitative ale haloformilor, credem că semnificația valorilor obținute trebuie considerată ca avînd un caracter mai degrabă semicalitativ, precum am declarat în titlul acestui paragraf. Totuși tabelarea lor sistematică s-a arătat a oferi în general indicații destul de sigure și clar interpretabile, așadar destul de semnificative pentru a justifica o seamă de concluzii privind factorii constituționali și (eventual) de mediu, determinant în fiecare caz. De aceea considerăm că ele pot orienta corect unele cercetări mai aprofundate și riguroase, care s-ar putea încă face în viitor.

Intrucît viteza halogenării nu depinde de concentrația halogenului (adică a hipohalogenitului alcalin), am lăsat subînțeles că proporția sa a fost întotdeauna suficientă pentru ca procesul să poată decurge integral conform ecuației:



Astfel testele nu cuprind decît precizarea concentrației molare inițiale a substratului C-metil-triazinic în sistemul reactiv, deasemenea conc.molară inițială de NaOH (dată global, deci incluziv partea transformată în NaOX + NaX) și însfîrșit - pentru a ușura aprecierile comparative, firește cam grosiere - raportul molar corespunzător NaOH / Triazină.

Teste haloformice "bazice" după Fuson și Tullok ¹⁸⁶

Tab. 3.9.: Testul iodoformic.

Nr.	Triazina	Conc. [Tr] $10^{-2} \cdot l^{-1}$	NaOH 0,6 N	HCJ ₃ / Tr
	(Tr) X		NaOH/Tr	
2.	CH ₃	1,75	34,28	<u>0,78</u>
49.	C ₆ H ₅	3,72	16,13	-
50.	Cl	3,73	16,08	<u>0,11</u>
51.	OCH ₃	5,83	10,29	<u>0,11</u>
10.	CCl ₃	4,24	14,15	-
52.	NH ₂	3,68	16,30	<u>0,025</u>
Y				
3.	H	4,17	14,39	-
5.	CH ₃	3,55	16,90	0,08

b). Discuție. - 2,4,6-Trimetil-1,3,5-triazina (TMT, 2): ^(39, 310 și 311) tabelele arată că toate trei testele sînt net pozitive, deși în măsuri diferite. În general, dar mai ales în cazul acestei triazine, testul bromoformic a apărut, precum se poate constata cu ușurință de la prima vedere, net favorizat față de celelalte două. Nu sîntem în măsură să ne pronunțăm dacă este vorba despre un aspect inerent (a cărui cauză n-o vedem cu certitudine) sau datorat mai degrabă diferențelor ce au intervenit la efectuarea celor trei teste, în privința excesului de NaOH (și de halogen) și care s-ar putea să fi jucat un rol determinant în apariția lui.

Rămîne în schimb demn de reținut că se pot crea condiții pentru ca TMT să fie afectată nu doar o singură grupă CH₃, ci aproape (și foarte probabil chiar integral) încă una, de vreme ce am putut

Tab. 3.10: Testul bromoformic

Triazina (Tr)	Conc. Tr	NaOH 0,5 N	NaOH 2,5 N	NaOH 5 N				
Nr.	X	10 ⁻² l ⁻¹	NaOH/Tr	HCBBr ₃ /Tr	NaOH/Tr	HCBBr ₃ /Tr	NaOH/Tr	HCBBr ₃ /Tr
2.	CH ₃	1,75	20,57	1,88	142,9	1,20	285,7	1,00
49.	C ₆ H ₅	3,72	13,44	0,02	67,2	0,14	134,4	0,13
50.	Cl	3,73	13,40	0,22	67,0	0,18	134,0	0,17
51.	OCH ₃	5,93	8,60	0,93	42,9	0,18	85,8	0,10
52.	NH ₂	3,68	13,60	0,27	67,9	0,12	135,9	0,16

Y

3.	H ¹⁾	4,00	12,5	-	-	-	-	-
3.	H ¹⁾²⁾	4,00	12,5	0,00	-	-	-	-

1) Triazina s-a dizolvat in apă

2) S-a adăugat mai întâi apă de brom și apoi, după câteva minute, s-a picurat încet soluția de NaOH, pentru ca halogenarea inițială să se producă în mediu acid.

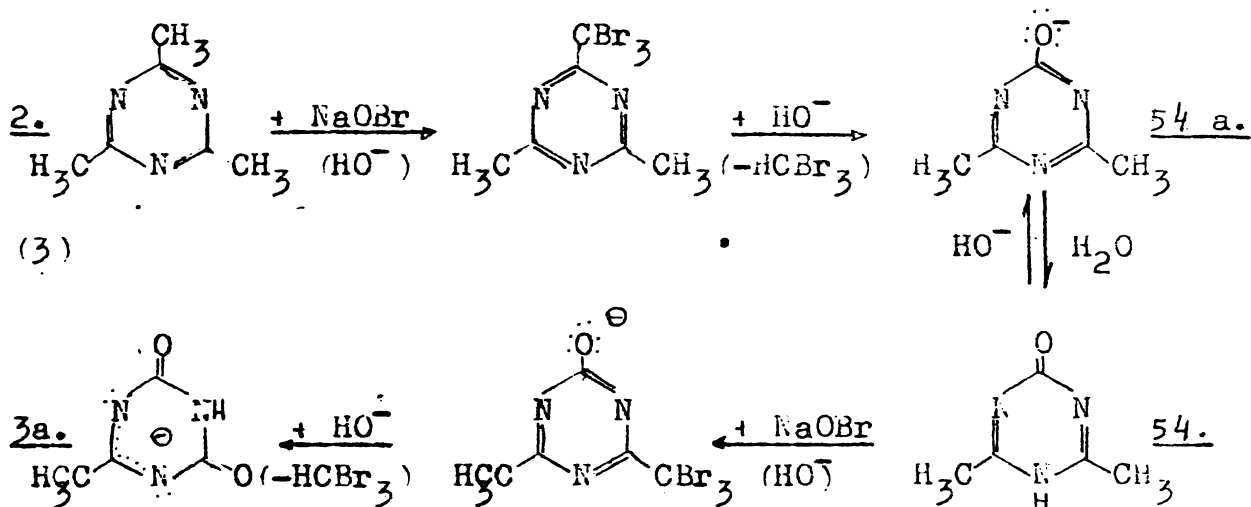
Tab. 3.11.: Testul cloroformic

Nr.	Triezina (Tr)	Conc.	Tr	NaOH 0,28 N [NaOH]/[Tr]	NaOH 1,49 N [NaOH]/[Tr]	NaOH 3,34 N [NaOH]/[Tr]	HCCl ₃ /Tr	HCCl ₃ /Tr
2.	-CH ₃	1,75	10 ⁻² .1-1	16,06	35,2	190,6	0,63	0,53
49.	-C ₆ H ₅	3,72		7,55	40,1	89,6	0,01	0,03
50.	-Cl	3,73		7,53	40,0	89,4	0,19	0,12
21.	-OCH ₃	2,00		7,00	75,0	104,1	0,47	0,16
52.	-NH ₂	3,68		7,64	21,9	90,6	0,08	0,03

v

53.	H	9,28		-	-	35,9	-	0,54
-----	---	------	--	---	---	------	---	------

constata formarea a 1,88 moli HCBBr_3 /mol Tr, ceea ce trebuie să fi implicat transformarea TMT de-a dreptul în anionul aceto-guanamidei 3a (în proporție de 0,88 moli TMT):

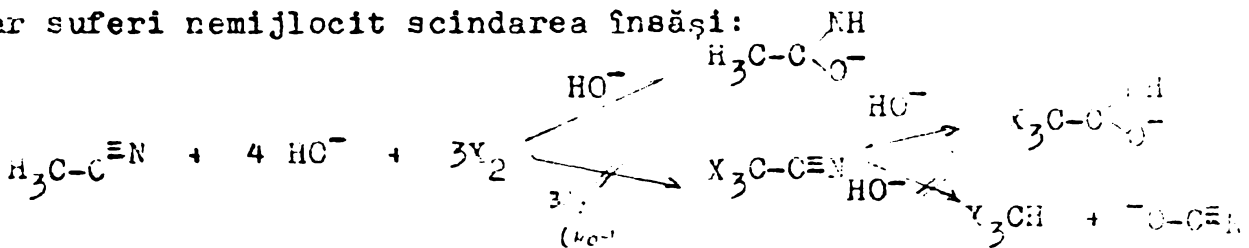


Menționez că Grundmann și Mini^{66c} au reușit deasemenea să nitrozeze două din cele trei grupe $-\text{CH}_3$, tratând soluția eterică de TMT cu $\text{ONO}-\text{C}_2\text{H}_5$ la 0° , timp de 2 ore, și lăsând să stea peste noapte la temp. ordinară.

Se înțelege în adevăr că 3,4,5-dimetil-6-oxo-triazina (54) este încă prea puțin acidă, astfel că în prezența unui exces inițial relativ moderat de ioni HO^- , care o transformă parțial în anionul 54a, cu grupe $-\text{CH}_3$ dezactivate datorită sarcinii anionice, concentrația moleculelor neutre (54) rămâne încă destul de mare pentru ea halogenarea uneia din cele două grupe CH_3 restante să poată decurge la rîndul ei cu o viteză considerabilă. Că lucrurile stau așa, reiese cu evidență din acelaș tabel 3.10, unde se vede că proporția de HCBBr_3 format scade de la 1,88 la 1,00 mol, odată cu creșterea de 10 ori a concentrației și deci a proporției inițiale de HO^- , un aspect similar lăsîndu-se sesizat și în cazul testului clorofornic (tab.3.11), cînd concentrațiile inițiale de NaOH au fost mai scăzute. Aci creșterea proporției de HO^- s-a repercutat

mai întâi prin dublarea celei de HCCl_3 (datorită evident creșterii efectului catalitic asupra proceselor de clorurare exhaustivă), pentru ca o nouă creștere a celei dintâi să determine dimpotrivă o ușoară scădere a celei de a doua, dependența asumînd acum aspectul celei observate cu caracter monoton la testul bromoformic.

Curios apare, la prima vedere, faptul că, pe cînd TMT este intens aptă la Re.hal, acetonitrilul $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$, al cărui trimer este TMT și care posedă în comun cu ea caracterul de derivat funcțional al acidului acetic, prezentînd el însuși un metildestul de activ grație puternicului efect -I și -E al grupeii $\text{-C}\equiv\text{N}$, nu dă de loc reacția iodoformică, precum ne-am convins direct. Sotesc că explicația acestei deosebiri trebuie văzută în fa tul că, datorită caracterului ei heteroarenic, TMT este ca atare perfect stabilă în mediu alcalic (neputînd suferi hidroliza nucleului decît în cataliza acidă) pe cînd $\text{CH}_3\text{-CN}$ este dimpotrivă sensibil la atacul nucleofil al HO^- . Desigur, mai repede decît halogenarea la nivelul metilului, acetonitrilul (și chiar trihalo-acetonitrilul preformat suferă imediat acest atac în sensul formării anionului acetamidei (respectiv al tricloracetamidei), în care grupa -CH_3 al celui dintâi este dezactivată, respectiv Sci.hal. a tricloracetonitrilului se poate produce doar la cald și atunci nicidecum în sensul formării anionului de cianat care ar trebui să rezulte dacă trihalo-acetonitrilul ar suferi nemijlocit scindarea însăși:

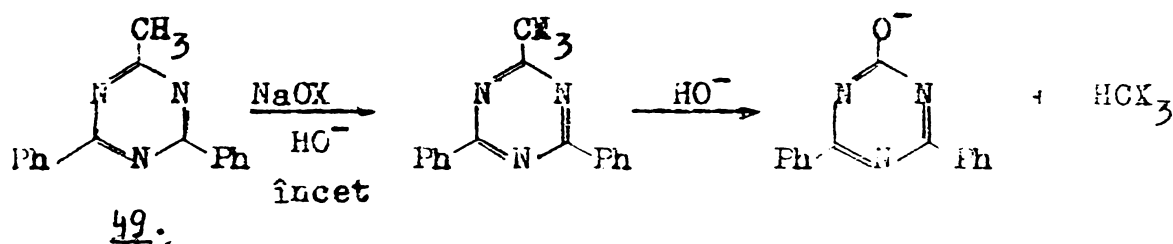


De altfel această dificultate a Sci.hal. este caracteristică și acidului tricloracetic $\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$, atât ca atare cât și ca anion. În importanta sa lucrare ⁹⁸, Kreutzberger vorbește despre "scindarea haloformică" (bazică) a anionului de tricloracetat. Observ că tot atât dacă nu chiar mai drept ar fi să vorbim despre decarboxilare, acest acid constituind un caz special, netipic, care intrunește în propria-i moleculă și aptitudinea la decarboxilare, soldată implicit cu generare de HCCl_3 și reprezentând deci, totodată, o scindare haloformică. Prima este, precum se știe, favorizată de sarcina negativă, pe când a doua, implicând în principiu adicția nucleofilă a unui HO^- la centrul de reacție, ar fi dimpotrivă, defavorizată. Ca probă că anionul $\text{Cl}_3\text{C}-\text{COO}^-$ se descompune destul de încet, numai la cald ¹⁸⁹, ca și acidul liber, care suferă aceeași descompunere încă mai greu și anume tot prin intermediul anionului.

Revenind la TMT, comportarea ei la proba haloformică, mi-a sugerat o încercare de a aplica preparativ Re.hal. în special pentru a degrada o singură grupă $-\text{CH}_3$ și a obține astfel 3H,2,4-dimetil-6-oxo-triazina (54.) mai direct și mai simplu decât pe calea descrisă de Grundmann și Schroeder ¹⁹² (v.mai jos 3.2.3.).

La 2-metil-4,6-difenil-triazină (49.) activitatea restului $-\text{CH}_3$ se arată mult redusă în comparație cu TMT (2.), ea comportându-se negativ la testul iodoformic și dând naștere doar la proporții infime de HCCl_3 . Totuși, faptul că s-au obținut proporții ceva mai importante de HCCl_3 dovedește că și această C-metil-triazină mai prezintă o slabă aptitudine de a se preta la "Re.hal." bazică. Se vede că proporția crește cu concentrația de NaOH , încât apare foarte probabil că lăsând procesul să se desfășoare un timp destul de lung s-ar putea ajunge la o transformare mai avansată, conform schemei:

~~SECRET~~



responsabil pentru scăderea accentuată a acidității grupei $-\text{CH}_3$ față de cea proprie TMT (2.) este în mod evident efectul +E al celor două resturi fenilice, care compensează în bună măsură deficitul densității electronice la nivelul atomului C^2 . De altfel acest aspect reiese clar și din dificultatea întâmpinată de Grundmann și Mini ⁶⁶ c la nitrozarea cu $\text{ON}-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_{11}$, în eter anhidru și în cataliză cu $\text{Me}_3\text{C}-\text{O}^- \text{K}^+$, refluxând timp de 30' și lăsând 2 ore la temperatura camerei, când au reușit să transforme doar 36% din triazina 49., recuperând restul nereacționat.

2,4-Diclor-6-metil-triazina (50.) dă numai proporții mici sau cel mult moderate de haloform, ceea ce se datorește în mod evident hidrolizei atomilor de clor care în condiții de alcalinitate a mediului este rapidă: transformarea în acetoguanamida (3.), complet inactivă în asemenea condiții (precum arată tabelele 1.9 și 1.10), anihilează aptitudinea ei la Re.Hal. În acest caz reacția bromoformică n-a mai apărut favorizată față de celelalte două, constatându-se dimpotrivă o creștere monotonă (f. redusă în cazul reacției cloroformice) a proporției de haloform format.

Desigur aceeași triazină ar trebui să poată da foarte intens diversele Re.hal. "acide".

4,6-Dimetoxi-2-metil-triazina (51.) se comportă în linii generale similar cu precedenta, pentru aceleași motive, doar că aci hidroliza alcalică a grupelor metoxilice este mai puțin rapidă în comparație cu cea a Re.hal. Când concentrația alcaliilor n-a depășit

sit 0,5 N (excesul de HO^- față de triazină fiind în linii mari cam același) s-a obținut, în acest caz, aproape 1 mol de HCOBr_3 și 0,63 moli HCOCl_3 . La o concentrație alcalină 0,6 N testul iodoformic n-a dat însă decât 0,11 moli HCOJ_3 , ca și în cazul 4,6-diclor-2-metil-triazinei. (50.). La alcalinități sporite s-a constatat firește, o scădere considerabilă a proporțiilor de HCOBr_3 , respectiv de HCOCl_3 .

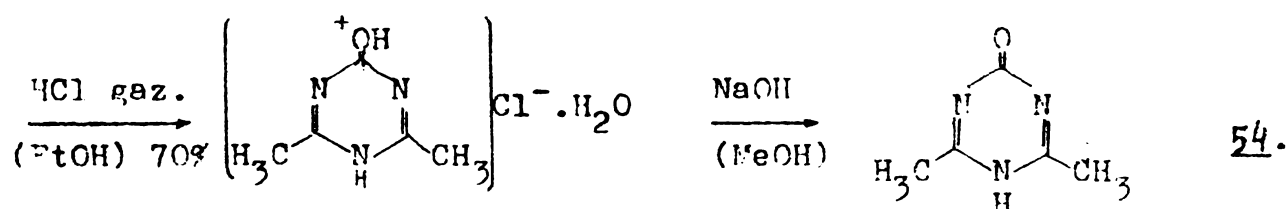
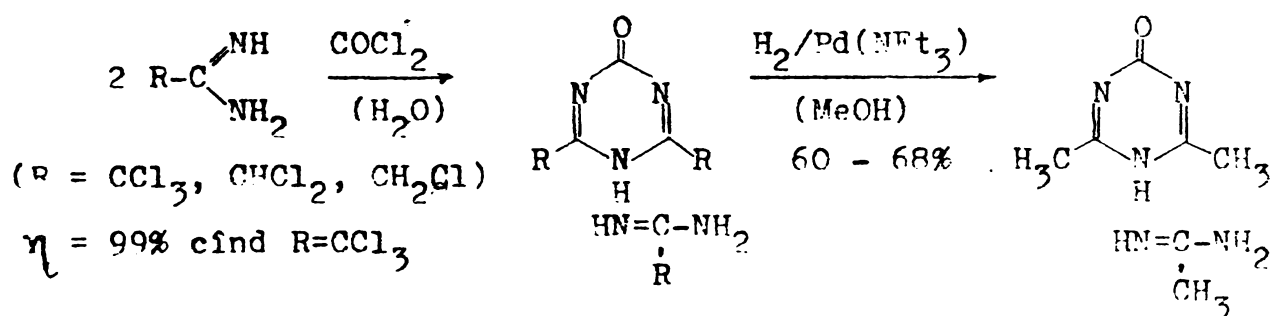
În cazul 2-metil-4,6-triclorometil-triazinei (10.-) este evident că în prezență de alcalii trebuie să sufere cel puțin o scindere cloroformică și foarte probabil și pe a doua, motiv pentru care nu s-a cercetat decât în privința aptitudinii de a da o reacție iodoformică. Tocmai de aceea, și anume din cauza transformării ei probabile în 3, nu este de mirare că n-a parvenit să dea nici urmă de HCOJ_3 .

Cît privește triazina 3, este semnificativ că aceasta nu s-a pretat la reacția haloformică "bazică", dar a dat-o intens, furnizînd 0,9 moli HCOBr_3 /mol Tr., pe cea "semiacidă", cînd bromurarea s-a făcut în mediu acid iar Sci.hal. consecutiv în mediu bazic, precum se vede din tab. 3.10., arătînd astfel că în mediu bazic este inhibată halogenarea, conform așteptărilor.

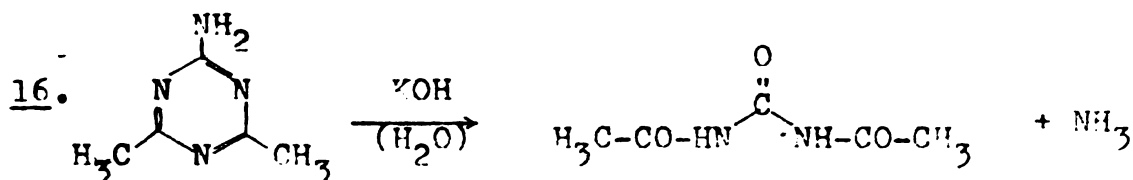
Nu mai puțin instructiv este, în sfîrșit, faptul că în mediu bazic, 2,4-dioxo-6-clorometil-triazina (51.) a parvenit să dea o reacție cloroformică pozitivă (0,545 mol HCOCl_3 /1 mol Tr, tab.3.11) în ciuda alcalinității mediului (exces inițial de HO^- 3,30 M: circa 1,81 mol/1 mol Tr.), dovedind că prezența unui atom de Cl în grupa metil induce în eceasta o activitate suplimentară suficientă pentru ca o astfel de alcalinitate să nu mai inhibe total halogenarea grupei $-\text{CH}_2\text{Cl}$ cum se întîmplă la triazina corespunzătoare nehalogenată 3. 184.

3.2.3.- Sinteza 3H-2,4-dimetil-6-oxo-1,3,5-triazinei (54.-) din TMT prin reacție cloroformică "bazică"

Această triazină a fost obținută prima dată de Grundmann și Schroeder ¹⁹² pe o cale ce exclude aproape total prezența apei, prin extinderea sintezei Pinner ¹⁹³ la seria alifatică, folosind amidine alfa-clorurate, preparate fie din nitrili și NH₃ lichid ¹⁹⁴, fie din iminoeteri și NH₃ alcoolic ¹⁹⁵.



Încă mai înainte Grundmann ¹⁹⁵ încercase fără succes să prepare triazina 54. din corespondentul 2,4-dimetil-6-aminic (16.), prin înlocuirea grupei NH₂ cu OH sub acțiunea KOH, obținând în schimb numai 1,3-diacetil-uree:



După cum am arătat mai sus, ne-am gândit să încercăm calea mai directă și mai simplă a utilizării reacției cloroformice a TMT pentru a o transforma în 54., conform schemei (3), pag. 81, ținând cont de faptul evidentiat în tab.3.10 (și 3.11) că atunci când alcalinitatea este mai redusă tind să reacționeze chiar 2 grupe -CH₃

din TMT, pe cînd la o alcalinitate destul de mare Re.hal. poate fi limitată la o singură grupă CH_3 prin frînarea halogenării din momentul apariției în sistem a triazinei 54.

Din constatările lui Grundmann și colab.^{192, 196} reieșea înșă că, oricum, în condițiile mediului apos în care trebuia efectuată Re.hal., 54 este expusă primejdiei de a suferi transformări mai avansate și prin deschiderea hidrolitică a inelului. De aceea am adoptat de la bun început condiții de lucru menajante (utilizarea ca mediu de reacție a amestecului dioxan-apă, evitarea oricărei încălziri în prezența apei, deci evaporarea acesteia sub presiune redusă, la temperatură ambientă). Operînd așa cum se arată în partea experimentală, la o concentrație excedentară finală de 7,8 moli HO^- /1 mol TMT, am reușit să obțin triazina 54, în cristale (din acetonă) cu p.t. 230° (lit.¹⁹² $230-231^\circ$), și cu un randament care n-a depășit 30%, deci cam cu acelaș randament global cu care a fost realizată de Grundmann și Schroeder¹⁹² suita de transformări sus-amintită.

Separînd cloroformul rezultat și evaporîndu-l, am izolat o mică cantitate de 2,4-dimetil-6-triclorometil-triazină (19), ca 1%, cu p.t. $58-60^\circ$, după recristalizare din MeOH, $70-72^\circ$ (lit. $72-74^\circ$). Nu am sesizat printre produsele de reacție prezența 1,3-di-acetil-ureei.

Spectrul I.R. (fig. 3.12 și tab. 3.13) ^{și cel de R.M.N.} sînt documente că substanța obținută este în adevăr triazina 54, conform anticipărilor. Spectrul I.R. indică agadar prezența grupelor C=O și NH .

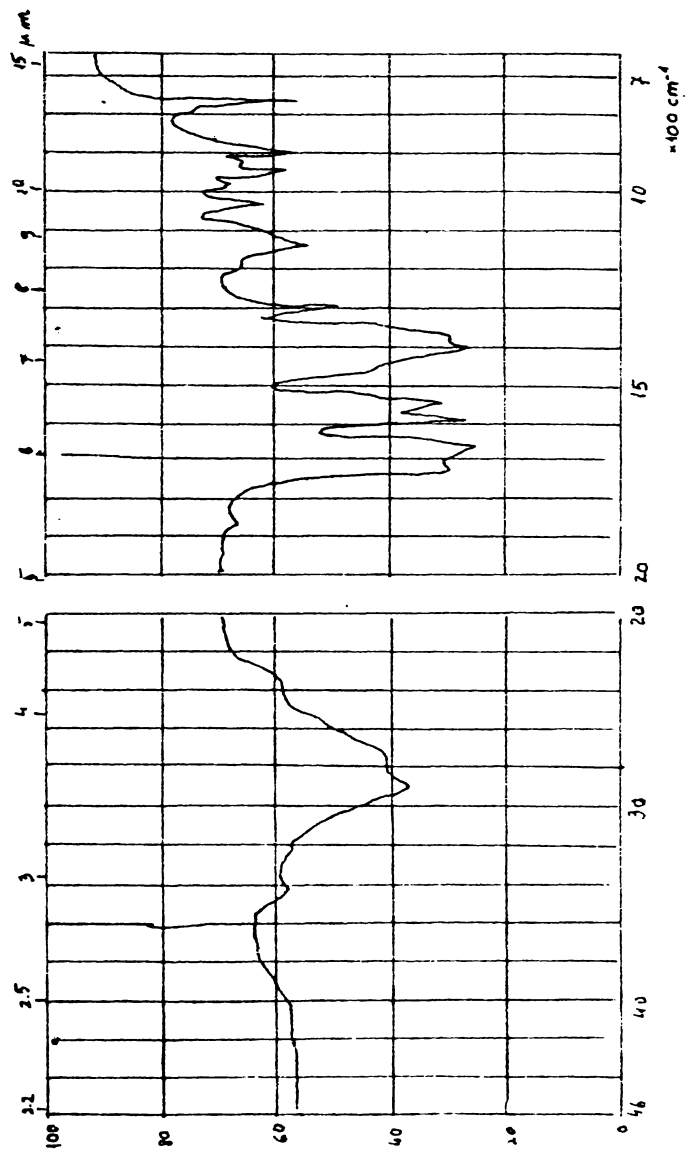


Fig. 3.12.- Spectral I.R. of 3H-2,4-dimethyl-6-oxo-1,3,5-triazine (54).

Tabelul 3.13.-

Frecvențe vibratorii din spectrul I.R. al 3-(2,4-dimetil-6-oxo-1,3,5-triazin-5-yl)-
-6-oxo-1,3,5-triazinei. (54).

<u>Frecvența</u>	<u>Tipul vibrației</u>
3400	$\nu(>NH)$ amidă secundară
2900	$\nu(-CH_3)$ asim.
2800	$\nu(-CH_3)$ sim.
1720	$\nu(>C=O)$ lactame, ciclu de 6.
1670	$\delta(>NH)$ "amidă II"
1600	$\nu(C=N)$
1550	ν (ciclu triazinic)
1460	$\delta(-CH_3)$ asim.
1400	$\delta(-CH_3)$ metil activ
1380	$\delta(-CH_3)$ sim.
1340	ν (ciclu triazinic)
1300	$\delta(C-N)$ și $\delta(N-H)$ "amidă III"

Precum se vede în Fig.3.14, în spectrul apar două semnale: unul la 856 Hz ($\delta = 10,7$ ppm) corespunzător protonului din grupa $>NH$ și unul la 183 Hz ($\delta = 2,41$ ppm) corespunzător protonilor metilici. Înălțimea intensității integrate a semnalului acestora din urmă este în adevăr de 6 ori mai mare decât a celui corespunzător protonului din $>NH$. Apariția unui singur semnal pentru ambele grupe $-CH_3$ atestă echivalența acestora, posibilă doar în structura 54.

Figura 3.15 redă spectrul I.R. al 2,4-dimetil-6-tricloracetil-1,3,5-triazinei (19.-) iar tab.3.16 principalele frecvențe vibratorii prezente în acest spectru.

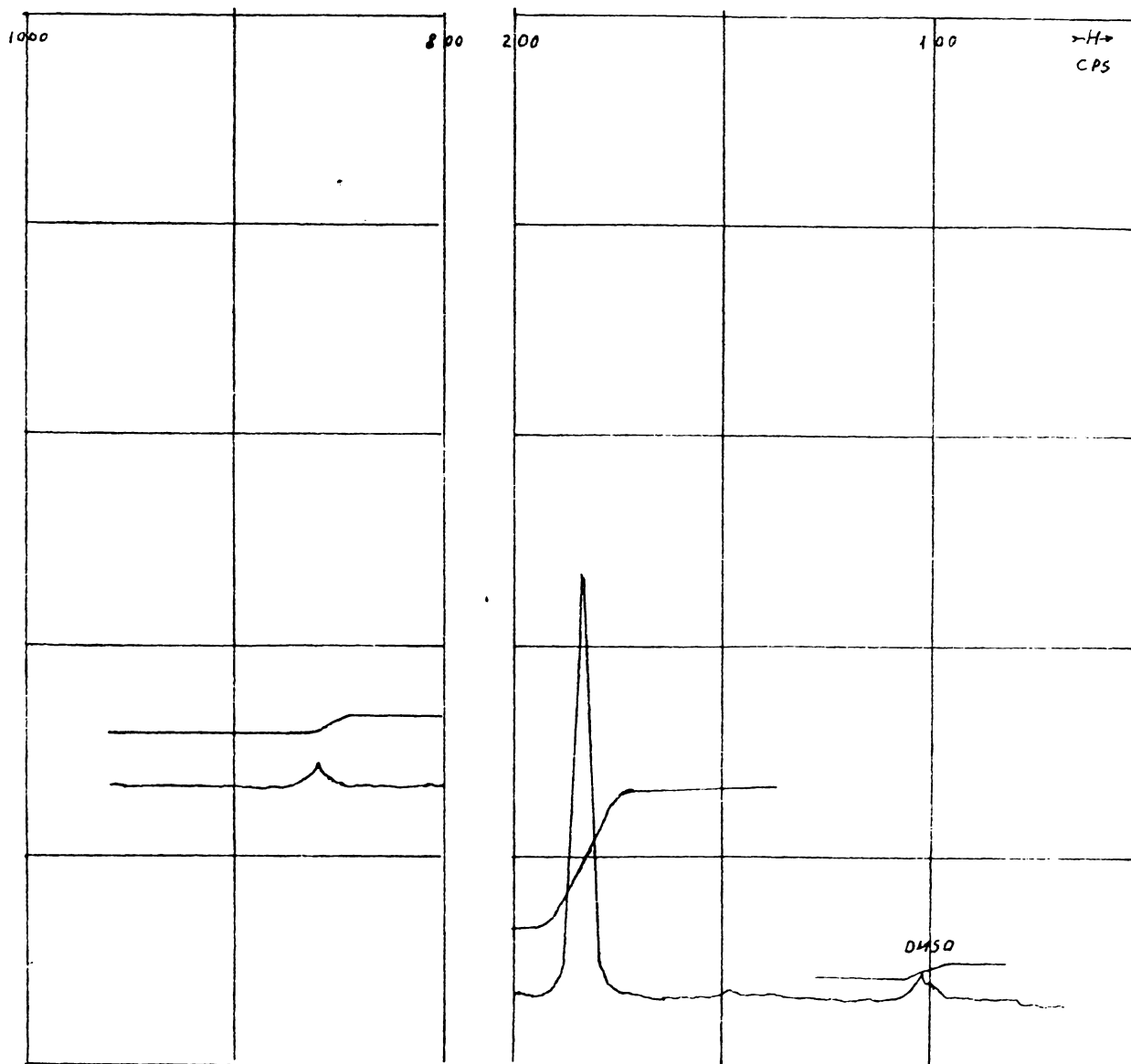


Fig. 3.14.- Spectrul de R.M.N. al 3H-2,4-Dimetil-6-oxo-1,3,5-triazinei.-

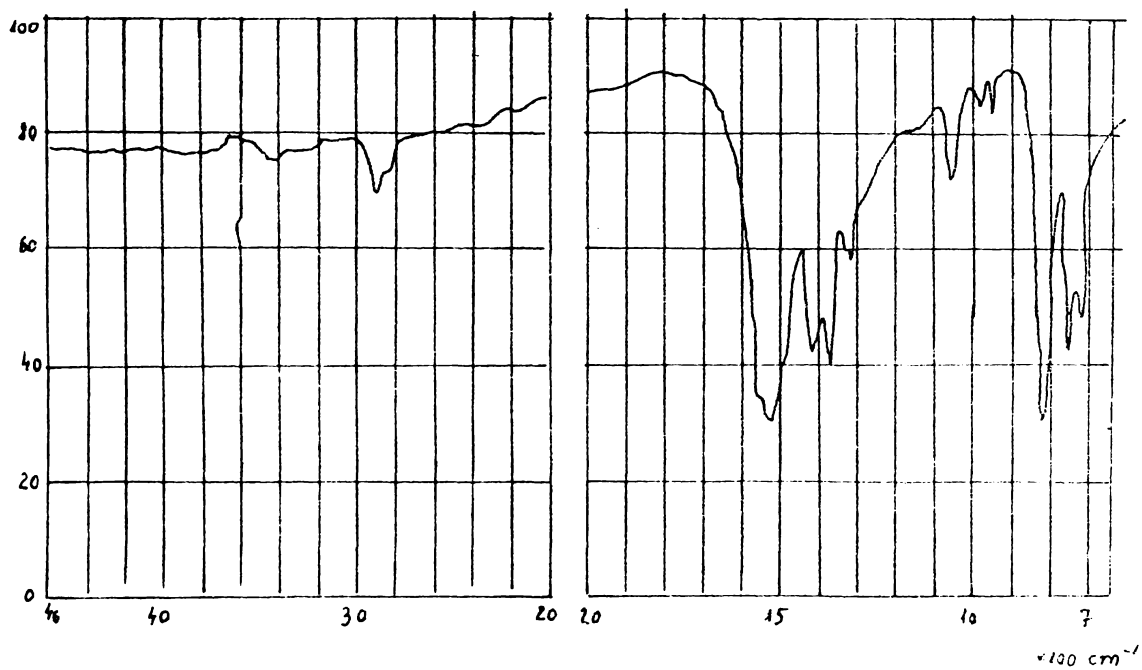


Fig. 3.15.- Spectrul I.R. al 2,4-dimetil-6-
-triclormetil-1,3,5-triazinei. 19.

Tab. 3.16.- Frecvențe vibratorii ale 2,4-dimetil-
-6-triclorometil-1,3,5-triazinei. 12.

<u>Frecvența cm⁻¹</u>	<u>Tipul de vibrație</u>
2900	ν CH ₃ asim.
2850	ν CH ₃ sim.
1520	ν ciclu triazinic
1420	δ CH ₃ asim.
1385	δ CH ₃ sim.
1320	ν ciclu triazinic
815	δ ciclu triazinic
750	ν C-Cl comp. solichlorurați
730	ν C-Cl

3.3.- Cinetica halogenării 2,4,6-trimetil-triazinei ("TMT") în cataliză bazică prin HO⁻.

Datele prezentate în paragraful 3.2.2., cu privire la comportarea unei serii de C-metil-1,3,5-triazine la testele haloformice, au scos în evidență că, între cele examinate, TMT(2) este cea care se pretează în cel mai înalt grad la Re.hal."bazică", deci la halogenare exhaustivă urmată de Sci.hal. a cel puțin unei grupe -CH₃ din cele trei pe care le posedă. În cazul testului bromoformic am găsit chiar condiții - concentrații alcaline relativ mai mici - în care pot fi afectate prin Re.hal. mai mult de una și anume aproape două grupe CH₃.

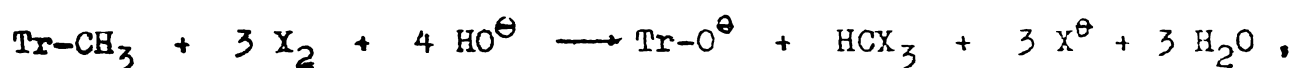
Am considerat că nu ar fi lipsit de interes să verificăm cinetica și mecanismul procesului inițial de halogenare a TMT în cataliză bazică cu alcalii în exces, deci în condiții în care el asumă efectiv și aspectul unei Re.hal., halogenarea fiind urmată imediat de o scindare haloformă..

Cît despre halogenarea (bromurarea și clorurarea) acestei triazine în cataliză acidă (în mediu de acid acetic sau de HCCl₃), am amintit în paragr. 2.1.1.2. marea varietate de compuși mono- și polihalometilici ce se pot obține în astfel de condiții, datorită posibilităților multiple legate de prezența celor trei grupe metil, inițial echivalente ⁹¹. În orice caz o cercetare a cineticii și deci o astfel de verificare a mecanismului procesului nu a fost încă efectuată nici în cataliză bazică, nici în cea acidă.

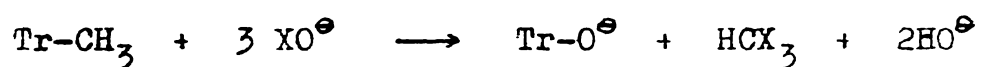
Am abordat acest studiu mai întâi în cazul iodurării, atunci cînd încă nu aveam dovada experimentală a mersului procesului, relatată în paragraful precedent 3.2.3., și am făcut constatări care pledau tocmai în acest sens, ca și studiul semicalitativ al compor-

tării unor C-metil-triazine la testele haloformice (3.2.2.).

Ulterior, reluând măsurătorile cinetice în condiții similare - exces de ioni HO^- și de halogen - în cazul bromurării și în cel al clorurării, am obținut, firește (în mod și mai pregnant, în special la bromurare) confirmarea faptului că se înregistrează în toate cazurile o încetinire accentuată a transformărilor din momentul în care o grupă $-\text{CH}_3$ a suferit Sci.hal., procesul decurgând așadar conform aceleiași ecuații ca și în cazul acetonei:



respectiv (dacă considerăm reacția cu hipohalogenitul alcalin):



De aceea, în cele ce urmează, redau în mod unitar rezultatele măsurătorilor cinetice care au permis determinarea constantelor pseudounimoleculare k_1 și a celor bimoleculare (catalitice) k_2 relative la procesul inițial al halogenării exhaustive și anume, bineînțeles, la halogenarea în prima treaptă.

În ultima analiză, scopul urmărit a fost nu atât de a compara comportarea TMT cu cea a acetonei în condiții similare ¹⁹⁸, ^{188,199}, identitatea mecanismului fiind evidentă și prevăzută, cât îndeosebi de a confrunța constantele bimoleculare de viteză (și, odată cu ele, entalpiile și entropiile de activare) ale acestor procese cu valorile corespunzătoare în cazul deuterării (3.1.).

3.3.1.- Studiul iodurării

S-a lucrat cu o soluție dioxanică termostată de TMT (0,3140 g în 25 ml) preluând pentru fiecare determinare câte 1 ml, care s-a amestecat cu soluțiile apoase termostatate la aceeași temperatură, de HO^- (2 N exact) și de J_2 (0,1 N, $F=0,9195$) + KI, am-

bele în exces (variabil pentru prima și, în general constant pentru a doua) și s-a lăsat în termostat intervale de timp crescînde, cînd s-a preluat cîte 1 ml și s-au stopat reacțiile introducîndu-l într-o soluție diluată de HCl. După care s-a determinat consumul de JO^- , titrînd cu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ n/100 ($F = 0,96033$) excesul neconsumat.

Constantele de ordin pseudo-unu s-au determinat pe cale grafică măsurînd panta dreptei ce reprezintă inițial (!) variația cu timpul a $\log \frac{n_0 - n_\infty}{n_t - n_\infty}$, n_0 , n_t și n_∞ fiind numărul de ml de soluție de tiosulfat necesare pentru titrarea excesului de JO^- (resp. J_2) la momentele 0 (probă oarbă), t și t_∞ .

Un exemplu de calcul este redat în tabelul 3.3.1. și figura 3.3.2. cu graficul corespunzător.

Tab. 3.3.1.- Date ale măsurătorilor pentru reacția de iodurare a TMT în cataliză prin HO^- , în mediu acuo-dioxanic la $t = 10^\circ$. $[\text{TMT}] = 0,753 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{HO}^-] = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{JO}^-]_{\text{inițial}} = 0,575 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ proba nr.19.

Timpul min.	n_t ml	$n_t - n_\infty$ ml	$\log \frac{n_0 - n_\infty}{n_t - n_\infty}$	$k_1 \cdot 10^3$ sec^{-1}
0	5,3	4,5	0	} 2,53
1'	4,65	3,85	0,07	
2'13"	3,86	3,06	1,168	
3'10"	3,65	2,85	0,200	
6'	3,35	2,45	0,265	
9'	2,85	2,05	0,340	
12'30"	2,75	1,95	0,364	
16'	2,65	1,85	0,386	
20'09"	2,55	1,75	0,410	
25'	2,45	1,65	0,436	
30'17"	2,42	1,62	0,444	
42'30"	2,40	1,60	0,450	
∞ (~12 h)	0,8			

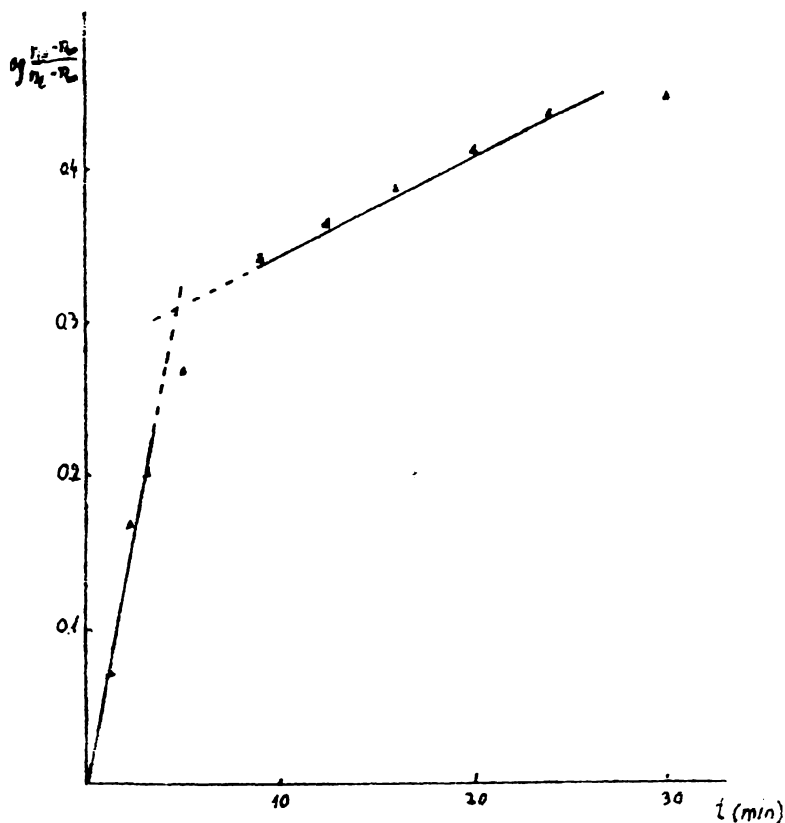


Fig. 3.3.2.- Graficul corespunzător tabelului 3.3.1.

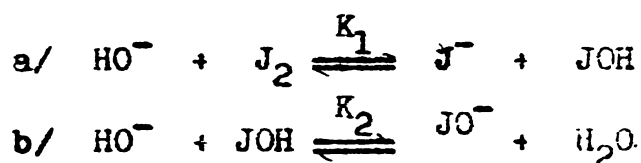
Precum se vede, s-a utilizat pentru determinarea constantei de ordin pseudoune doar porțiunea inițială, dreaptă, ce reprezintă mersul procesului în primele 4', după cari constanta de viteză scade, precum am menționat de la bun început, părăind a marca o nouă dreaptă cu pantă considerabil mai redusă.

Interpretarea acestui aspect rezidă, cred, în intervenția scindării haloformice ce survine după iodurarea exhaustivă a unei grupe metil, consumul de iod, în acest al doilea stadiu al procesului,

trebuind să fie pus în principal pe seama moleculelor neutre de 2,4-dimetil-6-oxo-1,3,5-triazinei (42), aflate în echilibru cu anionii ei inerți ca atari, iar în final, probabil, și pe seama disproporționării hipioditului în iodură-iodat (hipioditul fiind probabil cel mai puțin stabil dintre hipohalogeniți).

De fapt, prelungind dreapta inițială pînă la intersecția cu dreapta finală în graficul 3.3.2 și considerînd ordonata punctului (ideal) de fractură drept corespunzătoare consumului de I_0^- în elementul respectiv (~5') se ajunge (după calcule evidente pe care nu le mai redau aci) la valoarea $[IO^-] / [TMT] \approx 2,6$ ceea ce confirmă satisfăcător această interpretare.

În tabelul 3.3.3. sînt cuprinse constantele de viteză de ordin pseudo-unu determinate ca mai sus, la diverse conc. $[HO^-]$, care în tabel sînt micșorate față de cele inițial prezente în sistem ținînd cont că prin reacția cu iodul se consumă 2 moli HO^- pt.un mol J_2



Concentrațiile reale $[HO^-]$ fiind determinate de constantele de echilibru K_1 și K_2 care sînt destul de mari pentru a considera că cele două reacții sînt practic complete - în apă la 25° constanta de aciditate a acidului hipoiodos ²⁰⁰ este $2 \cdot 10^{-11}$, așa încît constanta $K_2 \approx 2 \cdot 10^3$ - urmează că pentru fiecare mol J_2 se consumă practic 2 moli HO^- , așadar că trebuie să scădem cantitatea corespunzătoare din concentrația inițială $[HO^-]$.

Tabelul 3.3.3.

Constante de ordin pseudo-unu la diverse conc. HO^- .

Act. nr.	t °C	$[NaOH]_{real}$ mol.l ⁻¹	$[Tr] \cdot 10^2$ mol.l ⁻¹	$[JO^-] \cdot 10^2$ mol.l ⁻¹	$\frac{[NaOH]}{[Tr]}$	$\frac{[JO^-]}{[Tr]}$	$k_1 \cdot 10^3$
4	0	0,510	0,638	5,75	79,90	9	1,53
10	0	0,135	0,638	5,75	21,16	9	0,574
11	0	0,135	0,638	5,75	21,16	9	0,543
22	6	0,285	0,485	4,42	58,76	9,1	2,33
23	6	0,285	0,485	5,52	58,76	11,38	2,53
21	7	0,285	0,485	3,68	58,76	7,58	3,6
13	9	0,510	0,638	5,75	79,9	9	4,216
14	9,5	0,510	0,638	5,75	1,57	9	4,22
15	10	0,135	0,753	5,75	17,93	7,6	1,76
16	10	0,260	0,753	5,75	34,53	7,6	2,37
17	10	0,260	0,753	5,75	34,53	7,6	2,37
18	10	0,385	0,753	5,75	51,13	7,6	2,77
19	10	0,385	0,753	5,75	51,13	7,6	2,53
20	10	0,510	0,753	5,75	67,7	7,6	3,16
6	15	0,510	0,638	5,75	79,93	9,1	4,37
7	25	0,385	0,638	5,75	60,34	9,1	7,20

S-a constatat că la temperaturi mai mari de 25° , grupul initial nu mai poate fi sesizat.

Constanta de viteză de ordinul II, s-a determinat pentru temperatura de 10° (probele 14 - 20) prin reprezentarea grafică din Fig. 3.3.4, care redă dependența constantei k_1 de conc. $[H_2O^+]$.

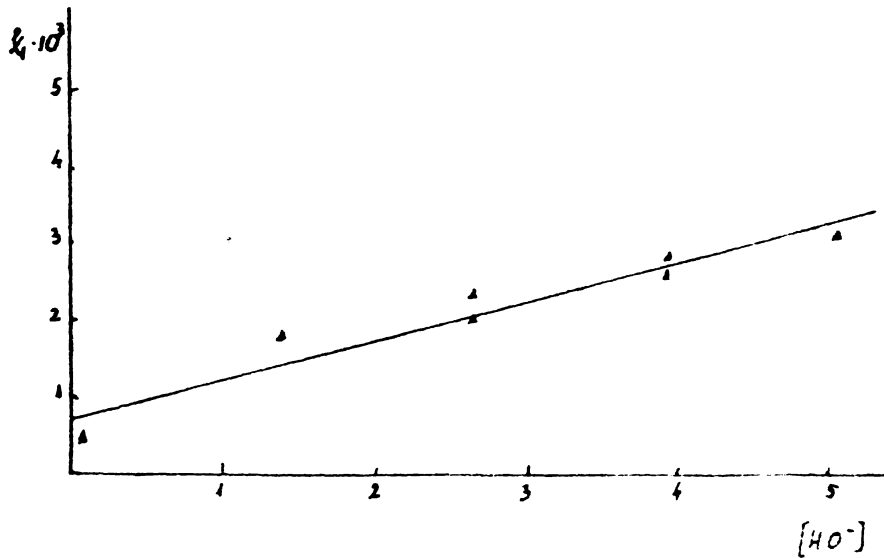


Fig.3.3.4.- Dependența lui k_1 de concentrația $[H_2O^+]$ la temperatura de 10° .

Din acest grafic rezultă valorile:

$$k_2 = 5,4 \cdot 10^{-7} ; k_1 = 6,7 \cdot 10^{-7}$$

Ratele din tab. 3.3.5. permit a determina

scara vitezei de reacție, deci calculul

ajutorul ecuației lui Arrhenius:

$$\log k = \log A - E/2,3 R T$$

Tabelul 3.3.5 și graficul 3.3.6 redă valoarea k_2 catalitice la 0° , 10° , 15° și 25° .

Tabelul 3.3.5.

Constante catalitice k_2 la diverse temperaturi		
t°	$10^3 \cdot k_2$	$k_2 \cdot 10^7$
0	3,66	3,7
10	3,54	5,4
15	3,45	7,0
25	3,33	10,0

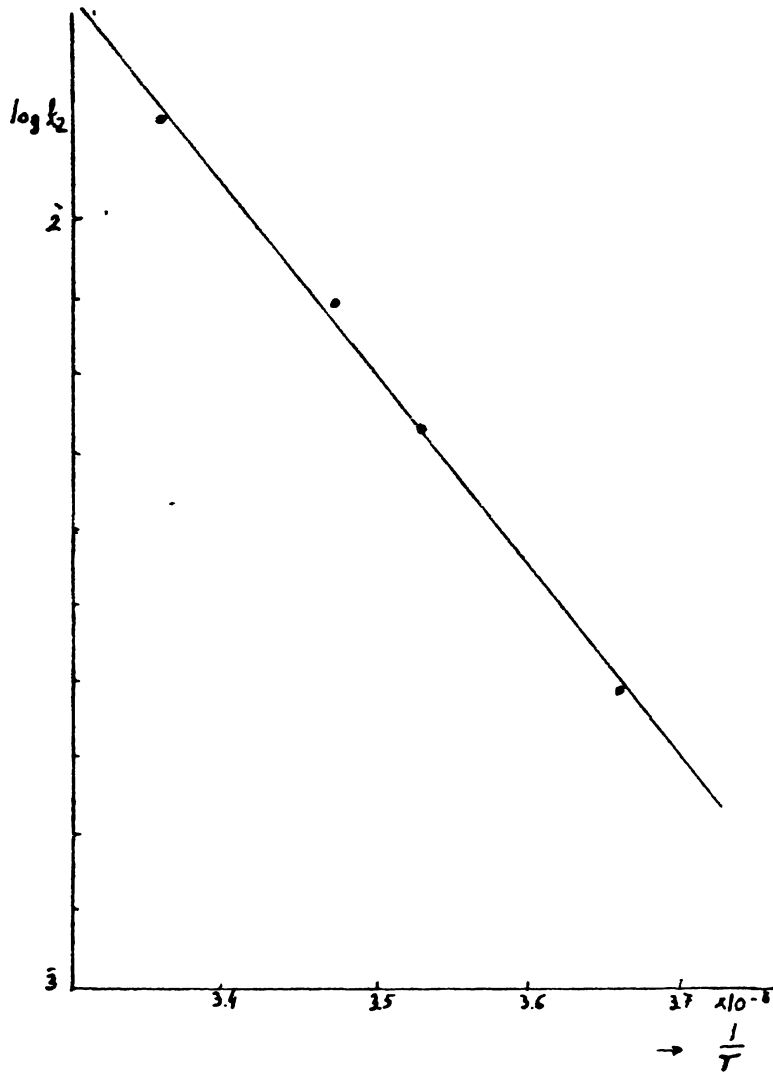


Fig.3.3.6.- Dependența de temperatură a constantelor catalitice k_2 .

Pe baza graficului 3.3.5 și a figurii 3.3.6 rezultă:

$$\Delta E^\ddagger = 12,48 \text{ kcal/mol}$$

$$\log A = 7,42812$$

$$\Delta H^\ddagger = 11,88 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -26,55 \text{ cal/mol.grad.}$$

3.2.2.- Studiul bromurării.

In acest caz (ca și în cel al clorurării descrisă în continuare) s-a procedat puțin diferit la prepararea probelor pentru măsurătorile cinetice.

Intr-o soluție n/l de BrONa, prealabil preparată, s-a determinat prin titrare cu tiosulfat conținutul de BrO^- ($F=1,0554$) și după metoda descrisă în "Volumetria" de C.Liteanu²⁰¹, cel de HO^- ($0,167 \text{ mol.l}^{-1}$).

Din această soluție termostatată s-au luat 2 ml care s-au amestecat cu cantitățile dorite de NaOH de conc.cunoscută și apoi pînă aproape de 25 ml, după care s-au introdus 2 ml dintr-o soluție dioxanică termostatată de TMT ($0,1292/25\text{ml}$), completînd cu apă la 25 ml și procedînd la măsurători pe probe de cîte 1 ml, titrate la diverse intervale de timp cu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ n/500.

Un exemplu de calcul al constantei de ordin pseudo-unu, furnizat de tabelul 3.3.7 (cu rezultatele unei serii de măsurători) și de traducerea lui în graficul din fig.3.3. ., arată în mod semnificativ și așteptat că această constantă rămîne neschimbată doar în stadiul inițial adică în primele 4' pentru a suferi apoi o scădere progresivă ajungînd după aprox. 30' aproape nulă (panta noii drepte pe care se înscriu valorile determinate fiind precum se vede foarte mică). Intersecția dreptei inițiale cu cea finală sau punctul (ideal) de fractură corespunde la un consum de $\approx 3,2$ moli $\text{Br}^-/1 \text{ mol}$ (determinat din ordonate punctului în cauză). Din panta dreptei inițiale rezultă în aceste condiții $k_1 = 1,804 \cdot 10^{-3}$.

In toate determinările efectuate cu un suficient exces de HO^- la diverse temperaturi s-a găsit aceeași comportare, după cum se poate vedea din datele tabelului 3.3.9 (coloana $\text{BrO}^-/\text{TMT}_{1,2}$).

Tabelul 3.3.7.

Datele măsurătorii și mărimile cinetice corelate
pentru reacția pseudo-unimoleculară de bromurare
a TMT în mediu acuo-dioxanic alcalin.

$$t = 26,5^{\circ}; [TMT] = 3,357 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; [\text{HO}^{-}] = 6,62 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{BrO}^{-}] = 3,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; [\text{HO}^{-}] / \text{TMT} = 19,7$$

Proba nr.	Timpul min.	n_t ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$	$n_t - n_{\infty}$ ml idem	$\log \frac{n_0 - n_{\infty}}{n_t - n_{\infty}}$
0	Probă oarbă	21	16	0,0
1	1'25"	15,7	10,7	0,1748
2	3'25"	13,55	8,55	0,2722
3	6'20"	12,15	7,15	0,3498
4	10'25"	11,15	6,15	0,4153
5	15'30"	10,65	5,65	0,4521
6	21'40"	10,45	5,45	0,4677
7	31'10"	10,10	5,10	0,4966
8	43'45"	10,05	5,15	0,5008
9	50'	10,10	5,10	0,4966
10	60'	9,85	4,85	0,5134
11	∞ 35 h	5	0,0	

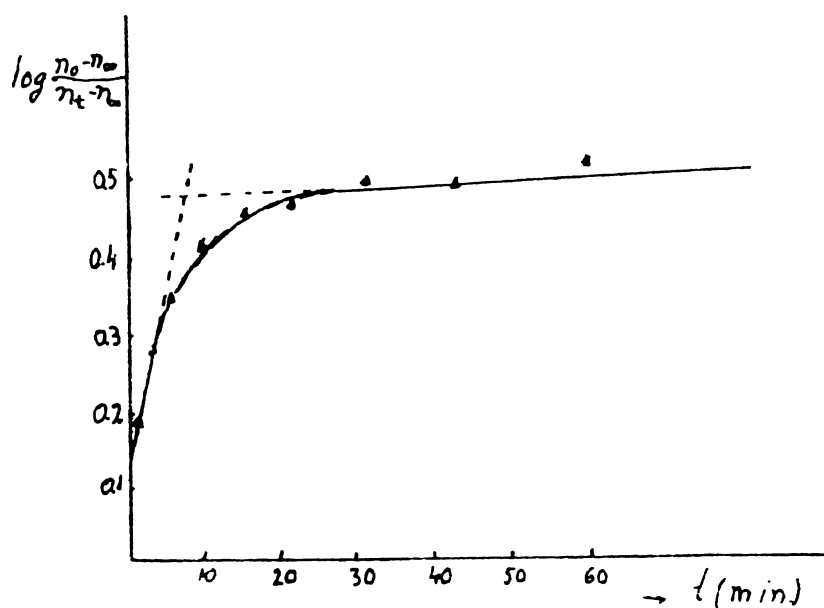


Fig.3.3.8.- Determinarea constantei de ordin pseudo-unu k_1

Tab. 3.3.9.- Constante de viteză bimoleculare k_2 (catalitice) ale bromurării TMT în mediu bazic, acuo-dioxanic, la diverse temperaturi.

Proba nr.	t (°C)	$40^{-1} \cdot 10^2$ mol.l ⁻¹	$[HC^-]/[TMT]$ (inițial)	$[BrO^-]/[TMT]$ (fract.)	$k_1 \cdot 10^4$ s ⁻¹	$k_2 \cdot 10^3$ l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	Coef. de cor. r
13.	0	12,94	38,1	3,57	5,63	2,183	0,9999
14.	0	25,47	75,6	3,45	5,44		
15.	0	38,04	113,1	3,59	11,13		
17.	10	6,62	19,7	2,82	6,33	7,183	0,9951
25.	10	12,80	37,5	3,18	13,05		
26.	10	25,47	74,7	2,70	20,34		
19.	18	6,62	19,7	2,97	10,36	18,783	0,9991
23.	18	12,90	37,5	2,99	23,40		
24.	18	25,47	74,7	2,84	46,06		
27.	26,5	3,31	9,71	3,91	12,21	37,640	0,9986
20.	26,5	3,48	10,50	3,85	12,66		
28.	26,5	6,45	18,93	3,10	22,19		
29.	26,5	12,74	37,38	2,76	47,60		

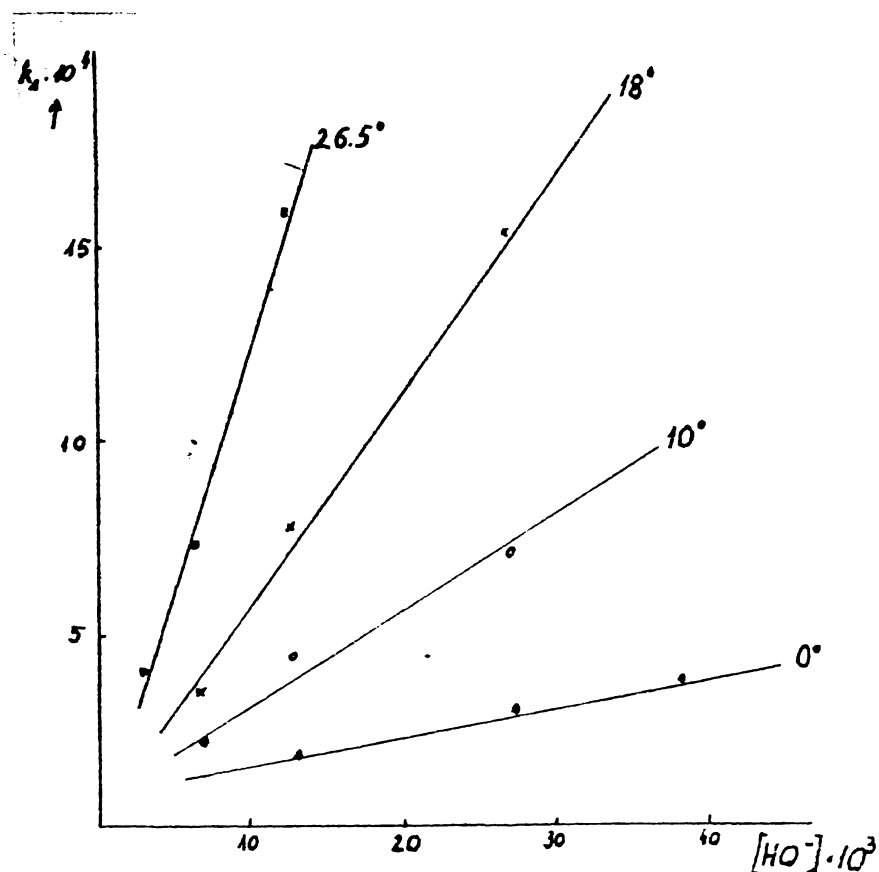


Fig. 3.3.10.- Dependența constantelor k_1 de conc. $[HO^-]$, la diverse temperaturi calculul constantelor catalitice k_2 .

Am considerat că nu este cazul să prelungesc dreptele pînă la intersecția cu axa ordonatelor (fig.3.3.10.), ceea ce ar fi permis să se evalueze constanta necatalitică k , dată fiind nesiguranța ce ar fi afectat această determinare, avînd în vedere că - cel puțin în cazul uneia din aceste drepte și anume cea corespunzătoare temperaturii de $26,5^\circ$ - ordonata la origine este negativă, iar pentru celelalte, valorile nu sînt destul de apropiate una de alta ci diferă sensibil (diferențe de aceeași ordine de mărime ca însăși mărimea acestei constante, firește redusă). Nu putem exclude că la conc. HO^-

mai mic, dependența constantei de viteză de ordin pseudo-unu de alcalinitatea mediului încetează de a mai fi liniară, ceea ce ar necesita un studiu special care depășește deocamdată scopul urmărit.

Tab.3.3.11.-
Constante catalitice k_2
la diverse temperaturi

t $^{\circ}\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$
0	3,663	2,183
10	3,534	7,183
18	3,436	18,783
26,5	3,339	37,640

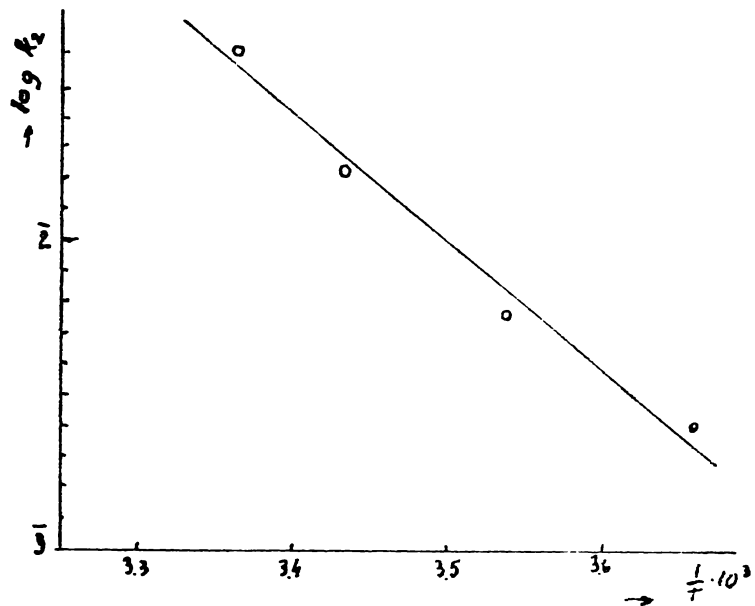


Fig.3.3.12. Reprezentare Arrhenius pentru bromurarea TNT calculul parametrilor de activare ; coef.de corelație $r=0,99819$.

Din reprezentarea Arrhenius redată în fig.3.3.12 rezultă parametrii de activare. Ei au valorile:

$$\Delta E^{\ddagger} = 17,64 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{factorul preexponențial } \log A = 11,5219$$

$$\Delta H^{\ddagger} = 17,04 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = - 7,82 \text{ u.e.}$$

3.3.3.- Studiul clorurării.

S-a procedat întocmai ca la bromurare. Un exemplu de calcul al constantei de viteză de ordin pseudo-unu este redat în fig. 3.3.14, pe baza datelor măsurătorii redată în tab.3.3.13.

Tab.3.3.13.-

Datele măsurătorii și mărimile cinetice corelate pentru clorurarea TMT cu NaOCl în mediu acuo-dioxanic și în cataliză prin HO⁻ la t = 10°C.

$$[TMT] = 6,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; \quad [HO^-] = 0,3433 \text{ mol.l}^{-1}; \quad [ClO^-] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Timpul min.	n_t ml.	$n_t - n_{\infty}$	$10^2 \cdot \log \frac{n_0 - n_{\infty}}{n_t - n_{\infty}}$	$k_1 \cdot 10^4$ sec ⁻¹
1'30"	10,95	10,85	0	0,6964
6'10"	10,4	10,3	2,259	
14	9,92	9,82	4,332	
22'15"	9,65	9,55	5,5426	
30'20"	9,25	9,15	7,401	
41'	8,88	8,78	9,194	
53'	8,43	8,33	11,478	
68'30"	8,15	8,05	12,963	
80'	7,85	7,75	14,613	
290'	5,45	5,35	30,708	
∞ 24 h	0,1	-	-	

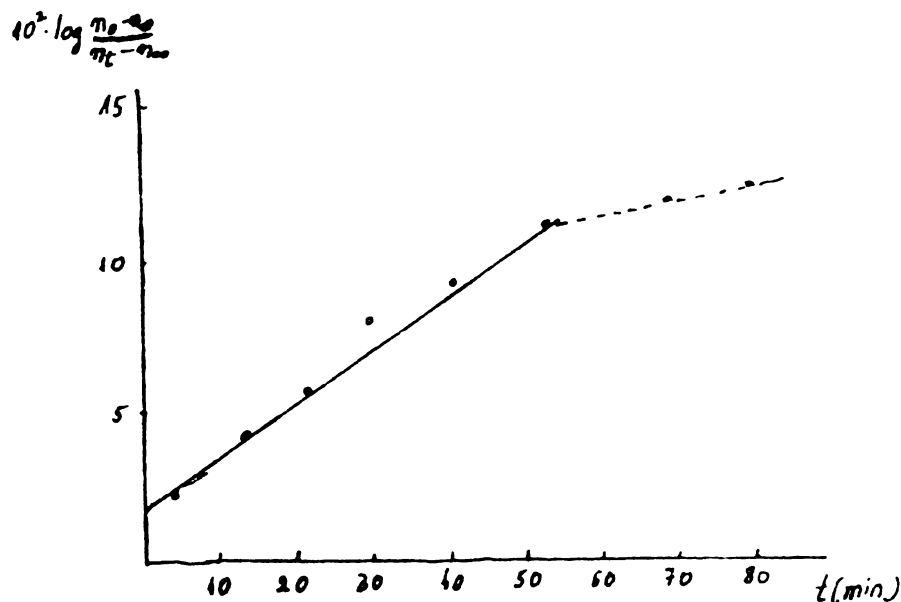


Fig.3.3.14.- Graficul corespunzător tabelului 3.3.13.-

Precum se vede, pentru determinarea constantei de ordin pseudo-unu k_1 , s-a utilizat porțiunea inițială a reprezentării, în care se menține liniaritatea ($\approx 55'$), după care viteza scade cum s-a văzut și în cazul iodurării și bromurării.

În tabelul 3.3.15 sînt cuprinse constantele k_1 la diverse concentrații $[HO^-]$ și constantele bimoleculare catalitice la trei temperaturi diferite.

Tab.3.3.15.-

Constante de ordin pseudo-unu k_1 și constante bimoleculare catalitice k_2 , ale clorurării TMT cu ClO^- în mediu acuo-dioxanic și în cataliză bazică prin HO^- , la diverse temperaturi.

Proba nr.	t °C	$[HO^-] \cdot 10^2$ mol.l ⁻¹	$[TMT] \cdot 10^3$ mol.l ⁻¹	$\frac{[HO^-]}{[TMT]}$	$[ClO^-] \cdot 10^2$ mol.l ⁻¹	$\frac{[ClO^-]}{[TMT]}$ init.	$k_1 \cdot 10^4$ s ⁻¹	$k_2 \cdot 10^4$ l.mol ⁻¹ .s ⁻¹
1.	0	0,7746	6,62	117	4	6,04	0,6218	0,80
2.	0	1,54	7,44	207	4	5,37	1,027	
3.	0	1,66	7,44	223	4	5,37	1,702	
4.	0	3,85	7,44	517	4	5,37	19,2	
5.	10	0,1702	6,62	27,45	4	6,04	0,242	2,02
6.	10	0,3433	6,62	55,37	4	6,04	0,696	
7.	10	0,5257	6,62	79,41	4	6,04	1,017	
8.	10	0,7746	6,62	117,01	4	6,04	1,466	
9.	20	0,7746	6,62	117,01	4	6,04	2,953	

Un exemplu de calcul al constantei catalitice bimoleculare k_2 pentru temperatura de 10°C este redat în fig. 3.3.16.

Aici în cazul reacției de clorurare nu s-a evaluat constanta de viteză a procesului necatalizat întrucît la conc. $[HO^-]$ disparente este probabil că procesul se complică, după cum s-a relevat deja cu privire la bromurare.

Pe baza variației constantelor de viteză k_1 (determinate la aceleași concentrații de HO^-) cu temperatura, s-au putut evalua parametrii de activare cu ajutorul ecuației lui Arrhenius. Tab.3.3.17 și fig.3.3.18 redau mărimile necesare pentru aceasta.

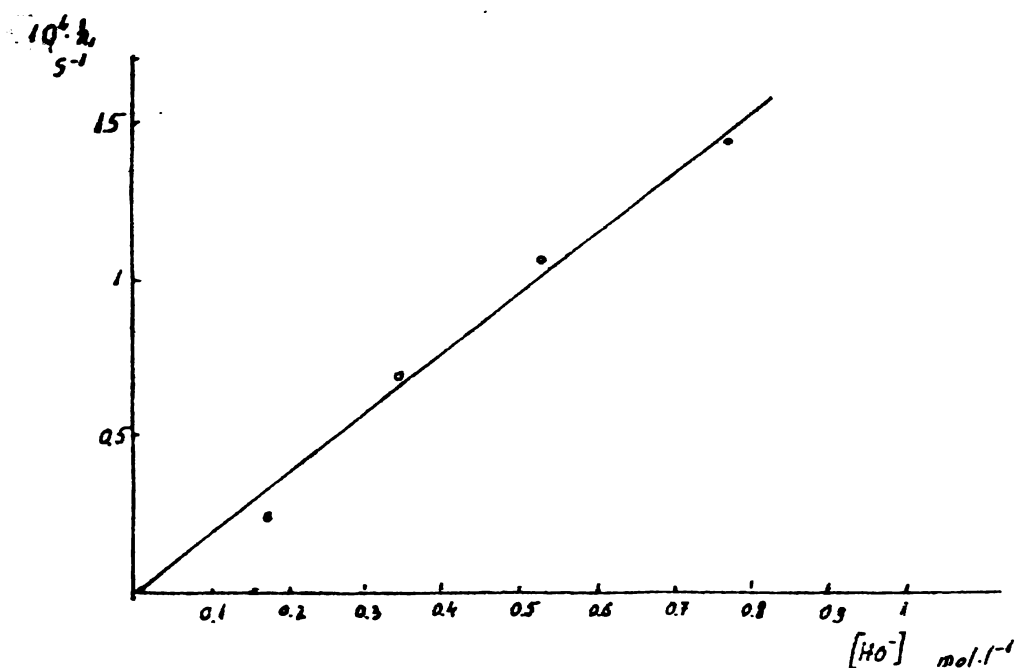


Fig.3.3.16.- Dependența constantei k_1 de conc. H_2O la temp. de 10°C (calculul constantei catalitice bimoleculare k_2).

Tabelul 3.3.17.-

Constante de viteză k_2
la diverse temperaturi

$t^\circ\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^4$
0	3,66	0,803
10	3,53	2,033
20	3,41	3,812

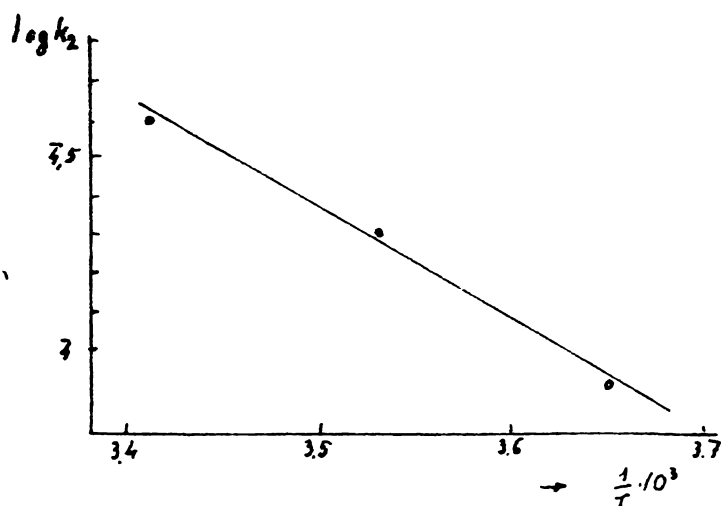


Fig.3.3.18.- Dependența de temperatură a constantelor de viteză (calculul parametrilor de activare); coef.de corelare $r=0,99592$

Din graficul 3.3.18 rezultă următoarele valori:

$$\Delta E^\ddagger = 12,36 \text{ kcal/mol}$$

$$\log A = 5,8505$$

$$\Delta H^\ddagger = 11,76 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -33,76 \text{ u.e.}$$

3.3.4.- Considerații concluzive asupra cineticii și mecanismului halogenării și deuterării în cataliză bazică prin HO⁻ a TMT și acetonei.-

În tabelul 3.3.19 sînt cuprinse mărimile cinetice obținute în prezenta lucrare pentru halogenarea și deuterarea TMT în cataliză bazică prin HO⁻, comparativ cu cele obținute de alți autori pentru iodurarea și bromurarea acetonei în condiții similare.

Tabelul 3.3.19.-

Mărimile cinetice ale halogenării și deuterării TMT în cataliză bazică prin HO⁻, comparativ cu cele ale iodurării și bromurării acetonei în condiții similare.

Procesul	t °C	$k_2 \cdot 10^3$ 1.mol ⁻¹ .s ⁻¹	ΔH^\ddagger kcal/mol	ΔS^\ddagger u.e.	Bibl.
Deuterare TMT	22,5	1,42	16,9	-15,5	Prezenta lucrare
	40	4,45			
	60	24			
	80	124			
Iodurare TMT	0	2,7	11,88	-26,55	"
	10	5,4			
	15	7,8			
	25	18,9			
Bromurare TMT	0	2,18	17,04	-7,82	"
	10	7,18			
	18	18,78			
	26,5	37,64			
Clorurare TMT	0	0,08	11,76	-33,76	"
	10	0,20			
	20	0,38			
Iodurare acetona	0	67,8	12,9	-21,2	198
	10	160			
	18	311			
	25	520			
Bromurare acetona	25	530			202
	25	178			203

Comparația vitezelor de iodurare și de bromurare ale TMT și acetonei duce la concluzia că TMT este de $\sim 25 - 30$ ori mai puțin reactivă decât acetona la iodurare și de $\sim 5 - 14$ ori la bromurare. Cele două procese au loc cu viteze nu prea diferite în ambele cazuri.

În ce privește deuterarea TMT, faptul că ea decurge în D_2O , catalizată fiind de DO^- , pe cînd halogenarea - bromurarea, iodurarea - are loc în H_2O , în cataliză cu HO^- , poate oferi după cum credem, cel puțin în mare măsură, o explicație naturală a vitezei reduse a celei dintîi, cu aprox. un ordin de mărime, comparativ cu cea a iodurării.

Tinînd seama că și parametrii de activare au în linie generală cam aceleași mărimi, compatibile cu ordinul doi al interacțiunii substratului cu catalizatorul, se poate conchide că - în condițiile experimentale aplicate (exces de HO^- , precum și de $HlgO^-$, respectiv D_2O)- atît iodurarea și bromurarea TMT cît și deuterarea ei, au loc cu acelaș mecanism universal admis pentru reacțiile corespunzătoare ale cetonelor în cataliză bazică prin HO^- , în care etapa determinantă de viteză este cedarea unui proton de la grupa $-CH_3$ către catalizatorul bazic, reacția carbanionului mezomer rezultat, cu agentul de halogenare sau deuterare, fiind un proces rapid.

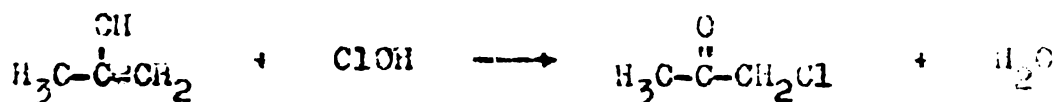
Izbitoare în tabelul de mai sus sînt vitezele considerabil mai reduse (de circa 35 ori) și entropia de activare foarte mică găsite în cazul clorurării TMT, comparativ cu bromurarea.

În legătură cu acest aspect trebuie să remarcăm că un fenomen similar a fost observat și la clorurarea acetonei. Bartlett²⁰ a constatat că aceasta se desfășoară cu o viteză de cîteva sute de ori mai mică decît cea a enolizării în aceleași condiții -

-mediu bazic -, hipocloritul intervenind în etapa determinantă de viteză.

De altfel și în mediu acid Lapworth ²⁰⁴ a găsit încă în 1904 că clorul diferă de brom și de iod în comportarea sa. Deși Rice și Fryling ²⁰⁵ au raportat ulterior fără detalii, că acetona în mediu acid reacționează cu clorul, bromul și iodul cu viteze identice, Bell și Yates ²⁰⁶, studiind din nou cinetica clorurării acetonei în cataliză acidă, au stabilit că, pe când la concentrații mai mari de Cl₂ reacția este de ordin zero față de halogeni atât în soluții acide cât și în soluții tamponate cu acetat, iar viteza este aceeași ca la bromurare și iodurare, la concentrații [Cl₂] cuprinse între 10⁻² și 10⁻⁸, viteza de reacție devine proporțională cu concentrația clorului. Bromul reacționează cu enolul de cel puțin 5 ori mai repede decât clorul.

Bell și Spiro ²⁰⁷ interpretează datele cinetice obținute de Bartlett și Vincent ^{203b} la clorurarea acetonei cu HOCl ca o consecință a reacției enolului (anionului de enolat?) cu acidul hipocloros:



în timp ce Bartlett ^{203a} presupune că reacția are loc între enol și hipoclorit:



formarea enolului (respectiv a anionului de enolat) fiind catalizată atât de acizi cât și de baze.

S-a sugerat ²⁰⁹ că halogenarea catalizată de baze ar putea să aibă loc independent de transformarea substratului în anion de

3.4. Cinetica bromurării în cataliză acidă a "acetoguanaminei" (17) și "-guanamidei" (3) (2,4-diamino- și 1H,3H-2,4-dioxo-6-metil-1,3,5-triazinei).

În cadrul studiului cinetic al Re.hal. a unor C-metil-1,3,5-triazinei și anume al procesului inițial de halogenare, în condiții în care acesta este urmat numaidecît de Sci.hal., am considerat că se impunea întregirea acestui studiu și în cataliză acidă după ce, în paragr. 3.3., l-am efectuat în cataliză bazică.

Pentru această am ales, ca substraturi adecvate și totodată mai la îndemînă, cele două triazinemenționate aci.

3.4.1. Studiul bromurării "acetoguanaminei" (17)

La pag. 27 am amintit că această triazină, sintetizată pentru prima oară de Nencki ^{80b} și din care acelaș autor a obținut prin clorurare directă un diclor-derivat cam incert ^{80a}, a fost supusă în 1905 de către A.Ostrogovich ⁸¹ bromurării directe cu Br₂, în mediu de CH₃COOH glac. și în soluții apoase de HBr sau H₂SO₄, obținînd un dibrom- și un tribrom-metil-derivat pe cari acest autor i-a caracterizat, atît ca săruri cu acizii cît și ca baze libere, prin analiză elementară, puncte de topire și ca picrați. Cu acel prilej am menționat faptul observat tot atunci de A.Ostrogovich că prin simpla încălzire a soluției apoase (în care se poate forma) tribrom-metil-derivatul suferă Sci.hal. dînd amelidă și H₃CB₃ (v. pag. 75). Împreună cu observațiile sale similare asupra "acetoguanamidei" și "-guanidei", acestea sînt, precum am relevat acolo, prire primele cazuri de Re.hal. "acide".

Cinetica acestei reacții de bromurare în mediu apos acid a fost studiată urmărind spectrofotometric în UV, variația cu timpul a maximului absorbției la 400 nm, direct proporțional cu con-

concentrația bromului.

Soluția de Br_2 a fost obținută prin introducerea celei de $(\text{KBrO}_3 + 5\text{KBr})$ într-una de H_2SO_4 sau HClO_4 . Această soluție galbenă prezintă un maxim de absorbție la 400 nm și o absorbție intensă continuă sub 260 nm. Soluția apoasă de "acetoguanamină" absoarbe de asemenea sub 275 nm. La amestecarea celor două soluții apare o absorbție intensă pe la 300 nm, unde nu absoarbe nici una din componentele individuale, ceea ce indică formarea în prima etapă a unui complex de transfer de sarcină între diamino-metil-triazină și brom, care evoluează apoi spre produsul de substituție al unui atom H din grupa $-\text{CH}_3$ cu Br. Un fenomen întru totul analog a fost observat și de A. Ostrogovich⁸¹ în reacția aceleiași triazine cu J_2 , prin apariția unei colorații caracteristice albastre, similare cu cea a amidonului.

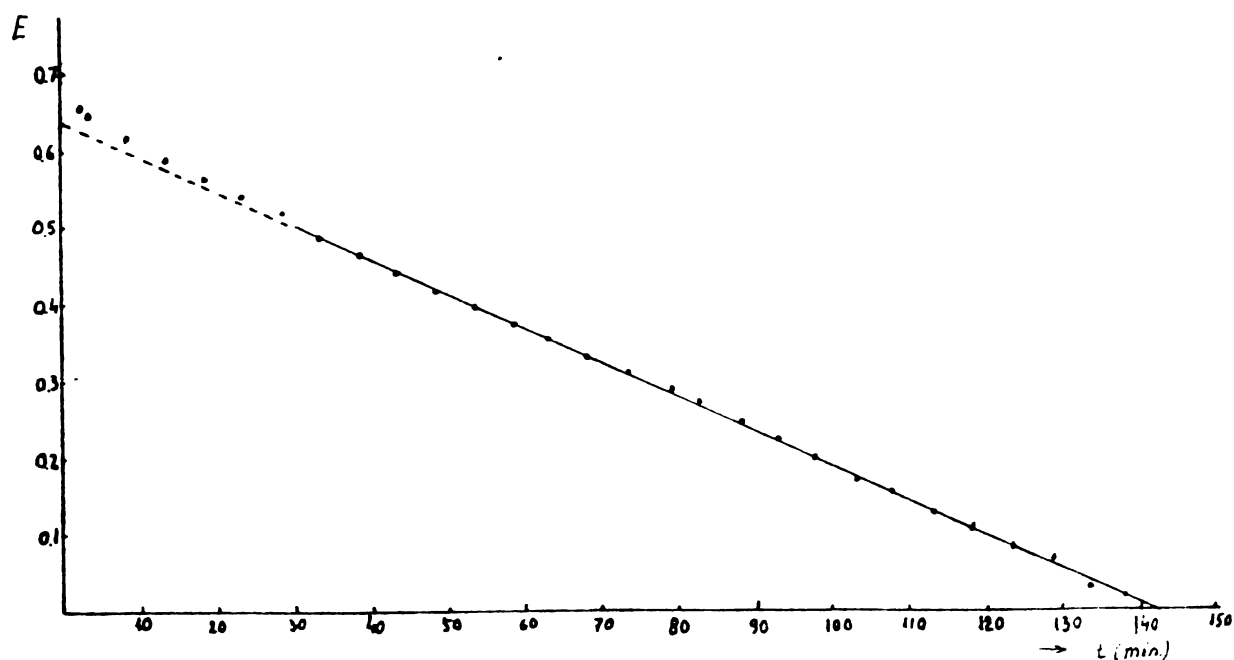


Fig. 3.4.1.- Variația cu timpul a extincției la 400 nm (banda Br în amestecul "acetoguanaminei" cu brom, în soluție apoasă acidă (HCl
 $t = 25.5^\circ\text{C}$; $[\text{H}^+] = 0,777 \text{ mol.l}^{-1}$.

Graficul din fig. 3.4.1. reprezintă variația cu timpul a extincției la 400 nm pentru soluția de "acetoguanamină" și brom în cataliză acidă (HClO_4).

În tabelul 3.4.2 sînt redată constantele de viteză de ordinul zero k_0 (în $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$) care au rezultat în aceste condiții, iar graficul din fig. 3.4.5 arată, pentru trei probe, (nr. 3, 4, 5) efectuate la o concentrație $[\text{H}^+]$ și o temperatură constantă, dependența liniară a constantei k_0 de conc. $[\text{Tr}]$, ceea ce înseamnă că reacția a cărei viteză este independentă de conc. $[\text{Br}_2]$ este de ordinul unu față de triazină

Tabelul 3.4.2.-

Constante de viteză de ordin zero pentru reacția de bromurare a 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazinei în mediu apos acid.

Det. nr.	t °C	Natura acidului	$[\text{H}^+]$ mol.l^{-1}	$[\text{Tr}].10^3$ mol.l^{-1}	$[\text{Br}_2].10^3$ initial mol.l^{-1}	$k_0.10^6$ $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$k_1.10^4$ s^{-1}
1.	40	H_2SO_4	6,153	2,24	4	9,803	43,761
2.	22,3	"	6,153	2,24	4	2,90	12,945
3.	30	"	6,153	2,24	4	5,355	23,905
4.	30	"	6,153	4,48	3	10,733	23,953
5.	30	"	6,153	1,344	4,4	3,193	23,760
6.	30	"	3,618	2,24	2	2,855	12,736
7.	30	"	2,030	2,24	4	1,916	8,550
8.	40	"	2,030	2,24	4	3,748	16,733
9.	40	"	2,043	2,24	4	3,333	14,880
10.	25,5	HClO_4	0,777	5,728	4	0,440	0,768
11.	25,5	"	0,104	5,728	4	0,109	0,190
12.	25,5	"	0,563	5,728	4	0,343	0,599
13.	25,5	"	0,337	5,728	4	0,236	0,411
14.	25,5	"	0,777	5,728	4	0,437	0,764
15.	25,5	"	0,104	5,728	4	0,316	0,560
16.	45	"	0,104	5,728	4	0,686	1,196

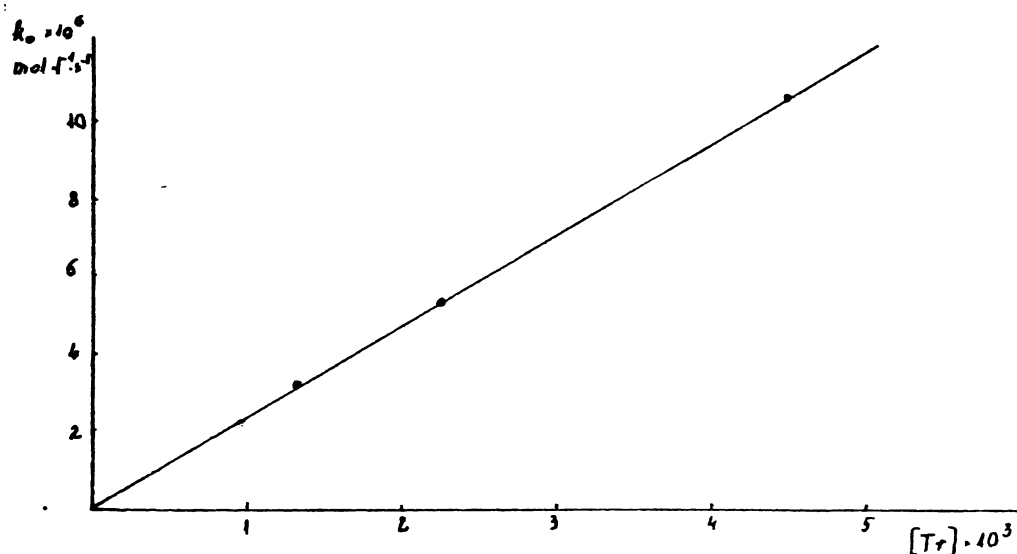


Fig. 3.4.3.- Dependența liniară a constantei k_0 de conc. $[Tr]$ la $t = 30^\circ C$, în mediu de H_2SO_4 apos $6,153 \text{ mol.l}^{-1}$

Astfel:

$$\frac{dc}{dt} = k_0 t = k_1 [Tr] t$$

recum se vede, valorile k_1 sînt de asemenea cuprinse în tab. 3.4.2.

Dependența constantei k_1 de concentrația acidului, la temperatură constantă (dependență care permite calculul constantei catalitice k_2) este redată în figurile 3.4.4. (pentru H_2SO_4 la $30^\circ C$ și la $40^\circ C$) și 3.4.5 (pentru $HClO_4$ la $25,5^\circ C$).

Ecuația cinetică devine astfel:

$$-\frac{dc}{dt} = k_0 t = k_1 [Tr] t = (k + k_2 [H^+]) \cdot [Tr] t$$

Constantele catalitice k_2 astfel stabilite odată cu cele necatalitice k , sînt redată în tabelul 3.4.6.

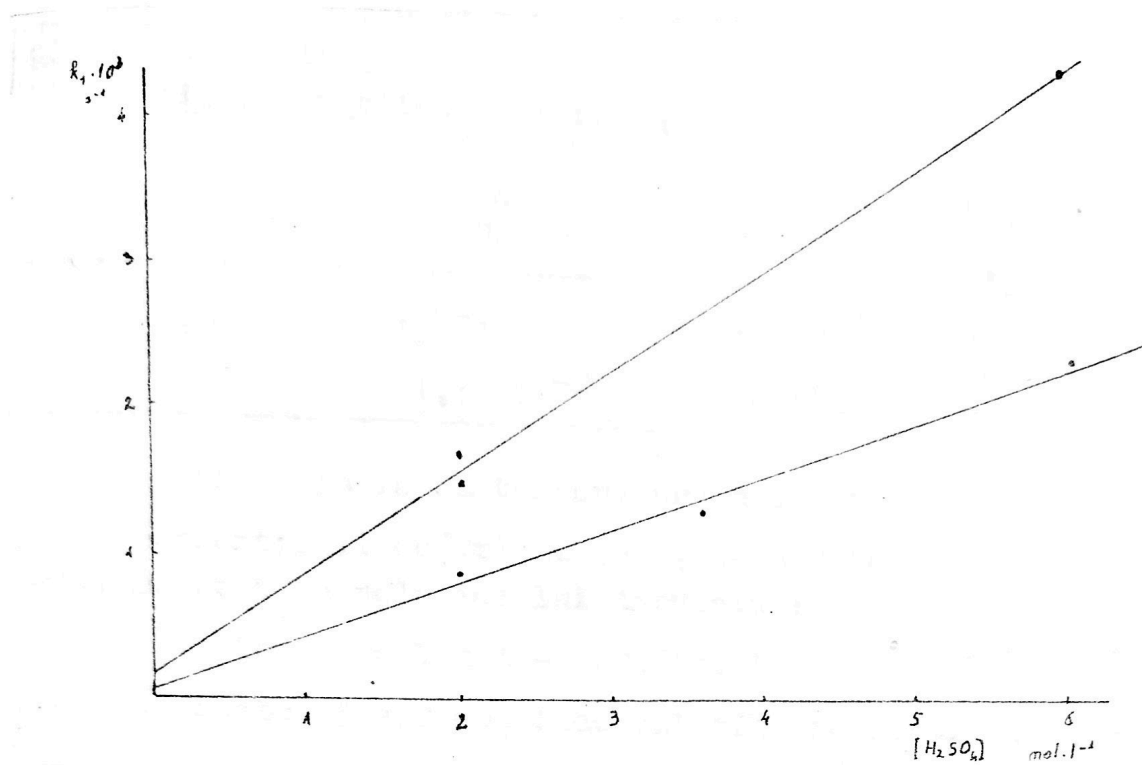


Fig. 3.4.4.- Dependenta constantei k_1 de conc. $[H^+](H_2SO_4)$
($t = 30^\circ$ și $40^\circ C$; date conform tab. 3.4.2).

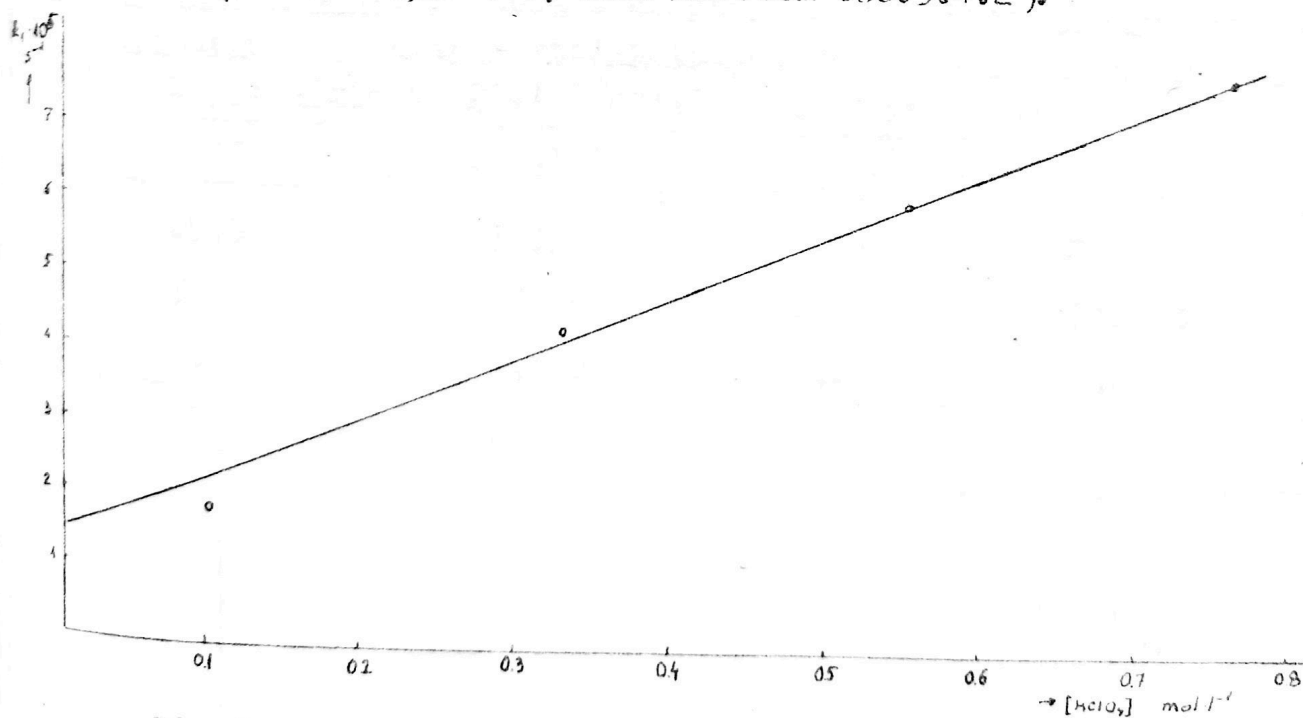


Fig. 3.4.5.- Dependenta constantei k_1 de conc. $[H^+](HClO_4)$
($t = 25,5^\circ C$; date conform tab. 3.4.2)

Tab. 3.4.6

Constante catalitice k_2 și necatalitice k pentru bromurarea diamino-metil-triazinei în mediu apos acid.

	H_2SO_4 40°C	H_2SO_4 30°C	$HClO_4$ 25,5°C
k_2	$4,075 \cdot 10^{-2}$	$2,142 \cdot 10^{-2}$	$0,471 \cdot 10^{-2}$
k	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$0,55 \cdot 10^{-2}$	$0,086 \cdot 10^{-2}$

Min variația cu temperatura a constantei de viteză, la aceleași concentrații de $[Tr]$ și $[H^+]$, s-au determinat parametri de activare pe baza relației lui Arrhenius:

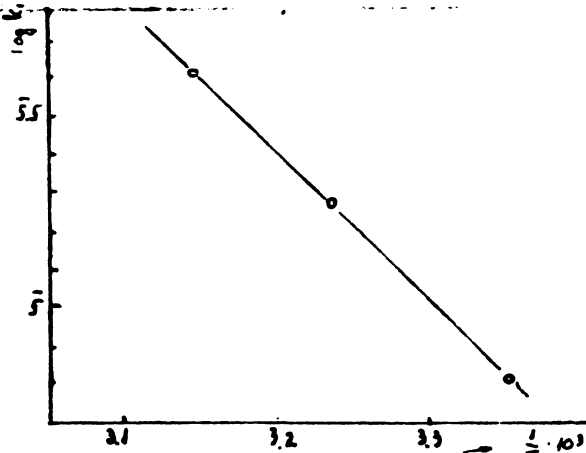
$$\log k_c = \log A - E/2,303 \cdot RT$$

Tabelul 3.4.7 cuprinde valorile respective, pe baza cărora s-a construit graficul din fig. 3.4.8.

Tab. 3.4.7.

Variația cu temperatura a constantei de viteză a reacției de bromurare a diamino-metil-triazinei în soluție apoasă acidă $HClO_4$: $[Tr] = 5,728 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ și $[H^+] = 0,104 \text{ mol.l}^{-1}$.

t °C	$10^3 \cdot 1/T$	$k_0 \cdot 10^5$	$\log k_0$
25,5	3,35	0,652	0,8142
36	3,236	1,894	0,2773
45	3,145	4,116	0,6149



anta dreptei din acest grafic este:

$$\Delta E^\ddagger = 17,86$$

$$\log A = 5,3122$$

de unde rezultă:

$$\Delta E^\ddagger = 17,26 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -24,43 \text{ a.e.}$$

Fig. 3.4.8.- Determinarea parametrilor de activare (coresp. tab. 3.4.7.)

În concluzie, precum era de așteptat, mecanismul de reacție este și în cataliză acidă întru totul corespunzător cu cel cunoscut în cazul cetonelor, decurgînd așadar printr-un intermediar similar cu enolii, pe care l-am și redat la pag.29.

3.4.2.- Studiul bromurării "acetoguanamidei" (3)

Halogenarea directă a matilului acetoguanamidei a fost încercată, ~~prima dată~~, precum am mai amintit în paragr. 2.1.1.2 (pag.27) de M.Nencki⁸⁰ și A.Ostrogovich⁸³ fără a reuși să obțină produse bine caracterizate, probabil datorită formării unui amestec de di- și tri-halogeno-metil-derivați, ceea ce reiese din faptul că în condiții hidrolitice (acide, la cald) aceștia au dat acid cianuric și haloform.

Din punct de vedere teoretic gruparea C-metilică a "acetoguanamidei" (3) trebuie să fie considerabil mai "activă" decît cea similară a "acetoguanaminei", deoarece efectele cumulate -I și mai ales -E ale celor doi substituenți oxo din pozițiile 3 și 5 ale nucleului celei dintîi, sînt evident mai puternice decît ale grupelor -NH₂ din a doua. Studiul cinetic al bromurării a confirmat această prevedere.

El a fost efectuat principial ca și în cazul "acetoguanaminei", urmărind procesul bromurării în mediu apos acidulat cu HClO₄ (0,1 și 0,6 N) prin scăderea cu timpul a extincției la 400 nm, la diverse temperaturi: 15, 20, și 40°C.

Determinările s-au făcut la aceiași concentrație inițială de 3 ($6,1354 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) și de Br₂ ($4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$), constatîndu-se ca și în cazul acetoguanaminei, conform așteptărilor, o variație liniară a conc. [Br₂] cu timpul, ceea ce denotă același ordin de reacție zero față de brom.

Rezultatele acestor măsurători sînt cuprinse în Tab.3.4.9

Tabelul 3.4.9.

Bromurarea 1H,3H-2,4-dioxo-6-metil-1,3,5-triazinei:

constante de viteză de ordin zero.

$$[\text{Tr}] = 6,1354 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; \quad \text{Br}_2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Let. nr.	t °C	$[\text{HClO}_4]$ mol.l ⁻¹	$k_0 \cdot 10^3$
1	40	0,104	1,66
2	20,1	0,104	1,746
3	20,1	0,583	1,331
4	20,1	0,337	1,24
5	15	0,104	0,4356

Reprezentînd grafic (Fig. 3.4.10) dependența constantei de viteză $k_1 = \frac{k_0}{[\text{Tr}]}$ de aciditatea mediului, la aceeași temperatură (20,1°C), rezultă valoarea constantei catalitice $k_2 = 1,9 \cdot 10^{-2}$ și - dacă admitem că dependența rămîne liniară și la conc. $[\text{H}^+]$ tinzînd spre zero, ceea ce nu este demonstrat - cea a constantei necatalitice $k = 1,22 \cdot 10^{-1}$. Inșuși faptul că ultima parcurge o reacție cu un ordin mai mare decît prima (pe cînd în general, ele se află într-un raport invers) este semnificativ în sensul activității mult sporite a grupei $-\text{OH}_2^+$ din **2**, dovedind că în acest caz cataliza acidă nu mărește decît puțin viteza reacției, deja considerabilă și în absența ei.

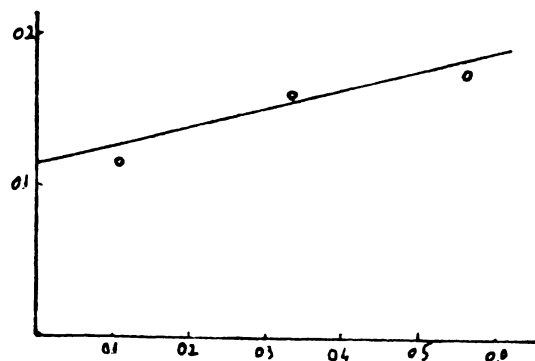


Fig. 3.4.10.- Bromurarea dioxo-metil-triazinei în ClO_4^- apă: dependența vitezei de reacție de aciditatea mediului

Pentru calculul energiei de activare și al factorului pre-exponențial din ecuația lui Arrhenius am luat în considerare trei experiențe efectuate la aceeași concentrație $[H^+]$ dar fiecare la o altă din cele trei temperaturi la care s-a operat. Reprezentând grafic, în fig.3.4.12 logaritmul constantei de viteză k_1 în funcție de temperatură, după tabelul 3.4.11,

Tabel 3.4.11.

Dependența constantei k_1 de temperatură

Proba nr.	t °C	$10^3 \cdot 1/T$	$k_1 \cdot 10^2$
5	15	3,470	7,915
2	20	3,410	11,516
1	40	3,113	27,56

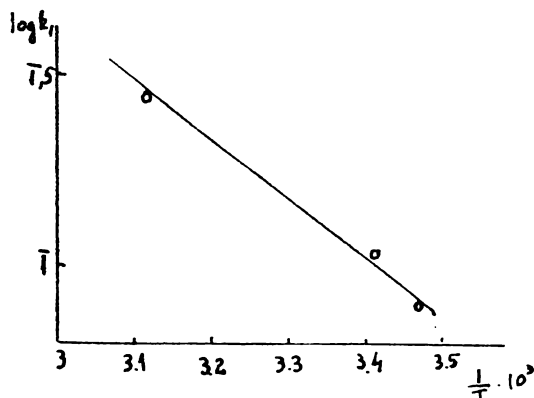


Fig.3.4.12.- Reprezentare Arrhenius a dependenței constantei k_1 de temperatură

rezultă: $\Delta E^\ddagger = 8,74$ kcal/mol

$\Delta H^\ddagger = 7,47$ kcal/mol

Factorul preexponențial $\log A = 4,977$

$\Delta S^\ddagger = -28,45$ cal. grad⁻¹.mol⁻¹

Precum reiese din valorile k_1 determinate la aceeași conc. $[H^+] = 0,104$ și la temperaturi apropiate (20,1° în cazul triazinei 3 și 25°C în cel al triazinei 17), prima suferă bromurarea cu o viteză de cca 100 ori mai mare decât a doua: entalpia de activare este de peste două ori mai mică în cazul triazinei 3 față de 17, pe când entropiile de activare diferă puțin (-28,45 pentru triazina 3 față de -24,43 pentru 17).

3.5.- Substituții nucleofile ale unor grupe C-triclorometilice din compuși 1,3,5-triazinici (Scindări cloroformice).

În paragraful 2.1.1.3 am prezentat numeroasele date de literatură privind astfel de scindări (hidrolitice, aminolitice și alcoolitice, ultimele și în cataliză cu amine terțiare), având loc așadar în toate cazurile în prezență de baze mai mult sau mai puțin puternice. Cu același prilej am relevat chiar la început că aceste reacții de scindare haloformică pot avea loc (hidrolitic) și în mediu acid, la cald, completându-se astfel veritabilele Re.hal. "acide", ca o variantă principial nouă și specifică pentru sistemele C-trihalometil-1,3,5-triazinice, pe lângă cea clasică, bazică.

Remarc acum că, în virtutea posibilității lor de a fi substituite cu diverși nucleofili oxigenați (HO^- , RO^-) sau azotați (NH_3 , NH_2R)^{25,213,216} grupele C-trihalometilice se aseamănă cu atomii de Cl (resp. de Hlg. în general), ceea ce este explicabil, întrucât teoretic reiese cu ușurință că legăturile C-Cl și C- CCl_3 trebuie să aibă momente de dipol apropiate.

Dar spre deosebire de halogenurile cianurice, compușii C-trihalometil-1,3,5-triazinici nu reacționează cu fenolii și nici cu fenoxizii alcalini, iar cu SH_2 și mercaptani, în locul reacției de substituție în ansamblu, se produc dehalogenări reductive cu formare de dihalometil-derivați²¹⁷.

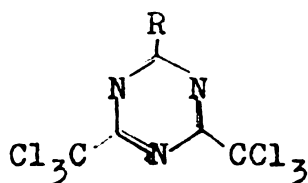
Compușii triclorometil-1,3,5-triazinici - în special cei cu două grupe CCl_3 - se obțin relativ ușor prin cotrimerizarea tricloroacetonitrilului cu diferiți nitrili alifatici sau aromatici^{100,218,219}. La rândul său $\text{Cl}_3\text{C-CN}$ se obține fie din acid tricloroacetic (prin transformarea în ester și apoi în amidă)²²⁰, fie, mai economic prin clorurarea acetonitrilului în fază lichidă²²¹ sau în fază ga-

zoasă 222.

Deși scindarea grupelor C-triclorometil-1,3,5-triazinice a fost observată, cum am arătat, încă de la sfârșitul secolului trecut ⁹³, studii cantitative pentru cunoașterea exactă a mecanismului ei sînt foarte puține, fiind pomenite doar în contextul hidrolizei halogenurilor cianurice ^{223, 174}.

3.5.1.- Cinetica și mecanismul scindării haloformice hidrolitice a unor compuși C-triclorometil-1,3,5-triazinici.

S-au luat în studiu diverse 4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazine substituie în poziția 2 cu un rest alchilic (10, 55), arilic (11) sau triclorometilic (2), urmărindu-se spectrofotometric în UV, cu ajutorul unui spectrograf UNICAM SP 8000, la temperatura de 25°C și la diverse concentrații de NaOH, în soluția acvo-metanolică a substratului, mersul substituției nucleofile succesive a celor două (respectiv a primelor două din cele trei grupe -CCl₃) cu HO⁻ și găsindu-se o dependență complexă a constantelor de viteză de ordin pseudo-unu față de conc. [HO⁻].



- 10. R = CH₃
- 55. R = C(CH₃)₃
- 11. R = C₆H₅
- 2. R = CCl₃

S-a putut surprinde cîte o lungime de undă de absorbție caracteristică pentru fiecare bis-triclorometil-triazină, respectiv hidroxi-triclorometil- sau dihidroxi-1,3,5-triazină (guanamidă), ceea ce a permis a urmări fie dispariția compusului inițial, fie apariția produselor de reacție. De ex. în cazul triazinei 10 (R = CH₃) prima substituție a unei grupe -CCl₃ prin -OH este marcată de apariția unui maxim de absorbție situat între 265 și 275 nm, iar cea

de a doua, de dispariția treptată a acestui maxim de la ~ 270 nm și de apariția unui alt maxim, mult mai intens, la 245-250 nm. Alegând condiții adecvate s-a putut urmări procesul scindării primei grupe CCl_3 în mod distinct de procesul scindării celei de a doua.

În tab.3.5.1 și în fig.3.5.2 este redată dependența constantei de ordin pseudo-unu de concentrația $[\text{HO}^-]$, pentru scindarea primei grupe $-\text{CCl}_3$.

Tabelul 3.5.1.

Constante de ordin pseudo-unu pentru substituția primei grupe $-\text{CCl}_3$ în 2,4-bis(triclorometil)-1,3,5-triazină substituite în 6 cu R, în metanol-apă 1:1 (în vol) la $t=25^\circ\text{C}$.

R	$[\text{Tr}] \cdot 10^4$ mol.l ⁻¹	$[\text{NaOH}] \cdot 10^2$ mol.l ⁻¹	$k_1 \cdot 10^4$ s ⁻¹	$[\text{Tr}] \cdot 10^4$ mol.l ⁻¹	$[\text{NaOH}] \cdot 10^2$ mol.l ⁻¹	$k_1 \cdot 10^4$ s ⁻¹
CH_3	2,46	0	8,33	2,77	2,095	350
	3,73	0,250	5,2	3,73	2,500	438
	3,73	0,500	2,6	1,53	2,613	328
	3,73	0,750	318	2,77	3,142	352
	3,73	1,000	298	2,77	4,189	376
	3,77	1,047	480	2,05	5,237	568
	3,73	1,500	442			
	CCl_3	1,24	1	1,135	1,24	4
1,24		2	1,95	1,24	5	2,77
1,24		3	2,83			
C_6H_5	1,56	0	87,2	1,56	2	272
	1,56	1	243	1,56	5	335
	1,56	1,5	268			
$(\text{CH}_3)_3$	1,67	1	1,28	1,67	4	0,89
	1,67	2	0,87	1,67	5	1,02
	1,67	3	0,76			

Aspectul acestei de-

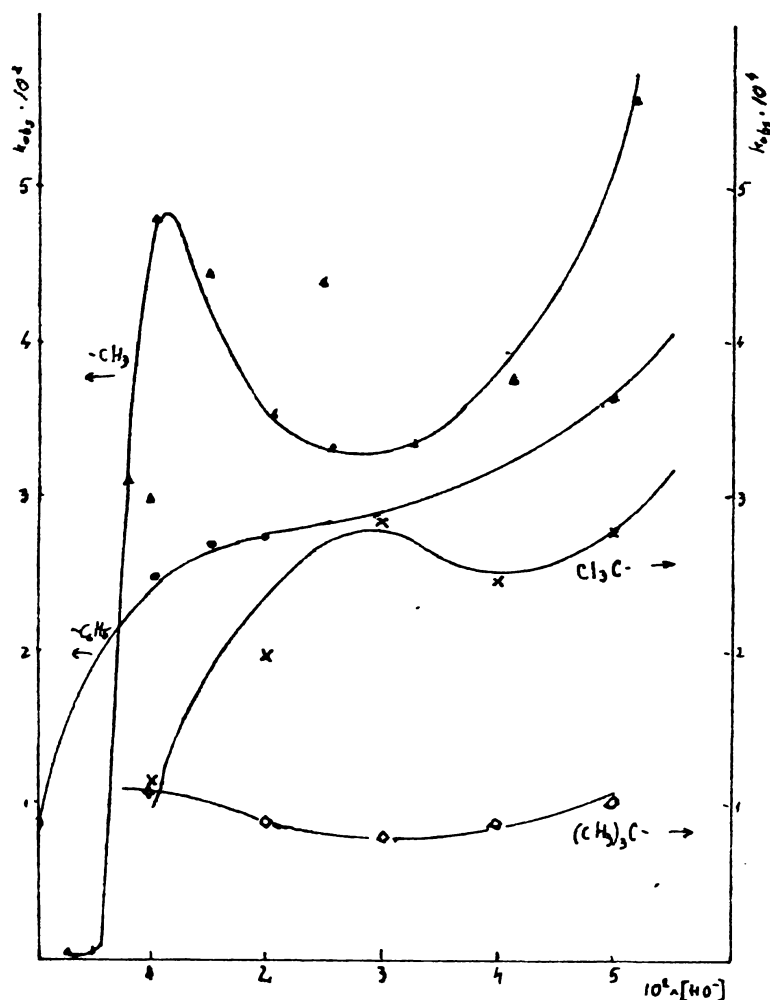


Fig.3.5.2.- Variația vitezei de reacție cu concentrația $[HO^-]$

pendențe se poate explica admitînd că are loc o asociere a moleculelor de apă la triazină, asociere ce este retrogradată prin creșterea concentrației hidroxil-ionilor.

Prin asocierea cu moleculele de apă se produce o pozitivare generală a inelului, ce devine astfel mai sensibil la atacul nucleofil al hidroxil-ionilor.

Pe de altă parte, însă, cu creșterea concentrației $[HO^-]$ are loc o retrogradare a asocierii cu moleculele de apă. Triazina

neasociată suferă și ea atacul nucleofil al ionilor HO^- , dar cu viteză mai mică decît triazina asociată.

La concentrații de alcalii între 0 și $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ procesul se desfășoară cu o viteză foarte mică - de ordinul 10^{-4} - iar maximum curbei de absorbție în UV este mult redus și deplasat spre lungimi de undă mai mari, în urma reacției rezultînd 4- sau 6- oxo-1,3,5-triazina în forma neutră.

Intre $0,75$ și $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} [HO^-]$ are loc o creștere bruscă a vitezei de reacție, cu atingerea unui maxim. Procesul are loc prin atacul nucleofil al ionilor HO^- asupra triazinei asociate, probabil

cu două molecule de apă.

Prin creșterea concentrației alcaline scade această asociere și atacul nucleofil începe să se producă și asupra triazinei neasociate, deci viteza de reacție scade.

Cu creșterea în continuare a concentrației de alcali, crește din nou viteza de reacție, datorită tocmai acestui factor.

Se observă că și pentru celelalte triazine există o dependență similară de conc. $[HO^-]$, dar maximul este mult mai puțin accentuat datorită asocierii mai slabe cu moleculele de apă.

Tab.3.5.3.

continuare la tab.3.5.1.

Constante de ordin pseudo-unu pentru substituția celei de a doua grupe $-CCl_3$ în 2,4-bis(triclorometil)-1,3,5-triazine substituie în 6 cu R, în metanol-apă 1:1 (în vol.). $t=25^\circ C$

R	$[Tr] \cdot 10^4$ mol.l ⁻¹	$[NaOH] \cdot 10^2$ mol.l ⁻¹	$k_1 \cdot 10^4$ s ⁻¹	$[Tr] \cdot 10^4$ mol.l ⁻¹	$[NaOH] \cdot 10^2$ mol.l ⁻¹	$k_1 \cdot 10^4$ s ⁻¹
CH ₃	2,88	0,25	0,43	3,18	2	7,4
	2,88	0,5	1,04	3,18	4	17,65
C ₆ H ₅	2,98	0,5	0,406	2,98	2	2,97
	2,98	1	1,052	2,98	4	6,82
CCl ₃	1,24	0,5	3,1	1,24	2	4,2
	1,24	1	3,7	1,24	4	6,8

Am constatat că dependența constantei de viteză de ordin pseudo-unu de concentrația $[HO^-]$ este bine redată de o ecuație cinetică de forma:

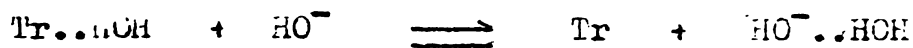
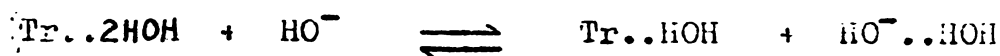
$$\frac{dc}{dt} = \left\{ k_{HO^-} \cdot [HO^-] + k_{as} \frac{1}{[HO^-]} \right\} [Tr]$$

unde k_{as} este constanta de viteză a triazinei asociate cu moleculele de apă, iar k_{HO^-} cea a triazinei neasociate.

Această relație poate fi dedusă prin luarea în considerare a contribuției atacului nucleofil al hidroxil-ionilor asupra formelor neasociate și asociate ale triazinei și a faptului că hidroxil-ionii

retrogradează asocierea cu moleculele de apă.

$$\frac{dc}{dt} = k_{HO^-} [HO^-][Tr] + k'_{as} [HO^-][Tr..2HOH]$$



Din expresia constantelor de echilibru ale acestor procese:

$$K_1 = \frac{[Tr..HOH][HO^-..HOH]}{[Tr..2HOH][HO^-]} \quad \text{și} \quad K_2 = \frac{[Tr][HO^-..HOH]}{[Tr..HOH][HO^-]}$$

se scot concentrațiile formelor asociate:

$$[Tr..2HOH] = \frac{[Tr..HOH][HO^-..HOH]}{K_1 [HO^-]} \quad \text{și} \quad [Tr..HOH] = \frac{[Tr][HO^-..HOH]}{K_2 [HO^-]}$$

respectiv:

$$[Tr..2HOH] = \frac{[Tr][HO^-..HOH]^2}{K_1 K_2 [HO^-]^2}$$

Considerînd $[HO^-..HOH] = \text{const.}$ și grupînd toate constantele în una singură K , rezultă:

$$[Tr..2HOH] = K \frac{[Tr]}{[HO^-]^2}$$

Introducînd în expresia vitezei de reacție, rezultă:

$$\frac{dc}{dt} = k_{HO^-} [HO^-][Tr] + k'_{as} K \frac{[Tr]}{[HO^-]^2} [HO^-] = \left\{ k_{HO^-} [HO^-] + k'_{as} \frac{1}{[HO^-]} \right\} [Tr]$$

În evaluarea celor două constante k_{HO^-} și k'_{as} s-a făcut pe cale grafică, reprezentînd fig.3.5.4 $k_{obs} / [HO^-]$ în funcție de $1/[HO^-]^2$:

$$\frac{k_{obs}}{[HO^-]} = k_{HO^-} + k'_{as} \frac{1}{[HO^-]^2}$$

Panta dreptei va da valoarea constantei k'_{as} iar ordonata la origine pe cea a constantei k_{HO^-} (k_{obs} fiind constantele de viteză de ordin pseudo-unu).

În tabelul 3.5.5. sînt cuprinse valorile constantelor k_{HO^-} și k'_{as} astfel determinate, conform fig.3.3.4.

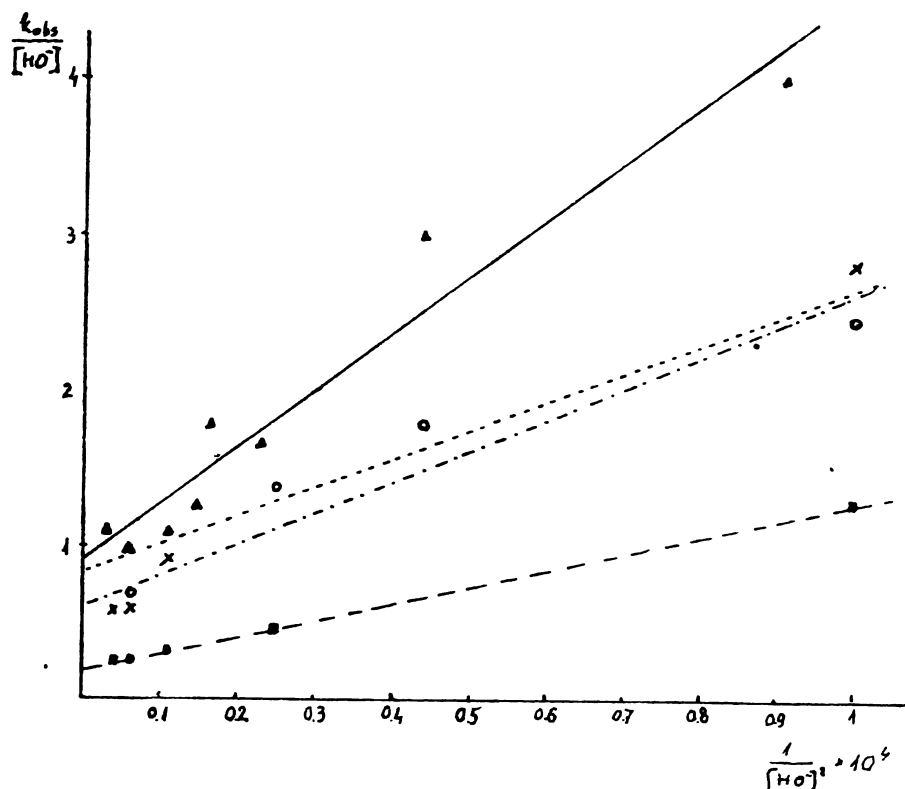


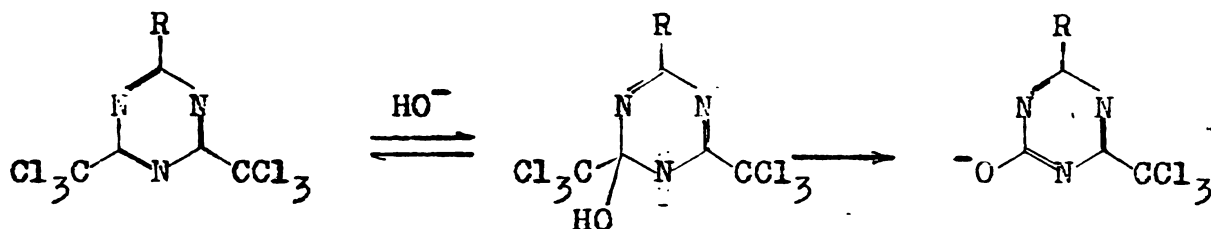
Fig.3.4.4.- Determinarea grafică a constantelor k_{HO^-} și k_{as} pentru triazinele notate.

Tabelul 3.5.5.-

Valorile constantelor k_{HO^-} și k_{as} .

Triazina nr.	R	$[HO^-] \cdot 10^2$ mol.l ⁻¹	k_{HO^-} l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	k_{as} l ² .mol ⁻² .s ⁻¹
10.	CH ₃	1 - 5	0,6	$1,46 \cdot 10^{-4}$
11.	C ₆ H ₅	1 - 5	0,6	$2,86 \cdot 10^{-5}$
7.	CCl ₃	1 - 5	$0,44 \cdot 10^{-2}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$
55.	C(CH ₃) ₃	1 - 5	$0,16 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-6}$

Faptul că metil-bis-(triclormetil)-triazina 10. prezintă valori maxime atât pentru k_{HO^-} cât și pentru k_{as} poate fi înțeles numai dacă admitem că la scindarea primei grupe -CCl₃ etapa lentă a procesului este reprezentată de atacul nucleofil al ionului HO⁻ conform schemei:



În aceste condiții ar fi de așteptat ca tris(triclorometil)-1,3,5-triazina (7) să fie mai electrophilă decât 10 și deci să sufere mai ușor acest atac. Trebuie să conchidem deci că înlocuirea grupei $-\text{CH}_3$, cu o grupă $-\text{CCl}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ sau $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, creează un impediment în calea asocierii cu moleculele de apă printr-un efect steric primar, ceea ce consună cu aspectele observate deoarece fenilul este, relativ, mai puțin voluminos, decât $-\text{CCl}_3$, pe când în cazul grupei $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ acest efect steric primar se însumează cu scăderea electrophiliei nucleului, prin efect +I, făcând ca triazina 55 să fie relativ cea mai leneșă între cele examinate.

Scindarea celei de a doua grupe $-\text{CCl}_3$ a putut fi urmărită în special la concentrații $[\text{HO}^-]$ mai mari, grație faptului că în aceste condiții reacția este de ~ 100 ori mai lentă decât scindarea

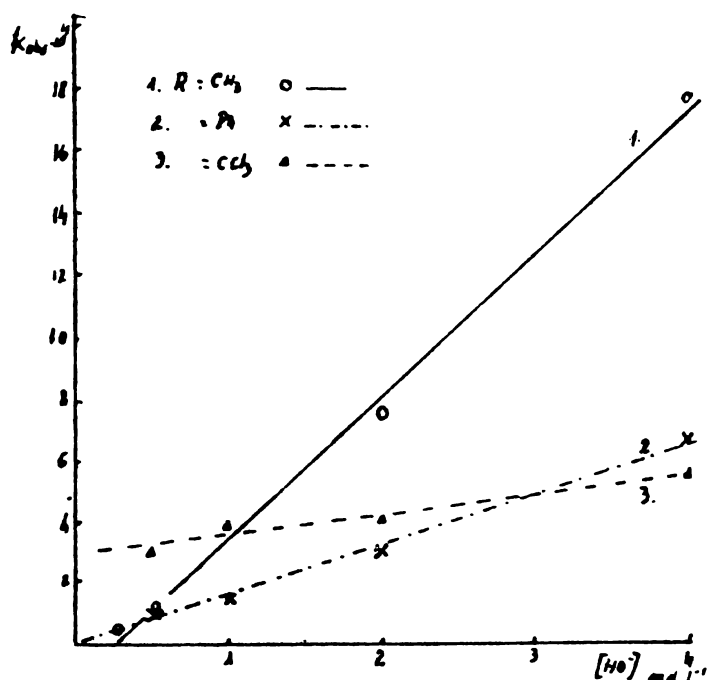


Fig. 3.5.6.- Variația constantelor de ordin pseudo-unu cu conc. $[\text{HO}^-]$ pentru substituția celei de a doua grupe $-\text{CCl}_3$ cu $-\text{OH}$

primei grupe.

Variația constantelor de viteză cu conc. $[\text{HO}^-]$ este prezentată în fig. 3.5.6.

Pentru domeniul de concentrații considerat, se constată o dependență liniară, ceea ce permite evaluarea constantelor de viteză de ordinul II din pantele dreptelor respective (tab. 3.5.7)

Pentru această etapă în care se scindează a doua

Tab. 3.5.7.-

Constante de ordinul II pentru substituția
celeia de a doua grupe CCl_3 la 25°C .

NR.	R	$[\text{ir}] \cdot 10^4$ mol.l^{-1}	$[\text{HO}^-]$ mol.l^{-1}	$k_1 \cdot 10^4$ s^{-1}	$k_2 \cdot 10^4$ $\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
10.	CH_3	2,88	0,25	0,4255	4,52
		2,88	0,5	1,036	
		3,18	2	7,395	
		3,18	4	17,65	
11.	C_6H_5	2,98	0,5	0,906	2,03
		2,98	1	1,052	
		2,98	2	2,97	
		2,98	4	6,82	
2.	CCl_3	1,24	0,5	2,98	0,77
		1,24	1	3,7	
		1,24	2	3,92	
		1,24	4	5,36	

Tab. 3.5.8.A.-

Parametrii de activare ai reacției de
substituție a celeia de a doua grupe CCl_3
din diverse C-triclorometil-triazine.

R	t	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$[\text{HO}^-]$ mol.l^{-1}	$k_1 \cdot 10^4$ s^{-1}	$\log k_1$	E^\ddagger kcal/mol	$\log A$	ΔH^\ddagger kcal/mol	ΔS^\ddagger ue
CH_3	23,5	3,37	1	1,94	4,288	15,78	7,89	15,19	-24,3
	30	3,30	1	3,87	4,588				
	40	3,19	1	9,19	4,963				
	49,3	3,10	1	17,7	3,248				
C_6H_5	25	3,35	1	1,052	4,022	14,60	6,76	14,01	-29,6
	30	3,295	1	1,63	4,212				
	40	3,195	1	3,33	4,522				
CCl_3	15	3,46	0,85	0,858	5,934	20,6	11,49	20,1	-7,4
	25	3,35	0,05	2,77	4,442				
	35	3,24	0,05	8,33	4,920				

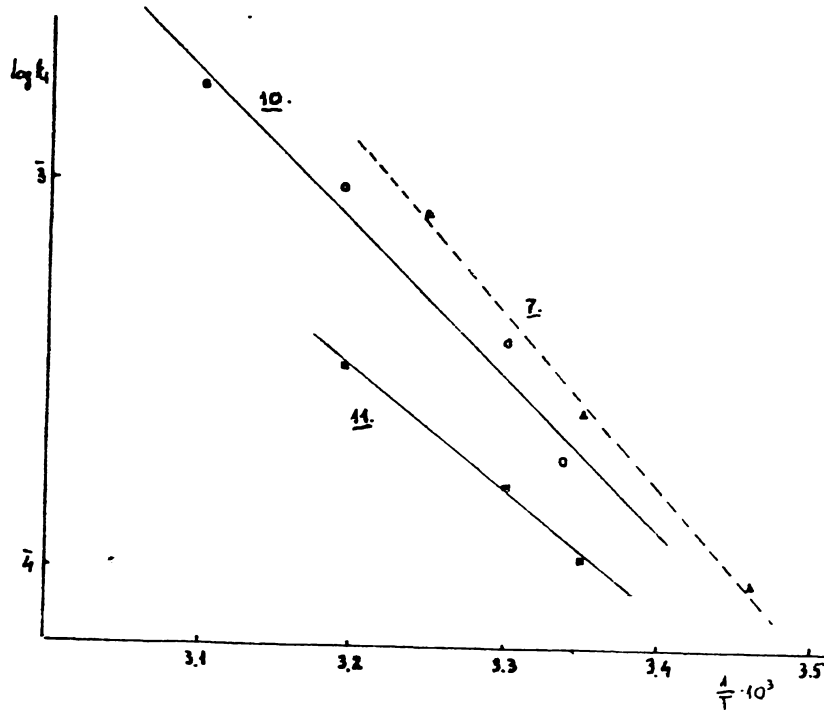


Fig. 3.5.8.B.-

Graficul corespunzător tab.3.5.8.A: Determinarea parametrilor de activare.

Tab.3.5.9.-

Influența polarității solventului asupra vitezei de hidroliză a celei de a doua grupe $-CCl_3$ în cazul triazinei 10. $[HO^-] = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$; $t = 25^\circ\text{C}$.

Proba nr.	MeOH % vol.	HCH % vol.	E_T	$k_1' \cdot 10^4$
1	90	10	56,1	0,108
2	70	30	57,2	0,312
3	50	50	58,3	0,962
4	35	65	59,4	2,48
5	20	80	61,0	5,55
6	10	90	62,2	10,5

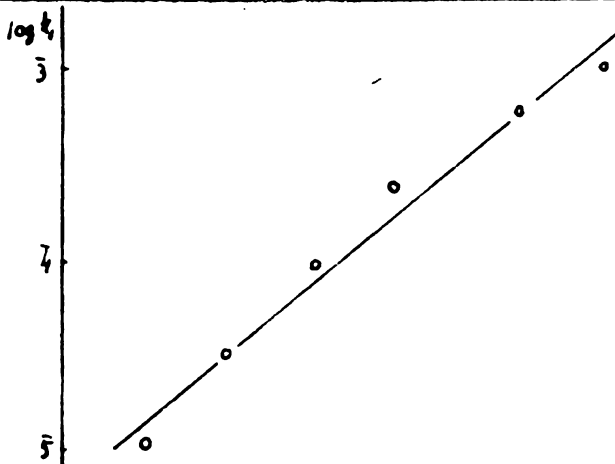
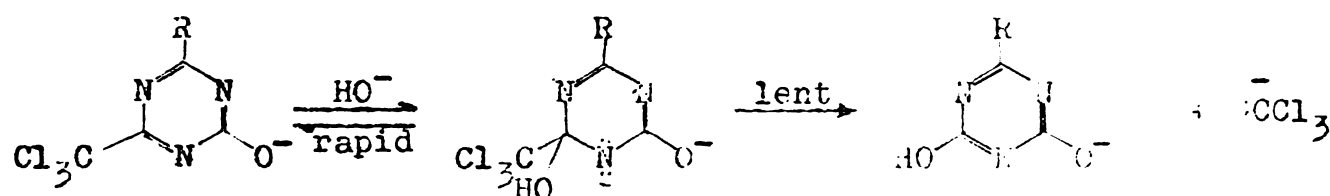


Fig.3.5.10.-
Reprezentarea grafică a datelor din tab.3.5.9.-

grupă $-CCl_3$, s-au putut determina parametrii de activare, redați în tab. 3.5.8.A.

În cazul 6-metil-2,4-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinei (10) s-a urmărit și influența polarității solventului asupra vitezei de reacție (tab.3.5.9). S-a lucrat la $25^{\circ}C$, cu diferite amestecuri de apă-metanol, avînd o conc. $[HO^-] = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$, astfel că sistemul se caracterizează prin diferite valori ale constantei empirice de solvent E_T (Reichardt-Dimroth).

Reprezentînd grafic dependența lui $\log k_1$ în funcție de E_T , se constată că ea este liniară, viteza de reacție crescînd cu polaritatea solventului, după cum se vede în fig.3.5.10. Aceasta impune concluzia că la scindarea celei de a doua grupe $-CCl_3$ etapa lentă este eliminarea grupelor $-CCl_3$, conform schemei alăturate,



deoarece grupările donoare de electroni, $-Cl_3$ și mai pu în $-C_6H_5$, favorizează reacția. Viteza globală de substituție nucleofilă este mult mai mică în etapa a doua, față de compuşii bis triclorometilici inițiali, dat fiind că oxo-hidro-triazinele ce rezultă în mediul bazic formează anioni. Echilibrul rapid dintre acești anioni și cei hidroxilici este fără îndoială mult mai deplasat spre compusul inițial decît în cazul bis-(triclorometil)-triazinelor, ceea ce face ca sistemul să aibă o concentrație mult mai mică a intermediarului de adicție. Creșterea polarității solventului are ca efect creșterea capacității de solvatare a dianionului și în consecință deplasarea echilibrului în favoarea sa cu creșterea corespunzătoare a vitezei de reacție.

3.5.2.- Cinetica scindării haloformice alcoolitice,
catalizate de amine terțiare.alifatice.-

3.5.2.1.- Complecși de transfer de sarcină între triclor-
metil-1,3,5-triazine și amine terțiare alifatice.-

Aminele terțiare alifatice catalizează o seamă de reacții ale grupelor C-triclormetilice din compuși 1,3,5-triazinici, cum sînt substituțiile nucleofile prin grupe alcoxi¹⁰⁵ și prin grupe alchil- sau aril-aminice^{215a, 216}, deasemenea declorurarea la grupe diclor-metilice de către SH₂ sau mercaptani²¹⁷.

Pe lîngă aceste reacții semnalate în literatură, am observat în cursul cercetării unor scindări cloroformice alcoolitice, în cataliză cu trietil-amină Et₃N, folosind ca nucleofili i-propanol și t-butanol, o interesantă reacție de culoare, roșie în cazul 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinei (10), sau galbenă în cazul tris-triclorometil-1,3,5-triazinei (7), motiv pentru care cinetica reacțiilor cu i-propanol și t-butanol nu s-a putut măsura pe cale spectrofotometrică.

Această reacție de culoare are loc mai ales la simpla amestecare cu amina, în absența alcoolului. Ea este accelerată de urmele de apă și de încălzire, producîndu-se și în prezența altor amine amine alifatice, ca N-metil-morfolina, "trietilendiamină" (sau diazabicyclooctan "DABCO") N(CH₂-CH₂)₃N, precum și a unor amine secundare ca Et₂NH, însă nu cu aminele aromatice ca N,N-dimetil-anilina sau piridina.

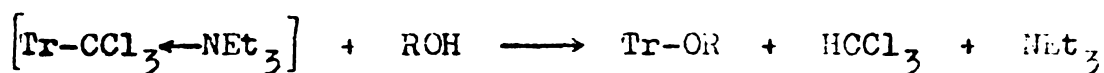
Dacă se lucrează în soluție de MeOH sau EtOH absoluți și în prezența trietil-aminei, colorația nu mai apare. Se produce în schimb o schimbare semnificativă a spectrului C-triclorometil-1,3,5-triazinei folosite.

În cazul tris(triclorometil)-triazinei (7) de pildă, în locul

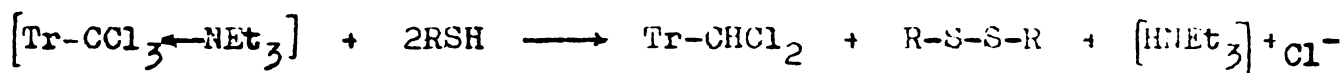
benzii de absorbție proprii, situate la 280 nm, apare practic instantaneu, la amestecarea ei cu NEt_3 în MeOH absolut, o bandă de absorbție intensă la 318 nm, bandă ce își micșorează intensitatea pe măsură ce sistemul evoluează pe calea substituției. Prin diluare cu MeOH această bandă se deplasează spre lungimi de undă mai mici.

Apariția acestei benzi, ca și cea a colorației, (deci a unei absorbții în domeniul vizibil), atât la scindările haloformice alcoolitice cu alcooli secundari sau terțiari, cât și la dechlorurările de mai sus, se explică perfect prin formarea unor complecși de transfer de sarcină între C-triclormetil-1,3,5-triazine și amina terțiară, ea fiind favorizată de caracterul electrofil atât al grupei trihalogeno-metilice cât și al substratului 1,3,5-triazinic, pe de o parte, și de tendința aminelor terțiare alifatice de a da complecși donor-acceptor cu compușii polihalogenati ²²⁴.

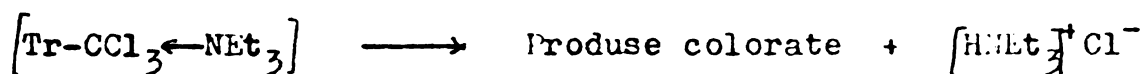
În funcție de mediul de reacție complexul evoluează apoi în mod diferit: în prezența alcoolilor primari sau a altor nucleofili (ca aminele primare) se produce scindarea haloformică (substituția grupei $-\text{CCl}_3$ în ansamblu)



în prezența mercaptanilor sau a H_2S are loc dehalogenarea parțială



iar în absența nucleofililor sau a unor alcooli secundari și terțiari apar produse intens colorate, nedefinite:



Studiul acestui complex a fost abordat în cazul tris-(triclormetil)-1,3,5-triazinei (2.) pur și simplu cu scopul de a determina coeficientul molar de extincție și constanta de echilibru a formării complexului.

Ele au fost obținute după metoda Benessi-Hildebrand ²²⁵,
relația de bază fiind

$$\frac{c_1}{\log \frac{I_0}{I}} = \frac{1}{K \cdot \xi} \cdot \frac{1}{c_2} + \frac{1}{\xi}$$

c_1 = conc. acceptorului
 c_2 = conc. donatorului

S-au preparat trei amestecuri de triazină- NET_3 în $\text{CH}_3\text{-OH}$ absolut, direct în cuva spectrofotometrului, prin injectarea cu o microsiringă a soluției triazinei 7 în amestecul de $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NET}_3$, înregistrându-se imediat spectrul.

Tabelul 3.5.11.-

Date necesare calculului constantei de echilibru și extincției molare a complexului donor-acceptor tria triclormetil - triazină- NET_3 .

Amestecul	$c_1 \cdot 10^4$ mol.l ⁻¹	$c_2 \cdot 10^2$ mol.l ⁻¹	$\log \frac{I_0}{I}$	$\frac{1}{c_2}$	$y = \frac{c_1}{I_0} \cdot 10^4$ $\log \frac{I_0}{I}$
I	4,4	1,347	1,51	74,24	2,914
II	4,4	3,376	1,67	29,62	2,635
III	4,4	6,676	1,75	14,98	2,514

S-a reprezentat grafic $y = f 1/c_2$ (fig.3.5.12).

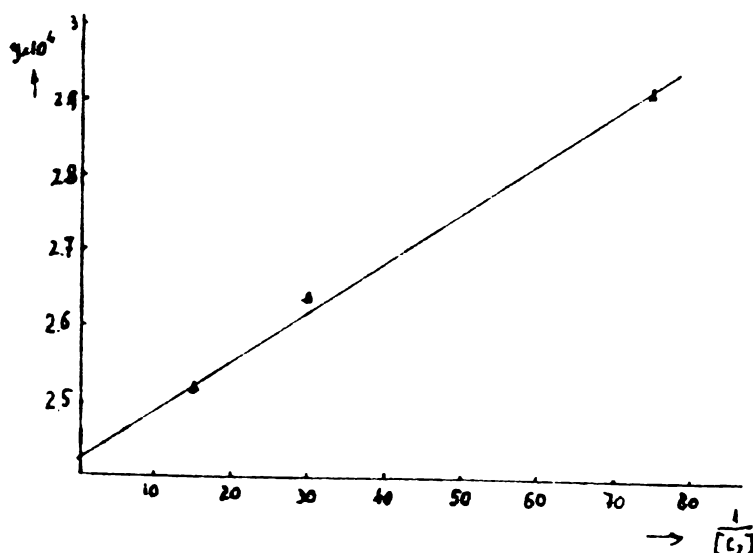


Fig.3.5.12.- Graficul corespunzător tab. 3.5.11,

Din grafic rezultă: 1/ panta dreptei $a = \frac{1}{k \cdot \xi}$ și 2/ ordonata la origine $b = \frac{1}{\xi} = 2,42 \cdot 10^{-4}$. Rezultă:

$$K = 370,37 \quad \text{și} \quad \xi = 4132,23$$

3.5.2.2.- Studiul scindării cloroformice alcoolitice a unei grupe $-CCl_3$ din 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazină (7) cu MeOH și EtOH în cataliză prin NEt_3 .

Substituția unei grupe $-CCl_3$ prin grupa $-OCH_3$ a fost urmărită prin scăderea extincției din dreptul maximului de la 318 nm, în condiții de reacție de ordin pseudo-unu.

Trietil-amina (de ex. 0,1012 g) a fost dizolvată în Me-OH absolut, într-un balon cotat de 25 ml aducînd la marcă. S-a luat 1 ml, s-a diluat la 25 ml cu MeOH și s-au introdus 3 ml în cuva spectrofotometrului UNICAM SP 8000. Pe de altă parte triazina 7. (de ex. 0,0575 g, cîntărite la balanța analitică) s-au dizolvat în 1 ml dioxan. După termostatare s-au injectat în cuvă 10 microlitri din această soluție și s-au ridicat spectrele, marcîndu-se timpul corespunzător. Ele sînt redată în fig. 3.5.13.

S-a reprezentat grafic $\log \frac{E_0 - E_\infty}{E_t - E_\infty}$ în funcție de timp. S-a constatat o dependență liniară, panta acestei drepte reprezentînd constanta de viteză de ordin pseudo-unu k_1 . Un exemplu este redat în tabelul 3.5.14 și în graficul 3.5.15.

S-a obținut valoarea $k_1 = 6,03 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Se observă că această valoare rămîne constantă timp de 115' în condițiile exemplului dat, după care ea devine mai mare, stabilind-se după cca 30' la o nouă valoare $k_1' = 11,57 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Confruntînd cu aspectul curbelor de absorbție din fig. 3.5.13 se observă că după 115' acestea nu mai trec prin punctul izosbestic de la 272 nm.

Creșterea constantei k_1 ar putea fi atribuită unui efect

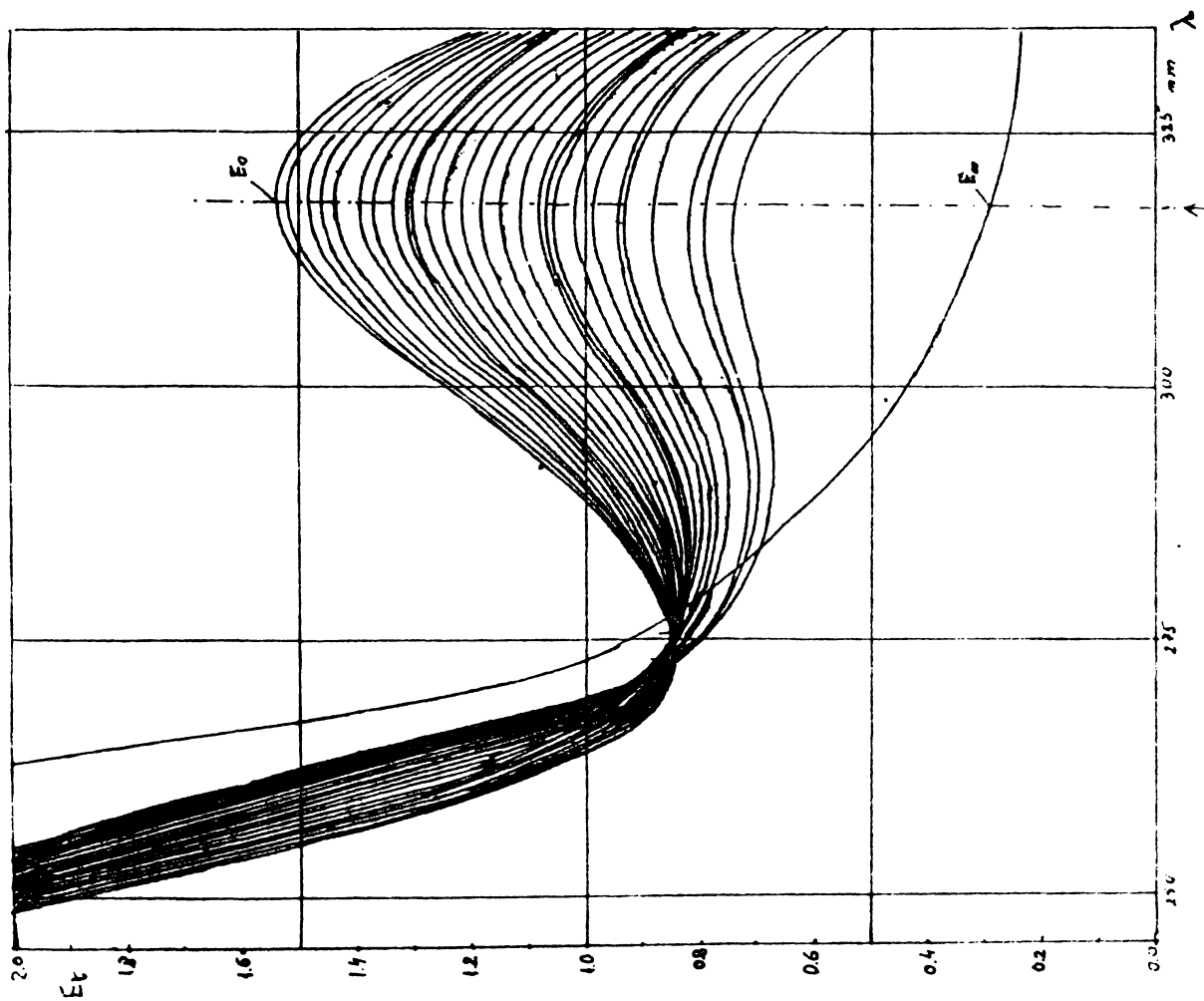


Fig. 3.5.13.- Metano¹iza triazinei 10 in prezen¹ă de NEt_3 .

Tabelul 3.5.14.-

Datele cinetice pentru determinarea constantei de viteză de ordin pseudo-unu la metanoliza triazinei 10, în prezență de NH_4^+ .

$t = 25^\circ\text{C}$; $[\text{Tr}] = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{NH}_4^+] = 1,347 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Timp min.	E_t	$E_t - E_\infty$	$\log \frac{E_0 - E_\infty}{E_t - E_\infty}$
23"	1,540	1,250	0
56"	1,525	1,235	0,005
2'30"	1,518	1,228	0,013
8'21"	1,483	1,193	0,021
13'17"	1,462	1,172	0,023
18,21"	1,440	1,150	0,036
26'28"	1,395	1,105	0,053
34'30"	1,368	1,078	0,064
42'31"	1,338	1,048	0,077
50'36"	1,310	1,020	0,083
53'	1,305	1,015	0,091
61'3"	1,279	0,989	0,101
69'30"	1,245	0,955	0,117
79'49"	1,215	0,925	0,13
90'7"	1,180	0,890	0,143
100'30"	1,148	0,858	0,163
110'35"	1,118	0,828	0,173
120'15"	1,077	0,787	0,2
123'35"	1,068	0,778	0,21
128'3"	1,050	0,765	0,213
135'11"	1,020	0,730	0,233
146,11"	0,980	0,690	0,253
156'15"	0,940	0,650	0,284
159'3"	0,925	0,635	0,294
174'6"	0,880	0,590	0,326
189'5"	0,812	0,522	0,379
199'46"	0,790	0,500	0,393
214'48"	0,740	0,450	0,444
∞ 5h	0,290		

autocatalitic, cum a mai fost observat și în alte reacții catalizate de amine terțiare ²²⁶. A-am realizat pînă acum elucidarea acestui aspect, el depășind cadrul preocupărilor prezentate de prezenta lucrare.

Tabelul 3.5.16 cuprinde rezultatele mai multor determinări de constante k_1 efectuate la diferite concentrații de t_3 (tab.3.5 și la diferite temperaturi (tab.3.5.17.).

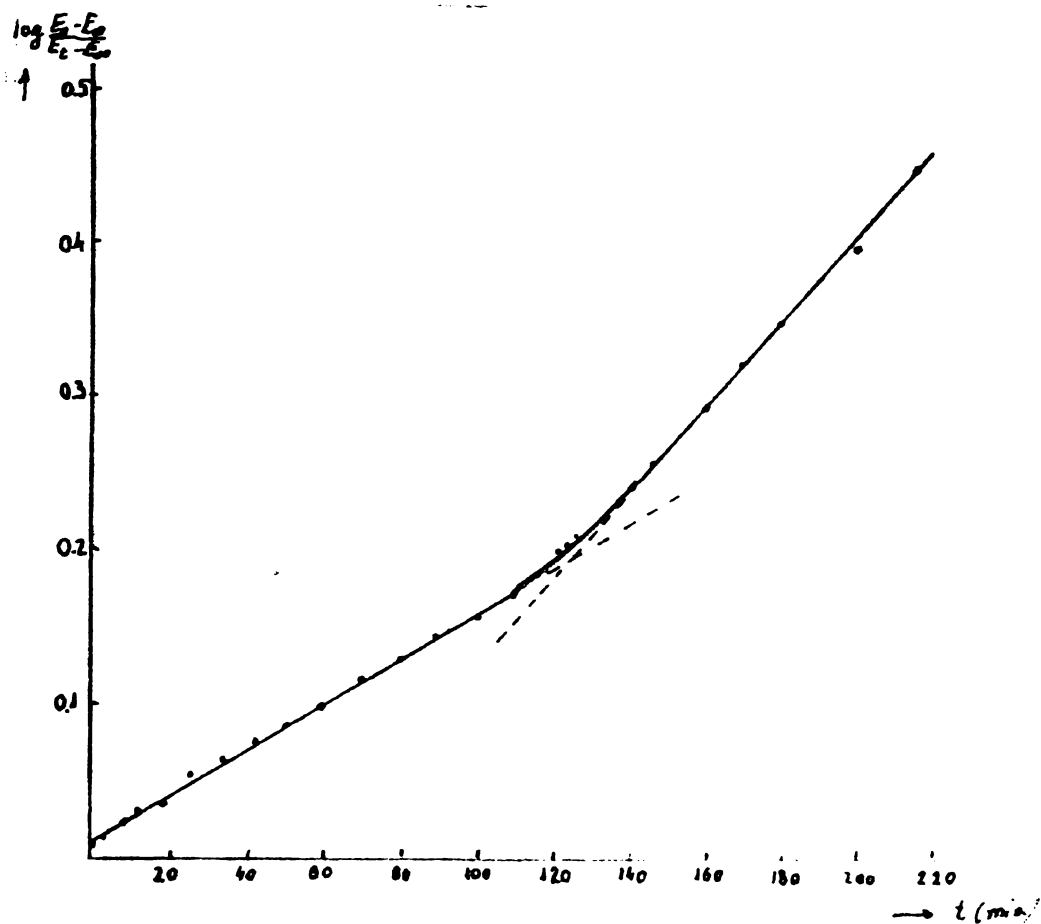


Fig.3.5.15.- Graficul corespunzător tabelului 3.5.14.-

Tabelul 3.5.16.-

Dependența constantei k_1 de conc. $[Nkt_3]$ la metanoliza unei grupe $-CCl_3$ din triazina 7.-

Proba nr.	$t^{\circ}C$	$[Tr] \cdot 10^4$ $mol \cdot l^{-1}$	$[Nkt_3] \cdot 10^2$ $mol \cdot l^{-1}$	$k_1 \cdot 10^5$ s^{-1}	$k_1' \cdot 10^5$ s^{-1}
1	25	4,40	0,1603	6,03	11,97
2	25	4,40	0,4003	7,77	17,80
3	25	4,40	0,8016	10,26	25,0
4	25	3,49	29,109	41,4	-
5	37,5	3,49	29,109	134,6	-
6	15	3,49	29,109	13,59	-

La concentrații mari de Et_3N nu s-a mai putut determina k_1' .

Pentru prima etapă a procesului, dată fiind liniaritatea dependenței constantei k_1 de concentrația $[Nkt_3]$, s-a putut calcula constanta catalitică $k_2(Nkt_3)$ din reprezentarea grafică a datelor

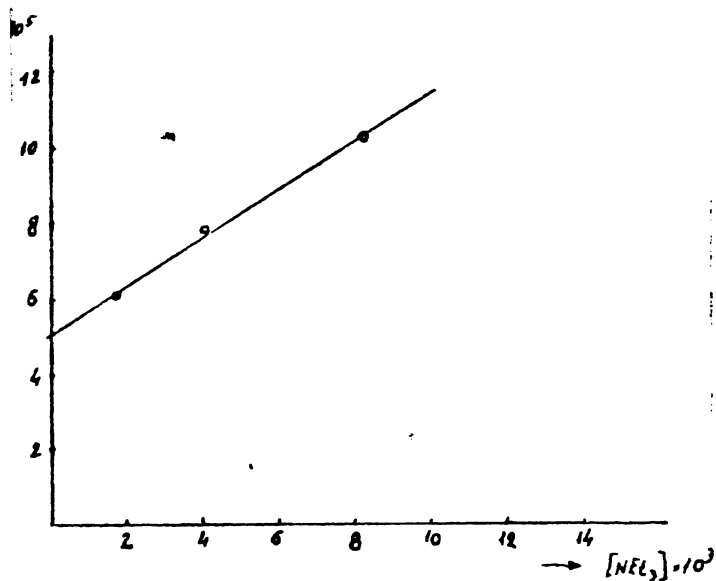


Fig.3.5.17.-

Graficul corespunzător tab.3.5.16. ei.

Parametrii de activare au fost determinați pe baza variației lui k_1 cu temperatura (tab.3.5.18 și graficul 3.5.19).

Tab.3.5.18.-

Dependența constantei k_1
de temperatură

$$[Tr] = 3,49 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[NEt_3] = 2,911 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

t °C	$k_1 \cdot 10^5$ s ⁻¹	log k_1
15	13,59	4,1332
25	41,4	4,6170
37,5	134,6	3,1290

Din reprezentarea

grafică rezultă:

$$E^\ddagger = 17,91 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = 17,51 \text{ kcal/mol}$$

$$\log A = 9,2741$$

$$\Delta S^\ddagger = -18,02 \text{ u.e.}$$

tabelului 3.5.16. Acest grafic este redat în fig.3.5.17. Pe baza lui rezultă $k_2(NEt_3) = 6,417 \cdot 10^{-3}$, iar constanta reacției necatalizate $k = 5 \cdot 10^{-5}$.

La concentrații mari de NEt_3 , desigur, între constanta k_1 și conc. $[NEt_3]$ nu mai subsistă o dependență liniară (probele 4, 5 și 6), viteza de reacție crescând mult mai puțin cu creșterea

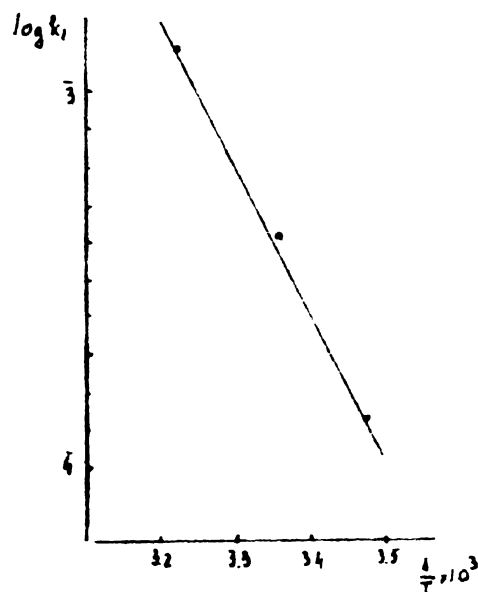


Fig.3.5.19.-

Graficul corespunzător tab.3.5.18

Lucrând cu Et-OH în acelaș mod ca și cu MeOH, dar folosind concentrații mai mari de NEt_3 , s-au determinat și constantele de ordin pseudo-unu ale scindării cloroformice etanolitice, catalizate de NEt_3 (tab.3.5.20).

Tabelul 3.5.20.-

Constante de viteză de ordin pseudo-unu ale etanolizei triazinei 7. în prezența NEt_3

Proba nr.	t °C	$[\text{Tr}] \cdot 10^4$ mol.l ⁻¹	$[\text{NEt}_3]$ mol.l ⁻¹	$k_1 \cdot 10^3$ s ⁻¹
1.	20	6,46	0,286	0,64
2.	30	6,46	0,286	1,58
3.	40	6,46	0,286	4,9

Parametrii de activare, calculați în modul obișnuit din variația lui k_1 cu temperatura, s-au găsit a fi:

$$E^\ddagger = 19,3 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = 18,7 \text{ kcal/mol}$$

$$\log A = 11,2077$$

$$\Delta S^\ddagger = -9,8 \text{ u.e.}$$

3.5.3.- Cinetica scindării cloroformice aminolitice a 2-metil-4,6-bis-(triclorometil)-1,3,5-triazinei (10).

În paragr. 2.1.1.3. și anume la pag.35 s-a amintit că neceastă triazină (ca și cea care are în poz.2 o grupă C_6H_5) tratată cu NH_3 apos conc., suferă în condiții blânde (la temp. mai joase) scindare aminolitică a unei singure grupe $-\text{CCl}_3$, pe când în condiții drastice (la temp. mai ridicate) cea de a doua grupă $-\text{CCl}_3$ se scindează hidrolitic ³⁸.

Viteza de reacție a primei etape s-a determinat pe cale spectrofotometrică în UV, prin măsurarea variației optice în

la 300 nm prin metoda Guggenheim ²²⁷, reprezentînd grafic valoarea $\log(\bar{E}_{t+\tau} - E_t)$ în funcție de timp: panta dreptei obținute reprezintă constanta de viteză de ordin pseudo-unu.

S-a lucrat cu o soluție de triazină 10 în dioxan de concentrație $0,1106 \text{ mol.l}^{-1}$ și cu o soluție de NH_3 de conc. $9,04 \text{ mol.l}^{-1}$

În 3 ml soluție de NH_3 s-au introdus 10 microlitri soluție dioxanică de triazină 10 (ceea ce a adus concentrația acesteia la $3,686 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$), urmărindu-se din timp în timp extincția la 300 nm, ca și în studiul reacțiilor de hidroliză și alcooliză. Rezultatele sînt cuprinse în tab. 3.5.21.

Tab. 3.5.21.

Constante de ordin pseudo-unu ale aminolizei triazinei 10.

$[\text{Tr}] \cdot 10^4$ mol.l^{-1}	t $^{\circ}\text{C}$	$[\text{NH}_3]$ mol.l^{-1}	$k_1 \cdot 10^3$ s^{-1}
3,686	5	9,04	1,171
3,686	8,5	9,04	1,722
3,686	20,6	9,04	6,128

Parametrii de activare s-au găsit a fi:

$$\Delta E^{\ddagger} = 16,44 \text{ kcal/mol}$$

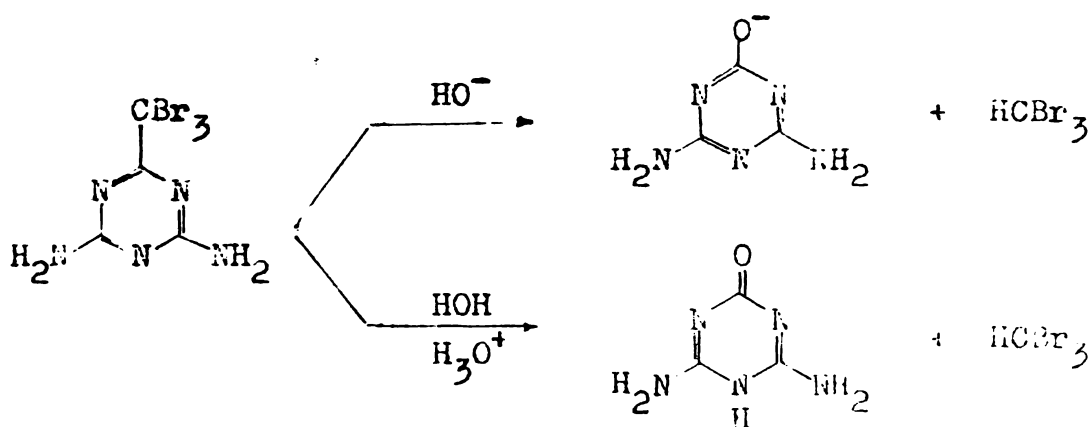
$$\Delta H^{\ddagger} = 15,86 \text{ kcal/mol}$$

$$\log A = 10,0282$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -14,8 \text{ u.e.}$$

**3.5.4.- Cinetica scindării bromoformice a 2,4-diamino-
-6-tribromometil-1,3,5-triazinei (56.)**

Constatările anterioare privind comportarea unor C-metil-1,3,5-triazine la testele haloformice "bazice" (3.2.2. pag.30) precum și vechile observații ale lui A.Ostrogovich (v.de ex. tot acolo pag.75) au arătat că această triazină este susceptibilă de scindare haloformică atât în mediu bazic cât și în mediu acid:



Am efectuat studiul cineticii de reacție în ambele medii pe cale spectrofotometrică în UV.

Curba de absorbție în UV a triazinei 56. în apă pură este arătată de fig. 3.5.1. unde s-a trasat același spectru și după 24 h (curba b). Precum se vede substanța prezintă un maxim de absorbție la 275 nm (conc.molară = $2,9 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹) și o absorbție (continuu) foarte intensă sub 245-250 nm. Scăderea maximului de la 275 nm după 24 h atestă că și în apă pură (deci practic în absența oricărei catalize fie bazice, fie acide și la temp.ordinară) triazină suferă o scindare haloformică foarte lentă, cu formare de amelină. Spectrul celei din urmă, atât în soluție bazică cât și în soluție acidă, nu prezintă nici un maxim peste 245 nm fiind similar cu al produșilor scindării bromoformice. De fapt se va vedea că pe măsură ce aceasta are loc (în cataliză fie bazică fie acidă), se produce o scădere a absorbției din jurul lui 275 nm și

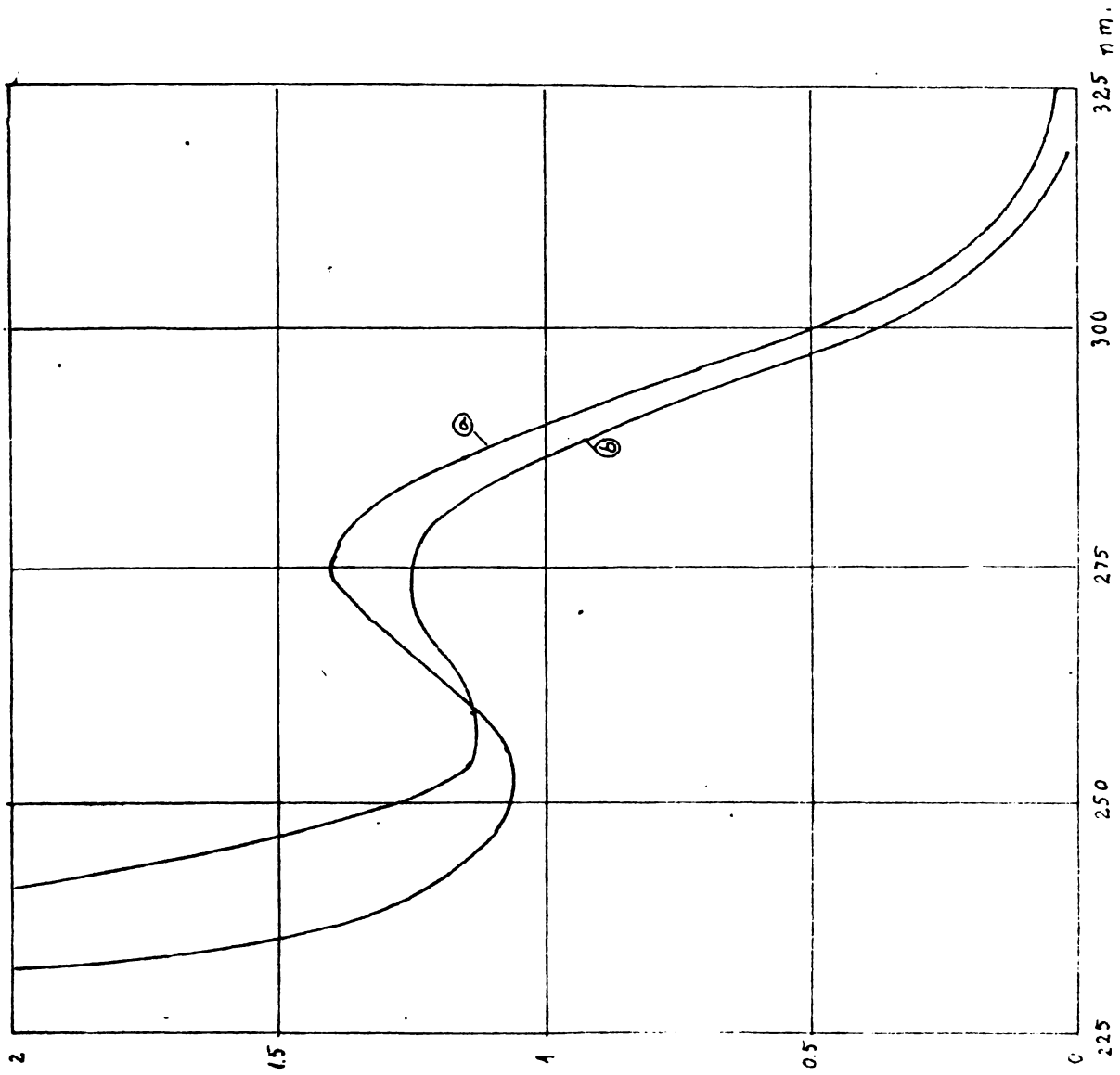


Fig. 3.5.1.- Curba de absorbtie în UV a triazinei 56, în apă pură, la temp. ordinară.
(curba b, după 24 h).

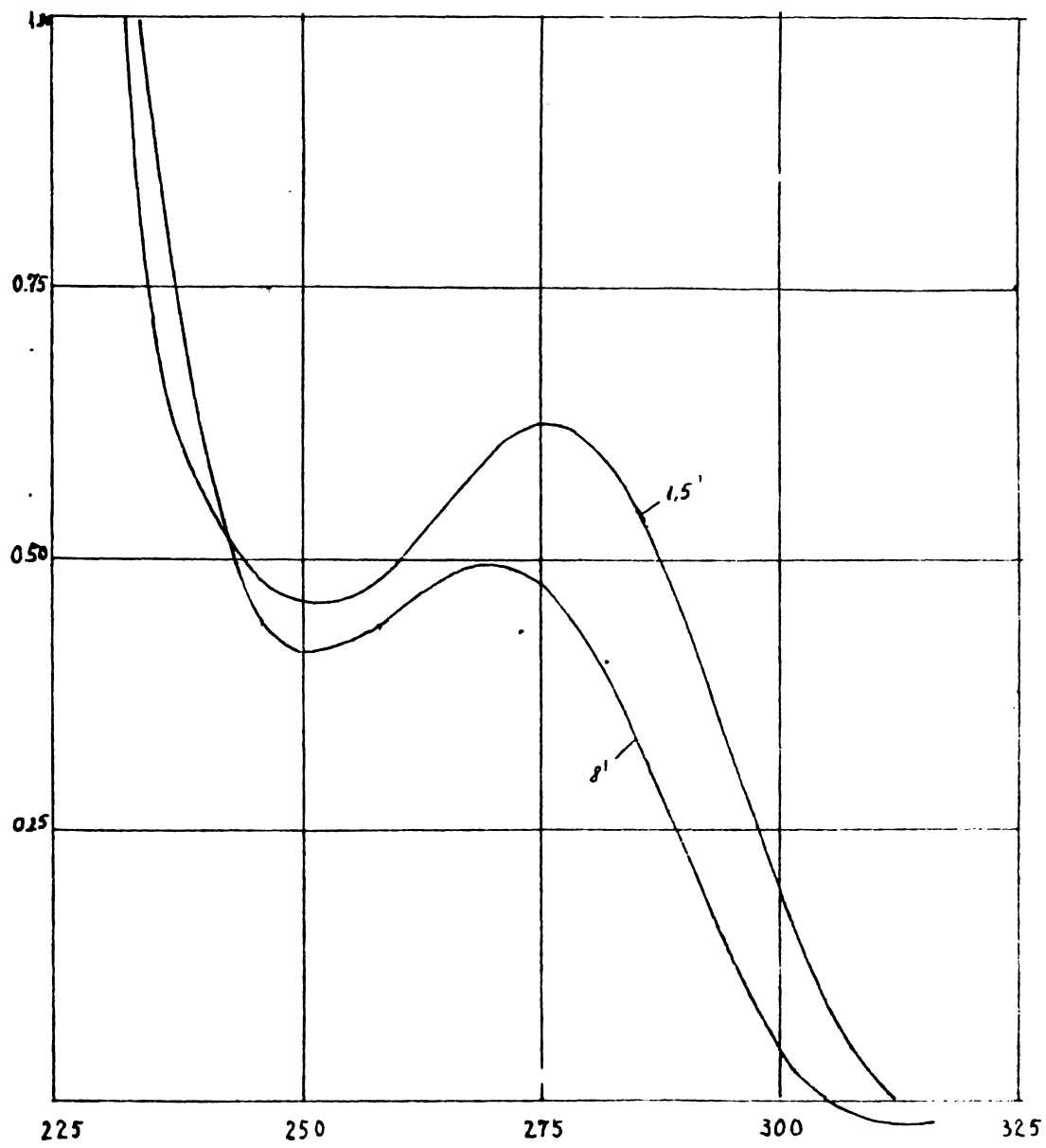


Fig. 3.5.2.a.- Curbe de absorbtie ale triazinei 56. la intervale crescînde de timp în mediu bazic.-

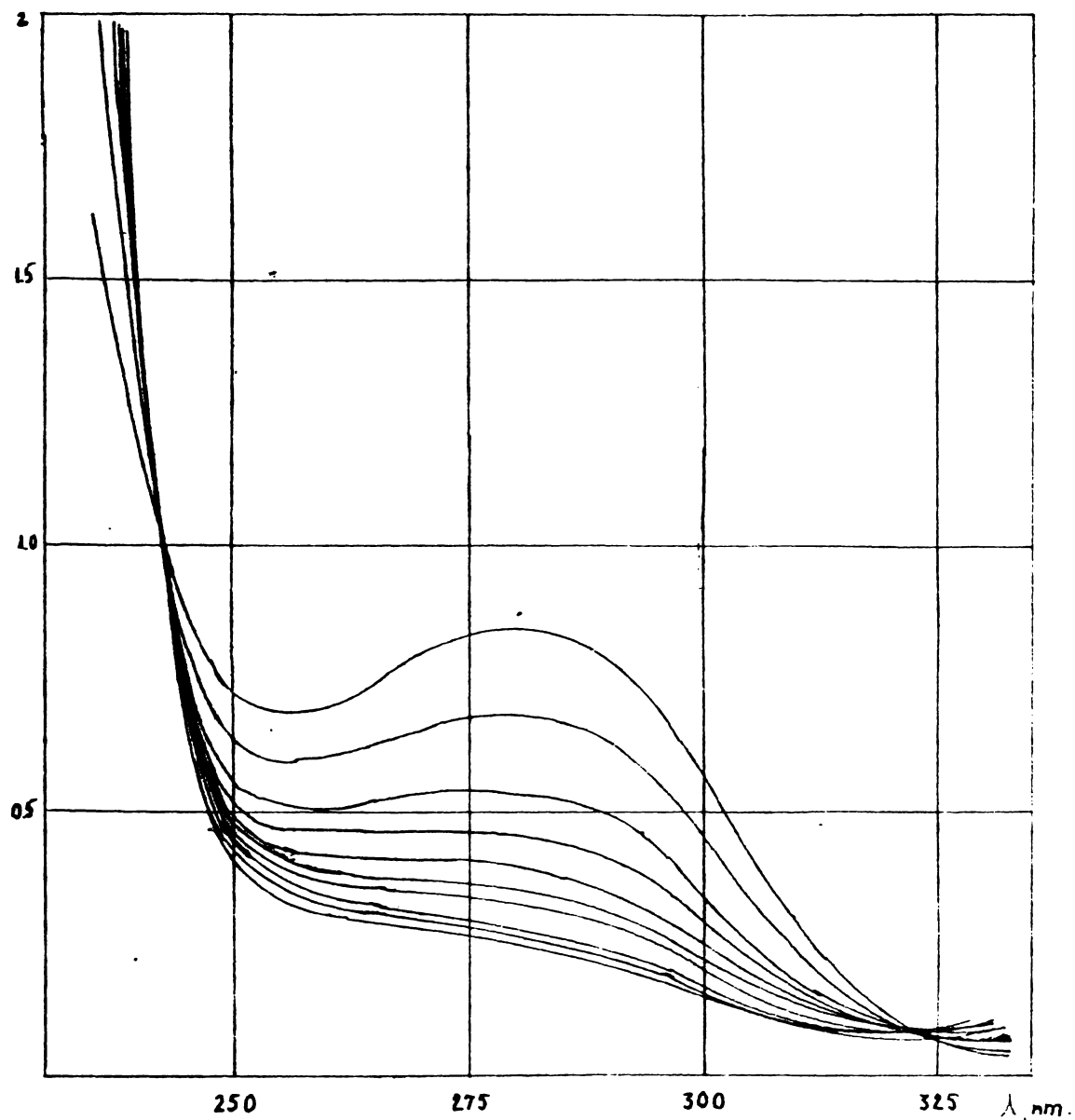


Fig. 3.5.2.b. Curbe de absorbie ale triazinei 56. la intervale crescînde de timp în mediu acid.-

o deplasare ușoară spre lungimi de undă mai mari a minimului de la 252 nm, odată cu frontul absorbției continue de la lungimi de undă inferioare fig.3.5.2. .

3.5.4.1.- In mediu bazic prin HO⁻. S-a procedat în condiții de ordin pseudo-unu, după cum urmează. Triazina 56 (0,0304 g.) s-a dizolvat în 1 ml dioxan și 1 ml apă. Din această soluție 10 micro-litri s-au injectat în 2,5 ml soluție de NaOH de conc. cuprinsă între 0,04 și 1,0 N aflată în cuva spectrofotometrului și s-a urmărit în timp extircația din dreptul maximului de la 275 nm, la lungime de undă constantă.

In tabelul 3.5.3 și fig. 3.5.4 este redat un exemplu de calcul al constantei de ordin pseudo-unu.

Tab.3.5.3

Datele măsurătorilor pentru determinarea constantei de ordin pseudo-unu a scindării alcalice a grupei -CBr₃ din triazina 56.

[NaOH] = 0,1 n; [Tr] = 1,68.10 ⁻⁴ ; t = 20°C				
timp min.	E _t	E _t -E _∞	log $\frac{E_0 - E_\infty}{E_t - E_\infty}$	k ₁ .10 ⁴
0	0,420	0,270	0	
1	0,400	0,250	0,0334	
2	0,388	0,238	0,0548	
3	0,377	0,227	0,0753	
4	0,363	0,213	0,1030	
5	0,354	0,204	0,1213	
6	0,343	0,193	0,1458	7,75
7	0,336	0,186	0,1618	
8	0,328	0,178	0,1809	
9	0,320	0,170	0,2009	
10	0,312	0,162	0,2218	
11	0,303	0,153	0,2466	
12	0,298	0,148	0,2611	
15	0,280	0,130	0,3174	
20	0,252	0,102	0,4228	
25	0,230	0,080	0,5283	

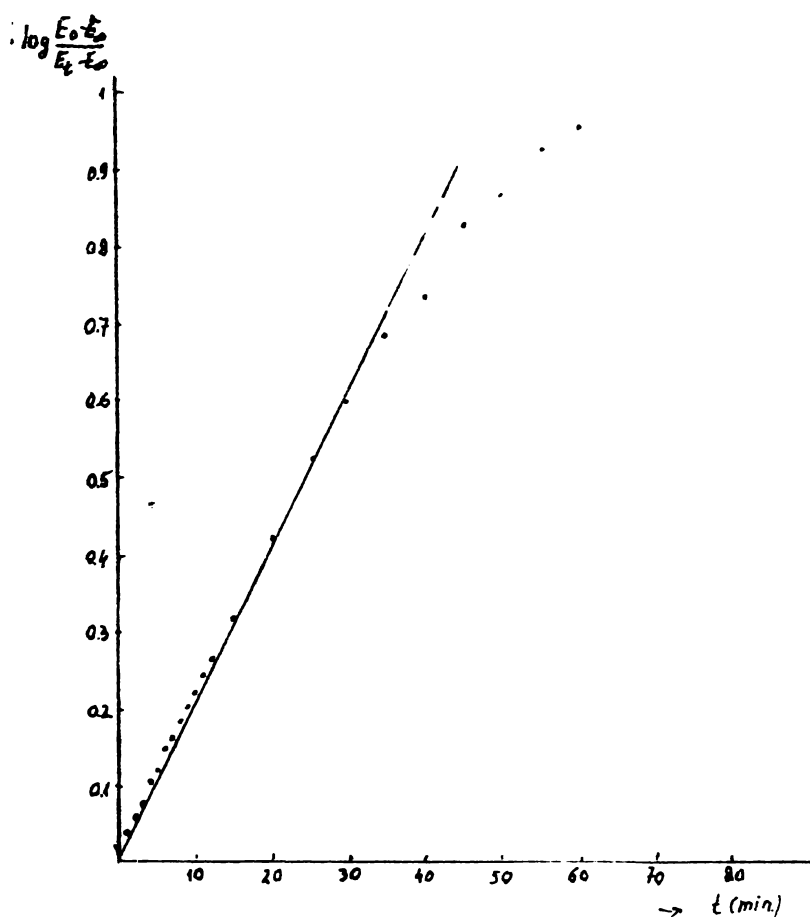


Fig.3.5.4.- Graficul corespunzător tab.3.5.3.-

In tab. 3.5.5 sînt cuprinse constantele k_1 determinate ca mai sus la diverse concentrații $[HO^-]$ și la temperaturi cuprinse între 20° și $50^\circ C$

Tab. 3.5.5.-

Scindarea bromoformică a triazinei 56.

Constante k_1 la diverse conc. $[HO^-]$ și la diverse temperaturi

Det. nr.	t °C	$[Tr] \cdot 10^4$ mol.l ⁻¹	$[NaOH]$ mol.l ⁻¹	$k_1 \cdot 10^3$ s ⁻¹	$k_1' \cdot 10^3$ s ⁻¹
1.	20	1,68	0,1	0,77	-
2.	40,5	1,68	0,1	4,53	-
3.	50	1,68	0,1	7,45	-
4.	25	1,68	1	-	0,43
5.	40	1,68	1	-	0,71
6.	21,5	1,68	1	-	0,42
7.	21,5	1,68	0,2	2,64	-
8.	21,5	1,68	0,5	7,28	-
9.	21,5	1,68	0,6	9,05	-

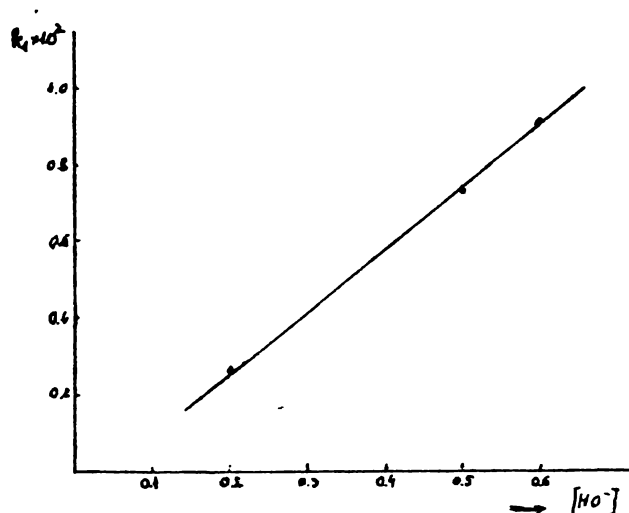
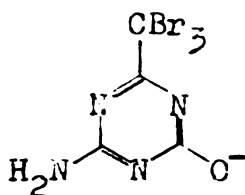


Fig. 3.5.6.- Graficul de dependenței constantei k_1 de conc. $[HO^-]$ la temp. 21,5°

$$k_2 = 1,6 \cdot 10^{-2}$$

Pr. cum se vede, la conc. mai mari de alcali (1,0 l) constanta de viteză a procesului este la început mai mare pentru a scădea cu timpul spre a deveni de circa 30 de ori mai mică. Ca explicație a acestui fenomen se impune, cred, cea care îl atribuie producerii concomitente a hidrolizei alcalice a unei grupe NH_2 , adică formării anionului 2-amino-4-oxo-6-tribromometil-1,3,5-triazinei 57a, mult

57a.



mai greu accesibil atacului nucleofil al ionului HO^- , atac care (în măsura în care poate totuși să aibe loc) tre-

buie să fie în acest caz determinant de viteză, în locul eliminării grupei $-CBr_3$, favorizată dimpotrivă de sarcina anionică a moleculei.

În tab. 3.5.5. se poate vedea (det. nr. 1 - 3) și dependența de temperatură a constantei k_1 . Pe baza acestor date s-au calculat parametrii de activare:

$$\Delta E^\ddagger = 14,18 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = 13,60 \text{ kcal/mol}$$

$$\log A = 8,469$$

$$\Delta S^\ddagger = -21,79 \text{ u.e.}$$

3.5.4.2.- In mediu acid (HClO_4)- S-a lucrat tot în soluție apoasă dar acidă, cu HClO_4 0,04-1,0 n, de altminteri absolut la fel ca în cataliza bazică, urmărind scăderea cu timpul a intensității absorbției la lungimea de undă constantă de 275 nm, adică în regiunea maximului absorbției triazinei 56, maxim a cărui poziție, precum se vede în fig. 3.5.2a) și b), variază întru cîtva cu pH-ul mediului. Concentrația molară a triazinei 56 a fost peste tot de $2,62 \cdot 10^{-4}$ mol.l temperaturile fiind firește mai ridicate (40 - 80°C).

În tabelul 3.5.7 sînt date valorile constantelor de ordin pseudo-unu.

Tabel 3.5.7.-

Constante de viteză de ordin pseudo-unu ale scindării bromoformice a triazinei 56. în mediu apos acid

Frcba nr.	t °C	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ mol.l ⁻¹	$k_1 \cdot 10^4$ s ⁻¹
1	80	1	3,76
3	40	1	0,16
4	60,5	1	1,06
6	60	0,04	5,37
5	60	0,1	6,62
9	60	0,2	2,30
10	60	0,4	2,23
8	60	1	0,93
7	90	1	4,26

Pe baza datelor din acest tabel, reprezentînd grafic dependența constantei k_1 de concentrația ionilor H_3O^+ (fig. 3.5.3) la aceeași temperatură (60°C), se observă inițial o creștere, cu atingerea unui maxim în jurul acidității de 0,1 n, urmată de o scădere continuă, mai întâi bruscă și apoi tot mai lentă.

În prealabil s-a putea da socotea de această dependență complexă (similară de altfel, până la un punct, cu cea observată în mediu alcalin pentru acindarea primei grupe $-\text{CCl}_2$ în cazul bis(triclorometil)-1,3,5-triazinelor) (paragr. 3.5.1, pag. 122-1) pornim de la premiza că moleculele protonate de tipul H_2A^+ (v. mecanismul de reacție propus la pag. următoare) trebuie să fie în apte de scindare haloformică (care implică eliminarea unei grupe anionice $:\text{C}^{\ominus}$

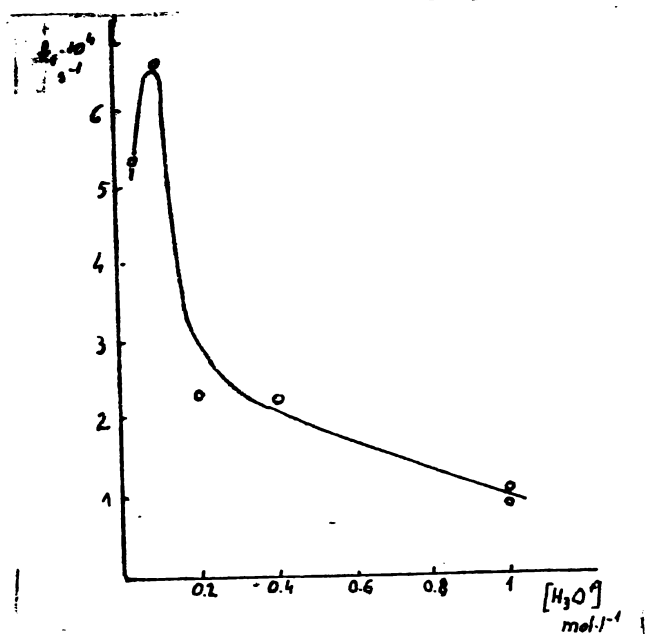
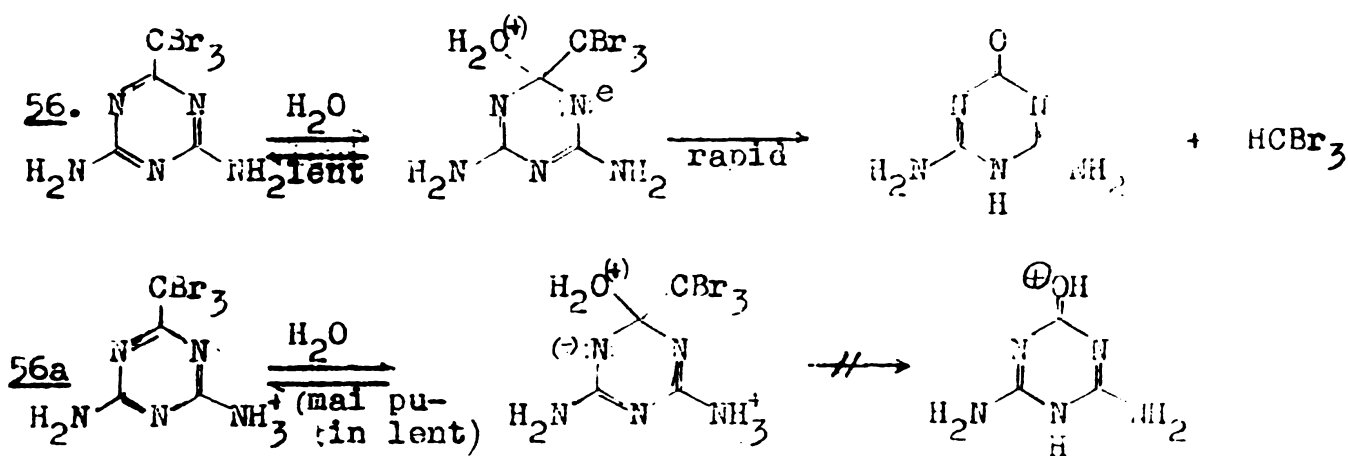


Fig.3.5.8.- Dependența constantei k_1 de conc. $[H^+]$

Aceasta va putea să aibe loc așadar numai în moleculele neutre (56) (sau formal și mai ușor în oricare specii anionice care însă nu intră în considerație aci, mediul fiind acid). În plus facem ipoteza că, în mediu neutru sau foarte slab acid, este determinant de viteză pentru întregul proces atacul nucleofil al moleculelor de H_2O , deci formarea intermediarului de aditie, iar nu eliminarea grupeii $:CBr_3$ din acest intermediar:



Astfel se poate explica că la concentrații de acid mai joase ca 0,1 N (în cazul triazinei 56) protonarea incipientă a unei părți din moleculele substratului, poate însemna o accelerare a atacului nucleofil, pînă cînd, peste 0,1 N, creșterea concentrației acestor molecule protonate ajunge să inhibe tot mai tare eliminarea grupeii $:CBr_3$, care devine acum determinantă de viteză.

Pe baza dependentei constantei k_1 de temperatură, s-au putut calcula parametrii de activare ai acestui proces:

$$\Delta E^\ddagger = 17,20 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = 16,66 \text{ kcal/mol}$$

$$\log A = 7,538$$

$$\Delta S^\ddagger = -25,90 \text{ u.e.}$$

3.5.5.- Cinetica ciclizării degradative a 1,5-bis-(tricloracetil)-biuretelui la acid cianuric prin scindări haloformice alcalice.-

3.5.5.1.- Comportarea 1,5-bis(tricloracetil)-biuretelui față de alcalii aposi ²²⁸.

Prin analogie cu ceilalți compuși acil-biuretici ar fi de așteptat ca sub acțiunea ionilor HO^- compusul diacilic 1,5-bis(tricloracetil)-biuretul (BTAB) să dea naștere prin ciclizare la 1H,3H-2,4-dioxo-6-triclorometil-1,3,5-triazină (v. Tabelul cu schemele 3.5.31).

Până în prezent literatura nu oferă nici o descriere a acestei triazine ca individ chimic bine definit, deși se afirmă că ar fi fost obținută în substanță pe altă cale ⁹⁶. Se știe, în orice caz, că ea trebuie să ia naștere din metil-triazina neclorurată corespunzătoare - "acetoguanamida" (2) - sub acțiunea clorului elementar, deoarece la încălzirea soluției rezultate după clorurare se generează, prin scindare haloformică "acidă", HCCl_3 și acid cianuric ^{80,83,229}, pe când aceeași triazăină nu dă reacția haloformică tipică în mediu alcalin.

De fapt, în baza datelor experimentale deja dobândite cu privire la ciclizarea compușilor mono- și diacil-biuretici ^{184, 230} sub acțiunea bazelor, teoria permite să prevadă prin analogie că transformarea BTAB are la dispoziție mai multe căi paralele care nu pot duce în definitiv decât la unul și același rezultat final, precum se prevedează în tabloul sinoptic al căilor de transformare posibile 3.5.31.

Tabloul cuprinde, pe linia procesului ciclizării mediate (1.-), bifurcația consecutivă (1a. - 1b.), ca una formal posibilă, notându-se însă, prin trasarea săgeții 1b. și încadrarea acestui respectiv cu linii punctate, că ponderea acestei de a doua căi este totuși de considerat ca neglijabilă, întrucât simetria și local

energiile de conjugare superioare ale produselor generate pe calea (1a.) fac ca aceasta să apară mai probabilă, comparativ cu (1b.).

S-a urmărit recunoașterea calitativă și determinarea cantitativă a produselor stabile cel puțin la temperatură ordinară în mediul de reacție alcalic: cloroformul, acidul cianuric și acidul tricloracetic. Cloroformul și acidul cianuric pot fi prinși analitic nu numai calitativ, ci și cantitativ, chiar pe parcurs, din timp în timp. În schimb diagnosticul diferențial și determinarea cantitativă a acidului tricloracetic în probe preluate din sistemul reactiv în cursul transformării, deci în prezența tricloracetil-derivaților încă netransformați, nu se pot realiza. Se înțelege că investigația analitică relativă la acest produs poate dobîndi un sens și deveni deci întrucîtva concludentă, numai la sfîrșitul transformării, cu condiția ca aceasta să implice o conversie totală a BTAB și a intermediarilor tricloracetilici.

De fapt, determinarea cantitativă a acidului tricloracetic, alături de HCCl_3 , este posibilă grație împrejurării că anionul de tricloracetat posedă o stabilitate suficientă la temperatura ordinară, permițînd separarea cloroformului prin extracție cu toluen, după care, prin încălzirea fazei apoase, primul generează la rîndul său HCCl_3 care se determină, așadar, după acelaș principiu, în mod distinct.

Frecum se vede, la o conversie totală, raportul cantitativ dintre aceste trei produse va fi echimolar, ele rezultînd în porție de un mol din fiecare mol de BTAB inițial, cu condiția ca pe parcurs și anume pe calea (2.) procesul să nu sufere în mod sensibil o nouă bifurcare la nivelul TAB (A^-), astfel încît să dea naștere în paralel și la biuret, ceea ce am relevat că nu putea fi exclus "a priori".

Punînd în joc cuvenitul exces de KOH dar într-o concentra-

ție relativ modestă (anume 8%) pentru ca viteza procesului să rămână principial măsurabilă la temperatură ordinară, încercările efectuate așa precum se arată în partea experimentală, au dus la constatarea că pînă și în aceste condiții, care sînt în general de natură să micșoreze ponderea reacțiilor de ciclizare în favoarea celor de hidroliză, sistemul Substrat/KOH/Aqua rămîne pînă la capăt liber de biuret, testul reacției biuretice soldîndu-se invariabil cu rezultat negativ.

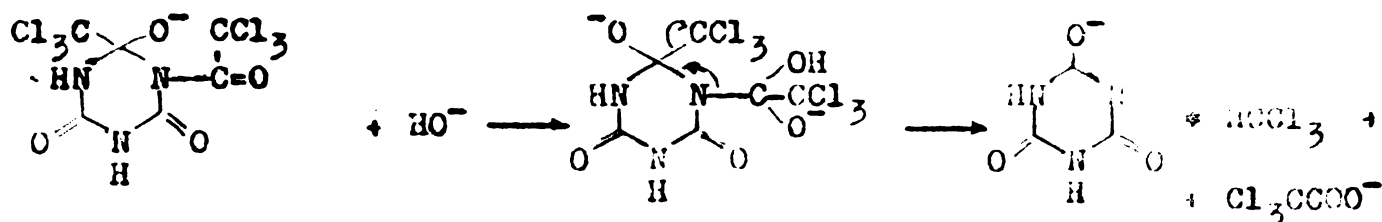
Acest fapt poate să însemne fie că BTAB se convertește exclusiv pe calea ciclizării (1.), cu alte cuvinte că ponderea șirului (2.) de transformări rămîne practic nulă, fie că se produce totuși, întrucîtva, și hidroliză în competiție cu ciclizarea, dar succesiunea de reacții (2.), inițiată tocmai printr-o primă scindare hidrolitică a BTAB care duce mai întîi la TAB, nu parvine să dea loc în mod sensibil și celei de a doua, cu formare de biuret pe seama lui TAB, ci rămîne ea însăși canalizată exclusiv pe linia ciclizării.

Constatarea că în condițiile arătate nu se generează biuret constituie o confirmare crucială a rezultatelor analizei sistemului ajuns în starea sa finală, rezultate ce corespund la rîndul lor întru totul, calitativ și cantitativ, bilanțului global prevăzut conform schemelor. De fapt, demonstrînd că în aceleași condiții timpul necesar pentru conversia totală nu depășește circa o oră, investigația analitică efectuată în acest stadiu final a arătat că în realitate conversia însăși se soldează cu generarea a cîte un mol de acid cianuric, de cloroform și de acid tricloracetic la 1 mol de BTAB.

Este evident că, așa precum s-a relevat în legătură cu faptul că nu rezultă biuret, nici dovada experimentală a acestui bilanț final nu rezolvă alternativa formulată mai sus, de vreme ce toate căile ilustrate în tabloul schematic de mai sus duc deopotrivă la același

rezultat. Dar dacă nu se poate exclude eventualitatea ca BTAB să suferă intrucitva și hidroliză în paralel cu ciclizarea, considerentul teoretic relativ la influența puternic acidifiantă a grupelor CCl_3 din BTAB pledează în orice caz mai degrabă pentru evoluția exclusivă a sistemului pe calea (1.) întrucât apare probabil ca echilibrul protolitic prin care iau naștere speciile anionice precursoare ale ciclizării să fie deplasat practic integral în favoarea acestora, chiar la concentrațiile HO^- relativ modeste adoptate în încercările noastre. Apare evident că faptul însuși se datorește stabilizării prin conjugare a anionului tricloracetic, care rezistă la rece atacului nucleofil al ionului HO^- suferindu-l cu scindare haloformică doar la cald (în ultima analiză tot ca proces intramolecular).

Încercările noastre de a izola 2(triclormetil)-1H,3H-4,6-dioxo-s-triazina prin adoptarea unor condiții care să împiedece scindarea haloformică finală (cum ar fi folosirea unei soluții concentrate de KOH - 25% - în mic exces, pentru a rezulta anionul triazinei, mai puțin accesibil atacului nucleofil, sau folosirea hidroxidului de potasiu alcoolic, oprind apoi reacția după un timp foarte scurt prin neutralizare cu HClO_4), nu au reușit, de fiecare dată izolându-se doar acid cianuric în proporție de 70-90%. Aceasta pare să însemne fie că triclorometil-dioxo-s-triazina, în condițiile ciclizării BTAB este foarte reactivă, suferind în continuare scindarea haloformică, fie că procesul de ciclizare decurge pe calea 2., fie, mai probabil, că atât eliminarea ionului de tricloracetat cât și a cloroformului au loc concomitent (procesul decurgând pe calea 1a):

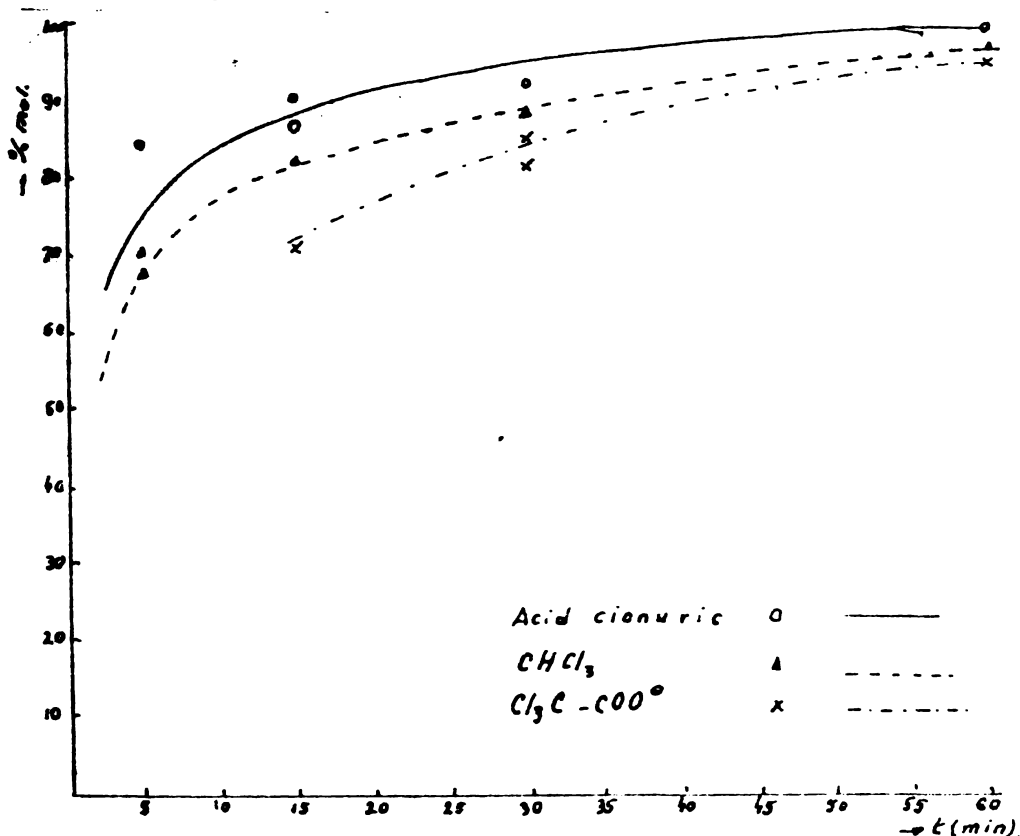


Experimental s-a urmărit variația în timp a concentrațiilor acidului cianuric, cloroformului și a acidului tricloroacetic rezultați. În fig. 3.5.32.- este arătată evoluția sistemului rezultat în urma acțiunii hidroxidului de potasiu asupra bis-triacloracetil-biuretului.

Figura 3.5.32.-

Acțiunea KOH-ului asupra bis-tricloracetil-biuretului.

$[\text{KOH}] = 8\% = 1,426 \text{ mol.l}^{-1}$ ($3 \cdot 10^{-3}$ moli KOH luat în lucru); $[\text{BTAB}] = 2,4 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{KOH}] / [\text{BTAB}] = 6/1$



S-au mai efectuat câteva alte încercări operînd cu cantități de BTAB în jurul a 0,2 g care s-au tratat cu o soluție de KOH într-un raport molar de 5 + 6 față de substrat, așadar într-un exces considerabil față de cantitatea calculată de 2 moli KOH/1 mol BTAB, concentrația acestei soluții fiind 1 N. În aceste condiții BTAB se dizolvă destul de rapid, prin agitare la temperatura camerei, dînd o soluție limpede care s-a lăsat să stea într-un flacon cu dop rotat.

Dintre experiențele efectuate sînt redată mai jos doar trei care sînt întru totul semnificative. Prima dintre aceste probe a

fost folosită pentru o determinare orientativă a gradului de conversie după 30', determinare care a vizat exclusiv dozarea acidului cianuric, rezultat după acest răstimp. Constatându-se un grad de conversie avansat, precum reiese din datele de mai jos, celelalte probe s-au mai lăsat să stea încă 30', timpul total de interacțiune fiind aşadar de o oră, când s-a apreciat că reacția va fi probabil terminată, ceea ce s-a și adevărit experimental.

Rezultatele determinărilor efectuate după procedeul analitic descris în partea experimentală, sînt consemnate în tabelul 3.5.33.

Tabelul 3.5.33.-

Randamente în produse finale la ciclizarea degradativă a BTAB

Probe nr.		1	2	3
BTAB	g	0,2184	0,1737	0,1854
	moli. 10^{-4}	5,55	4,41	4,71
Rap. molar	$[HO^-]/[BTAB]$	4,73	5,95	5,60
Durata interacției (min.)		30	60	60
		<u>Produse determinate moli produs/mol BTAB x 100</u>		
$C_3N_3O_3H_2^-$	1/	85	99	100
$CHCl_3$	2/	-	88	97
Cl_3CCOO^-	3/	-	90	95

1/ Anionul monovalent al acidului cianuric determinat ca cianurat de melamină $C_3N_3O_3H_3 \cdot C_3H_6N_6$

2/ Determinat colorimetric pe baza unei curbe de etalonare

3/ Determinat tot sub formă de $CHCl_3$.

**3.5.5.2.- Studiul cinetic pe cale spectrofotometrică în UV
al ciclizării bis(tricloracetil)biuretului
la acid cianuric.-**

Spectrul de absorbție în ultraviolet poate fi folosit pentru a studia cinetica transformării bis(tricloracetil)-biuretului în acid cianuric, întrucât absorbția din zona 300 - 250 nm scade în timp, pe măsura transformării în anionii acizilor cianuric și tricloracetic, ce absorb sub 250 nm.

Pentru determinări cinetice s-a ales lungimea de undă de 275 nm. S-a procedat astfel: s-a cântărit bis(tricloracetil)-biuretul (BTAB), de ex. 0,0509 g, când a rezultat conc. [BTAB] $2,153 \cdot 10^{-4}$ și s-a dizolvat în 2 ml dioxan. S-au luat 10 microlitri ce s-au introdus cu o microsiringă în cuva termostată a spectrofotometrului, conținând 3 ml soluție de NaOH în concentrație variată treptat de la 0,05 la 2 N, în apă sau amestec de apă-metanol. S-au trasat spectrele de absorbție, urmărindu-se variația lor în timp. Constantele de viteză s-au calculat după tehnica cunoscută a reacțiilor de ordin pseudo-unu. S-au făcut determinări în soluție alcalină apoasă și acvo-metanolică la diferite concentrații de hidroxid alcalin, temperaturi între 12 și 25°C și la diverse polarități ale mediului (la diferite proporții metanol-apă). Un exemplu de calcul este dat în tabelul 3.5.34 și în fig. 3.5.35.

Tabelul 3.5.34.-

Determinarea vitezei de reacție pentru ciclizarea BTAB la ac.cianuric
[NaOH] = 0,1 N; MeOH-H₂O = 1:1 vol.; t = 22°C

timp min.	E_t	$E_{\infty} - E_t$	$\log \frac{E_{\infty} - E_0}{E_{\infty} - E_t}$	timp min.	E_t	$E_{\infty} - E_t$	$\log \frac{E_{\infty} - E_0}{E_{\infty} - E_t}$
0	0,590	0,512	0	1,2	0,150	0,072	0,85194
0,2	0,465	0,387	0,12156	1,5	0,122	0,044	1,06580
0,4	0,355	0,277	0,26679	1,8	0,110	0,032	1,20412
0,6	0,275	0,197	0,41480	2	0,102	0,024	1,32906
0,8	0,212	0,134	0,58216	2,5	0,092	0,014	1,56314
1	0,180	0,102	0,70067	3	0,087	0,009	1,75503
				3	0,078	-	-

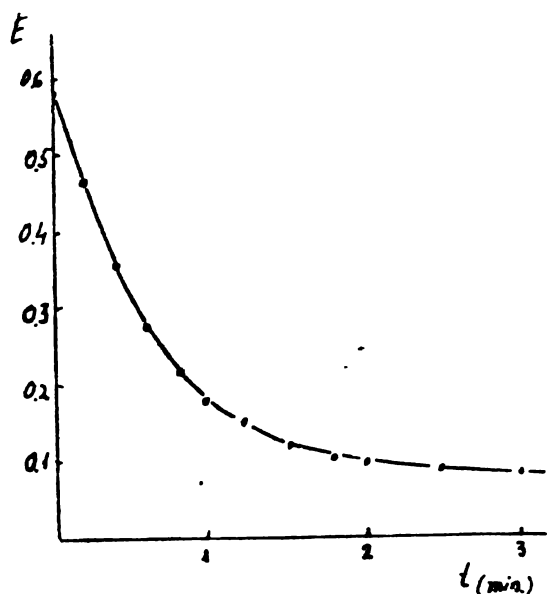


Fig. 3.5.35a

Variația în timp a extincției la 275 nm

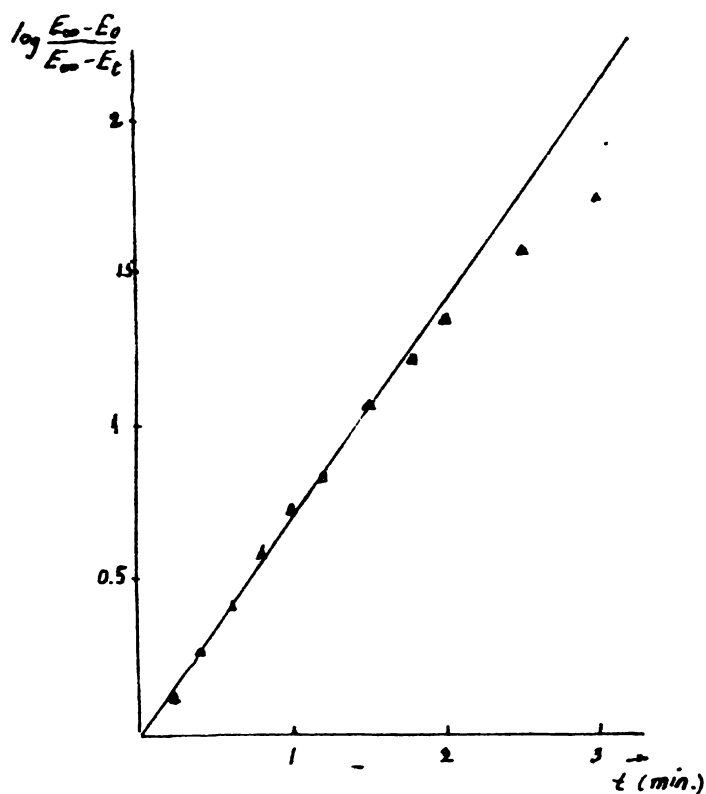


Fig. 3.5.35b

Graficul corespunzător Tab. 3.5.34 (determinarea constantei de viteză de ordin pseudo-unu).

Din graficul din fig. 3.5.35b rezultă valoarea constantei $k_1 = 2,55 \cdot 10^{-2}$.

În tabelul 3.5.36 sînt cuprinse vitezele de reacție de ordin pseudo-unu la diferite temperaturi și concentrații de hidroxilioni, precum și constantele catalitice, k_2 , determinate din variația constantei de viteză observate k_1 cu concentrația hidroxil-ionilor. Un exemplu este redat în fig. 3.5.37.

Parametrii de activare au fost determinați pe baza variației constantelor de viteză cu temperatura (la 12°, 20° și 25°C) la aceeași concentrație a hidroxil-ionilor (2 N). Datele necesare calculării parametrilor de activare sînt cuprinse în tabelul 3.5.38 iar reprezentarea grafică aferentă este arătată în fig. 3.5.39.

Tabelul 3.5.36.-

Constante de viteză de ordin pseudo-unu k_1 ale reacției de ciclizare a BTAB la acid cianuric, la diverse temperaturi și concentrații alcaline.

a/ In mediu apos

Proba nr.	$t^{\circ}\text{C}$	$[\text{HO}^-]$ mol.l^{-1}	$[\text{BTAB}].10^4$ mol.l^{-1}	$k_1.10^2$ s^{-1}	$k_2.10^2$ $\text{mol}^{-1}.\text{l}.\text{s}^{-1}$
1	12	2	2,153	2,00	-
2	16,5	0,05	3,137	0,198	0,85
3	16,5	0,1	3,137	0,238	
4	18	0,2	3,137	0,382	-
5	25	0,05	3,137	0,365	
6	25	0,1	3,137	0,407	1,00
7	25	0,2	3,137	0,519	

b/ In mediu acvo-metanolic 1:1 vol.

8	12	0,05	2,153	1,30	
9	12	0,5	2,153	1,44	0,46
10	12	1	2,153	1,73	
11	20	2	2,153	2,88	-
12	22	0,05	3,153	2,49	
13	22	0,1	3,137	2,57	
14	22	0,2	3,137	2,74	1,00
15	22	2	3,137	4,49	
16	25	0,05	2,153	2,30	
17	25	0,5	2,153	3,12	
18	25	1	2,153	3,42	0,925
19	25	2	2,153	4,56	

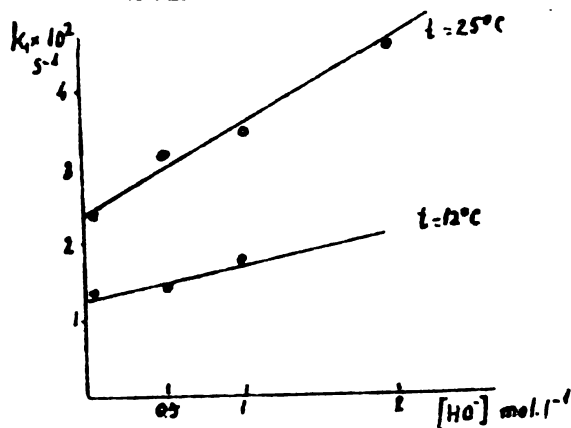


Fig.3.5.37.-
Determinarea const. k_2

Tabelul 3.5.38.-

Influența temperaturii asupra vitezei reacției de ciclizare a ETAB la acid cianuric în mediu acvo-metanolic 1:1 vol.;

$[ETAB] = 2,153 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}; [HO^-] = 2N$

$t^{\circ}C$	$k_1 \cdot 10^2$ s^{-1}	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\log k_1$
12	2,00	3,509	2,301
20	2,88	3,413	2,460
25	4,56	3,356	2,660

Din reprezentarea grafică

alăturată rezultă valorile:

$$\Delta E^{\ddagger} = 9464 \text{ cal/mol}$$

$$\log A = 6,575$$

$$\Delta H^{\ddagger} = 7872 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -30,47 \text{ u.e.}$$

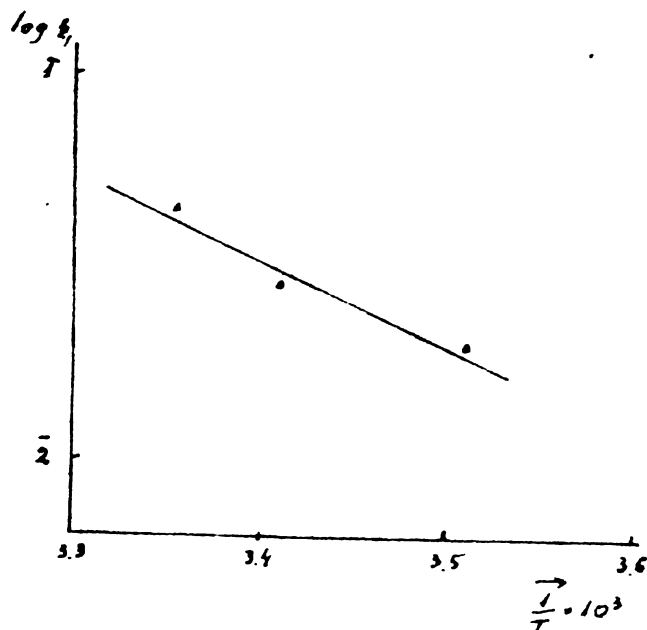


Fig.3.5.39.-

Interinarea parametrilor de activare. (Graficul corresp. tab. 3.5.38).

Pentru a urmări influența polarității solventului asupra vitezei de reacție, s-au determinat vitezele de reacție în soluții de NaOH 0,5 N în diferite amestecuri metanol-apă.

Tabelul 3.5.40.-

Influența solventului asupra vitezei de ciclizare a ETAB la acid cianuric. $t = 25^{\circ}C$; $[NaOH] = 0,5N$

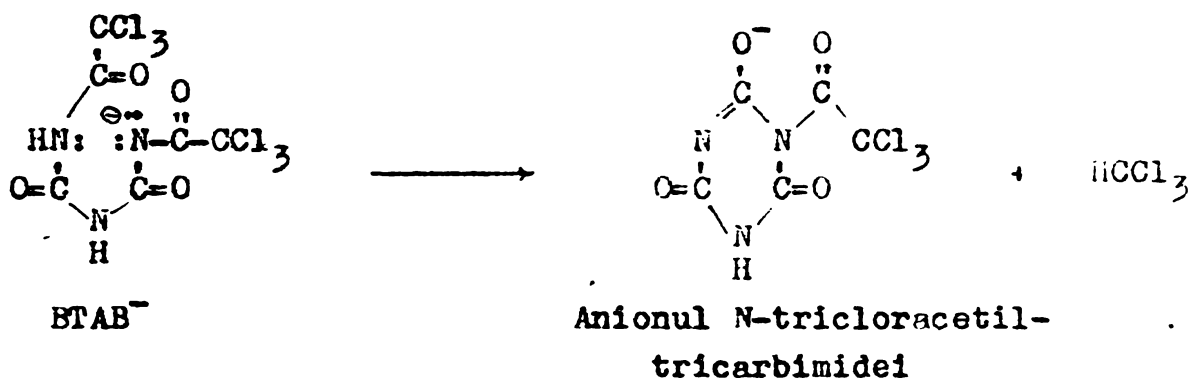
$ETAB = 2,153 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

Proba nr.	eOH " vol	H ₂ O vol.	t	$k_1 \cdot 10^2 s^{-1}$
16	50	50	58,3	3,12
19	35	65	59,4	3,23
20	20	80	61,0	2,87
21	10	90	62,2	2,24

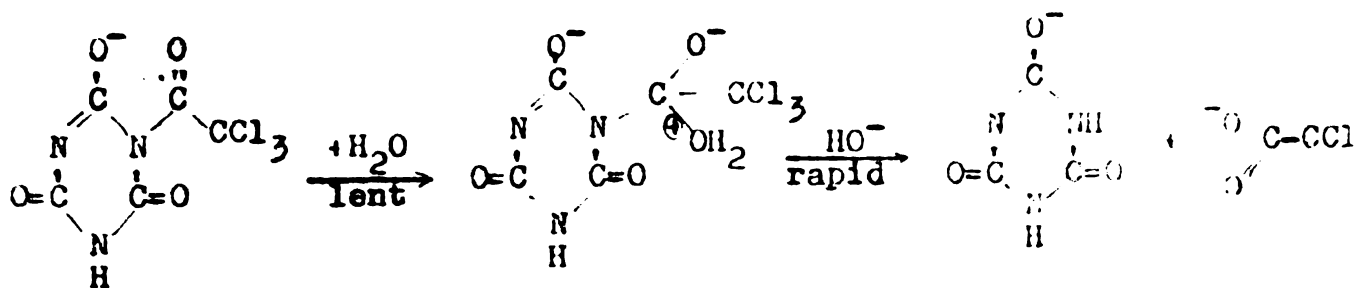
Din datele prezentate mai sus se pot trage o serie de concluzii referitoare la procesul ciclizării degradative a ETAB la acid cianuric prin scindare haloformică și hidroliza restului tricloracetilic

Tabelul 3.5.36 arată că la o mare creștere (de circa 40 de

ori) a concentrației $[HO^-]$ nu corespunde o variație similară a constantei k_1 , care rămâne practic neschimbată (crescând doar de 1,8 ori - probele 12 - 15). Aceasta ne determină să conchidem că rolul catalitic al ionilor HO^- (indispensabil, căci în mediu neutru BTAB este insolubil în apă și nu suferă în mod sesizabil nici o transformare), se limitează în primă instanță la convertirea moleculelor neutre ale BTAB în anionul respectiv $BTAB^-$, care suferă imediat ciclizare (o reacție SN_1) și tot imediat scindare clorofornică, ambele rămânând insezisabile din p.v.cinetic. Sîntem inclinați chiar să considerăm că ele au loc simultan, într-un singur act, conform schemei:



Pe de altă parte, dependența vitezei de reacție de polaritatea mediului (tab.3.5.40), arătînd o scădere globală destul de slabă a vitezei cu creșterea acestei polarități, denotă că în starea de tranziție are loc o difuzare a sarcinei între două centre diferite. De aceea conchidem că viteza de reacție măsurată nu este alta decît cea a ultimei etape: hidroliza restului tricloracetilic prin mecanismul clasic SN_2 , o reacție care poate avea loc numai prin adăugarea ionului HO^- , ci chiar, pur și simplu, cu apă, fiind vorba de o amidă terțiară:



Motorul reacției este în mod evident formarea anionului izovalent de tricloracetat și, în subsidiar, a celui de acid cianuric.

Precum se vede, fără a afecta rezultatul final (care rămîne firește acelaș), această ultimă concepție a mecanismului procesului, bazată pe rezultatele măsurărilor cinetice, diferă esențialmente de cea admisă ipotetic (și în mod provizoriu) la pag. 152.

3.5.6.- Considerații concluzive privind cinetica scindărilor haloformice studiate.-

Unul din obiectivele ce mi-am propus să ating prin studiile cinetice de mai sus a fost să lămuresc dacă în desfășurarea Re.hal. bazice ale diverselor C-metil-1,3,5-triazine (și în general ale oricăror altor substraturi) este determinantă de viteză a întregului proces însăși reacția inițială de halogenare în prima treaptă sau, cum înclinăm să credem, Sci.hal. finală.

Din păcate acest obiectiv n-a putut fi atins deocamdată. Mi-ar fi trebuit pîntru aceasta să am valoarea constantei de viteză a Sci.hal. bazice a 2,4-dimetil-6-triclor (sau tribrom)-metil-1,3,5-triazinei (bunăoară 19, pag.36), spre a compara cu cea deja obținută a constantei catalitice k_2 a clorurării (resp.bromurării) inițiale a TMT la aceeaș temperatură (v.pag. 107 și 104); sau ar fi fost tot atît de lămuritor să determin această ultimă constantă în cazul bromurării în cataliză bazică a "acetoguanaminei" (2-metil-4,6-diamino-1,3,5-triazinei) (56), pîntru confruntarea ei cu cea (încă necalculată efectiv dar determinabilă la conc. $[HO^-]$ nu prea ridicate, adică cuprinse între 0,1 și 0,6 N, precum se vede la pag. 143) a scindării sale bromoformice (deasemenea bazice).

Dar, deși am putut izola ca produs intermediar, în proporție foarte redusă, triazina 19 (v.pag. 89-92), cantitatea ce mi-a rămas după stabilirea identității acestui produs pe cale spectrală n-a mai

fost suficientă spre a putea determina și cinetica scindării sale haloformice. Iar în cazul triazinei 56, ușor de obținut, cinetica bromurării inițiale a acestei triazine, în cataliză bazică, nu se pretează să fie urmărită pe cale spectrofotometrică, impunându-se tehnica obișnuită a titrărilor succesive cu tiosulfat, o metodă considerabil mai laborioasă, pe care n-am mai avut posibilitatea s-o aplic din motive legate de timpul disponibil.

În privința mecanismelor diverselor Sci.hal., ale căror constante de viteză le-am putut determina, datele cinetice nu sînt în toate cazurile suficiente, respectiv destul de amănunțite și clare ca semnificație, spre a ne putea pronunța categoric în favoarea caracterului determinant de viteză, fie al atacului nucleofil, fie, dimpotrivă, al eliminării. Am încercat totuși să trag unele concluzii privind aceste particularități ale mecanismului, concluzii bazate în parte pe indicii experimentale care uneori concordă cu prevederile teoretice logice, alteleori nu, și pe care consider oportun să le scot în evidență, recapitulativ, în cele ce urmează.

Pentru Sci.hal.hidrolitice, bazice (deci prin atacul ionilor HO^-), există indicii că acest atac este determinant de viteză, ceea ce apare logic, întrucît în mod normal eliminarea carbanionului $:\text{CHl}_g^-$ trebuie dimpotrivă să fie favorizată de sarcina anionică a intermediarului de adiție și deci mai rapidă. În această situație pare a fi hidroliza bazică a primei grupe $-\text{CCl}_3$, cînd avem de a face cu 2,4,6-tris(triclorometil)- (2) și cu 4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazine (10, 55 și 11) (ultimele substituite în 2 cu un rest hidrocarbonat $\text{R} = \text{Alc}$ sau Ar) (pag.127) și, deasemenea, la aceeași reacție a singurei grupe $-\text{CBr}_3$, în cazul 2,4-diamino-6-tribromometil-triazinei (56) (pag. 144).

Cît despre Sci.hal. a celei de a doua grupe $-\text{CCl}_3$, pentru care substratul reacției este o 3H-4,6-bis(triclorometil)-6-oxo-, resp

o 5H-2R-4-triclorometil-6-oxo-1,3,5-triazină (pe care nu le-am izolat spre a-l studia separat, ca atare, și care se află în sistemul reactiv, cel puțin în mare parte, ca anion), este în primul rând normal că viteza de reacție devine, precum arată măsurătorile, cam cu două ordine de mărime mai mică decât a primei grupe. Cu atât mai surprinzător îmi pare că dependența constantei de viteză de polaritatea solventului, ne obligă dimpotrivă să tragem concluzia că eliminarea acetilului de a doua grupe -CCl₃ devine acum determinantă de viteză (pag.130): ca un monoanion să fie susceptibil - la conc. [HO⁻], ce e drept, ridicate - de un atac al ionului HO⁻, într-un preechilibru rapid, care dă naștere intermediarului de adădire dianionic, iar ca acesta dimpotrivă să sufere dimpotrivă în mod mai lent eliminarea carbanionului :CBr₃[⊖], constituie în adevăr o concluzie destul de stranie. De aceea nu pot deocamdată decât s-o afirm sub rezerva unei cercetări mai mănușite.

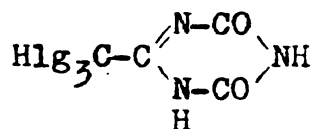
Pentru sci.hal.alcoolitică, catalizată de o amină terțiară NAlc₃, a unei grupe -CCl₃ din tris(triclorometil)-triazină (2), când reacția decurge prin intermediul unui complex de transfer de sarcină cu această amină (pag.131 și 134), nu am obținut nici un indiciu pentru elucidarea aspectului în chestiune. Aceeași constatare trebuie s-o fac cu privire la Sci.hal. amonolitică a 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinei 10 (pag.139).

Cît despre ciclizarea degradativă a 1,5-bis-(tricloracetil)-biuretului la acid cianuric (tricarbimidă) - ciclizare produsă cantitativ și într-un singur act, sub acțiunea ionilor HO⁻, printr-o scindare cloroformică și totodată prin hidroliza alcalică a unei grupe -CO-CCl₃ - a reieșit că determinantă de viteză pentru întregul proces este cea din urmă (în stadiul de 2,4,6-trioxo-1,3,5-triazină, insezisabilă).

În cazul Sci.hal."acide" a tribrom-acetoguanaminei (2) (pag. 146) - singura care a putut fi studiată - scăderea constantei de viteză

cu creșterea acidității peste 0,1 N duce în mod logic la concluzia că, la acidități mai moderate, atacul nucleofil al moleculei de apă trebuie să fie determinant de viteză, procesul suferind mai întâi o ușoară accelerare cu creșterea acidității, pînă cînd determinantă de viteză devine dimpotrivă eliminarea grupei $\overset{\ominus}{\text{C}}\text{Br}_3$, însoțită de scăderea sensibilă a constantei (pag.146).

Studiul reacției similare a tribrom (sau tricolor)-acetoguan



amidei nu s-a putut efectua, aceasta ne lăsîndu-se obținută prin nici unul din procedeele în care apărea formal posibil să ia naștere măcar în parte: nici

1/ prin halogenarea exhaustivă a acetoguanamidei 2 în mediu apos bazic, datorită în mod evident, inhibării acestei halogenări în stadiile mai avansate, cînd substratul se află transformat practic integral în anion, după cum dovedește incapacitatea lui 2 de a da Re.hal."bazică"(pag.85).

2/ prin halogenarea aceleiași acetoguanamide în mediu apos acid, cînd 2 se bromurează cu viteză mai mare (pag.120) iar prezența tribromderivatului în soluție este dovedită de Re.hal."semi-acidă", dar încercările de a izola produsul au rămas totalmente infructuoase, fie din cauza Sci.hal. subsecvente (cînd mediul este alcalinizat sau chiar numai neutralizat imediat), fie din motivele indicate sumar în tab.3.8 (pag.73 bis ultimul rînd), cînd mediul rămîne acid, deci din cauza instabilității sale la hidroliză.

3/ ca produs intermediar la degradarea 1,5-bis-tricoloraceti .biuretului (pag.152), cînd este probabil ca tricloracetoguanamida să nici nu ajungă a se forma.

Ar fi fost necesar, desigur, să încerc halogenarea lui 2 în mediu de acid acetic glac. cînd este de așteptat ca produsul să

nu suferă în mod sensibil, pînă la sfîrșit, vre-o transformare.

Oricum, în cazul acesta (și desigur în toate cazurile similare) Sci.hal. acidă s-a dovedit determinantă de viteză pentru întregul proces al Re.hal., această scindare neproducîndu-se cu viteze măsurabile decît la temperaturi $>40^{\circ}\text{C}$ (pag.145) pe cînd halogenarea exnaustivă inițială se poate efectua și la temperatura camerei

Bromurarea metilului acetoguanaminei (pag.114):

$$\text{la } 25,5^{\circ}\text{C} \quad k_1 \cdot 10^3 = 0,071 \text{ s}^{-1} (\text{HClO}_4 \text{ } 0,777 \text{ N})$$

$$\text{la } 40^{\circ}\text{C} \quad k_1 \cdot 10^3 = 1,66 \text{ s}^{-1} (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 2,24 \text{ N})$$

Scindarea bromoformică a tribromacetoguanaminei pag.145

$$\text{la } 40^{\circ}\text{C} \quad k_1 \cdot 10^3 = 0,016 (\text{HClO}_4 \text{ } 1 \text{ N})$$

Toate Sci.hal., fie acide, fie bazice, pentru care s-au putut determina parametrii de activare, prezintă valori întru totul compatibile cu mecanismul SN_2 .

3.6.- Contribuții de interes științific și/sau preparativ
privind obținerea unor compuși C-metil- și -halometil-
-1,3,5-triazinici.-

3.6.1.- Elucidarea mecanismului formării "acetoguananidei"
(1H,3H-2,4-dioxo-6-metil-1,3,5-triazinei) (2),
la încălzirea 1,5-diacetil-biuretului cu clorură
de acetyl, prin studiul degradării biuretului sub
acțiunea anhidridei acetice fierbind. 251.

Încercări făcute de A. Ostrogovich în 1896 pentru a obține acetil-biuret prin încălzirea biuretului cu anhidridă acetică la fierbere s-au lovit de insucces, autorul putând izola dintre produsele de reacție, în locul celui urmărit, doar acetil-urea și constatând totodată că în cursul fierberii sistemul elimină CO₂, dovezi evidente ale unei degradări ce are loc în astfel de condiții. Aceste experiențe, rămase de altfel nepublicate, l-au determinat să opereze cu clorură de acetyl, ceea ce i-a permis să-și atîngă scopul. 252.

Ulterior, G. Ostrogovich, după ce a găsit că biuretul se transformă foarte ușor și practic cantitativ în 1,5-diacetil-biuret prin acțiunea anhidridei acetice în prezența unei cantități catalitice de H₂SO₄ conc. la temperatură ordinară, a stabilit că la încălzirea biuretului cu anhidridă acetică se poate evita practic complet degradarea constatată în condițiile de temperatură ale fierberii sistemului, dacă temperatura acestuia nu depășește 100°. În aceste condiții subsistă deci cu viteză relativ mică, numai procesul de acetylare. 253.

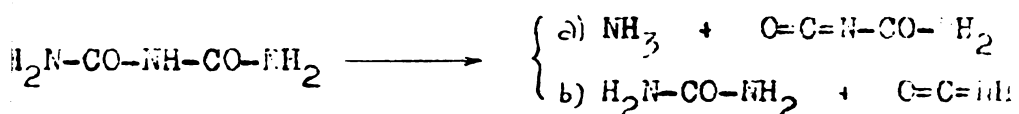
În prezenta lucrare ne-am propus să obținem din nou anumite informații mai precise referitoare la căile pe care evoluează sistemul alcătuit inițial din biuret și anhidridă acetică în cursul, la temperatura de fierbere.

Urmărind mai îndeaproape acest proces, am observat că dera-

jarea de gaze începe pe la 112-114^o, decurgînd mai întîi destul de intens și continuîndu-se apoi cu o viteză descrescîndă în cursul fierberii sistemului.

O simplă analiză teoretică preliminară permite să se prevadă diversele reacții termolitice primare, principial posibile în condițiile date; deasemenea se poate aprecia care dintre aceste reacții trebuie să aibe viteze relativ mici și trebuie să fie privite ca neglijabile.

Așa de ex. se poate afirma "a priori" că dintre cele două posibilități de degradare a biuretului însuși:

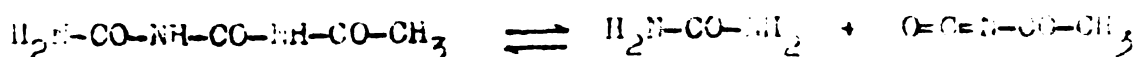


a) în NH_3 și izocianat de carbamid și b) în uree și acid cianic, practic nu se va realiza decît cea de a doua, dat fiind că amoniacul este mult mai nucleofil decît ureea.

Pe de altă parte, avînd în vedere faptul că acetilarea biuretului decurge mai repede decît termoliza sa, este de prevăzut că în aceste condiții reacțiile termolitice primare nu vor ajunge să-l afecteze pe el însuși ci vor avea loc practic numai pe seama celor doi derivați acetilați ai săi și mai probabil chiar în mod exclusiv pe seama celui diacetilic.

Privind cazul monoacetil-biuretului, în măsura în care el parvine să sufere termoliză înainte de a trece în derivatul 1,5-diacetilic, apare necesar să se aibe în vedere numai două reacții termolitice primare despre care este de prevăzut să decurgă cu viteză relativ mari și comparabile între ele. (v. tabloul sinoptic nr. 5.6.1).

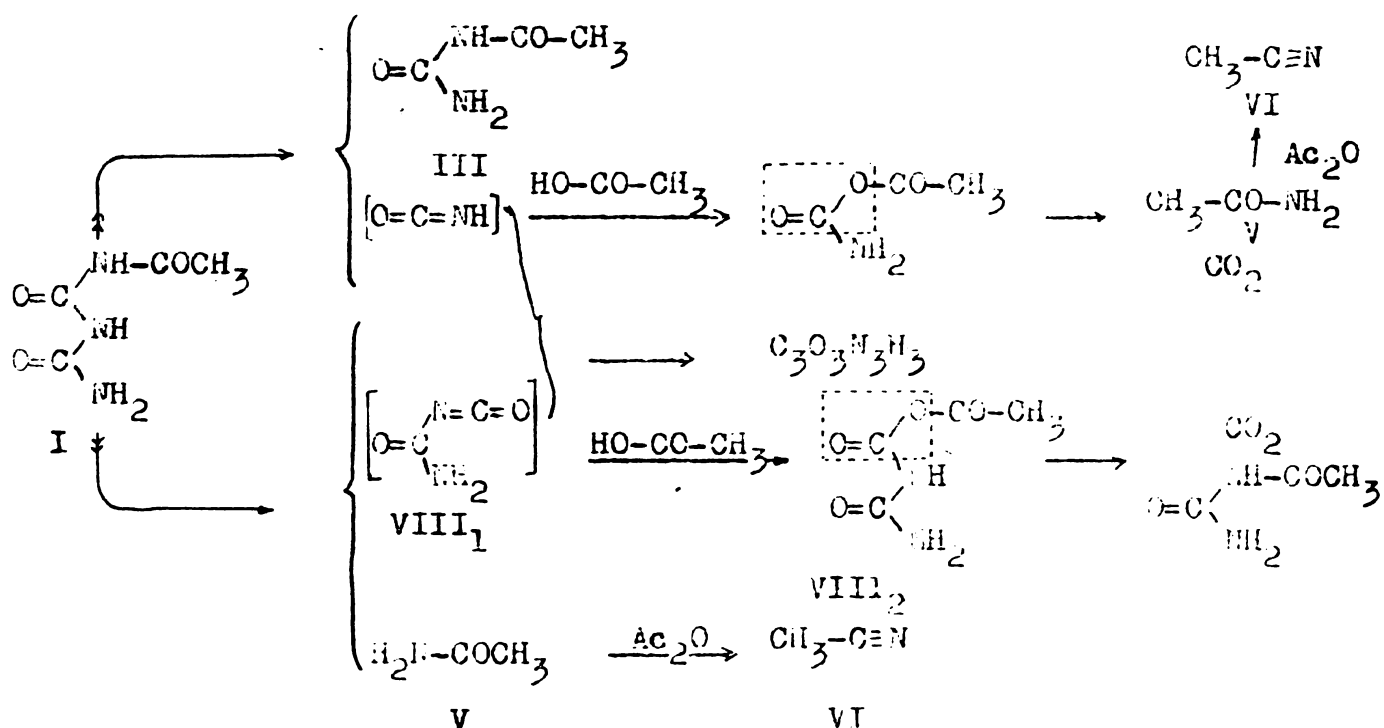
O a treia reacție termolitică principial posibilă pentru I



care unea descompunerea în uree și izocianat de acetyl, poate fi negli-

ată, dat fiind caracterul mai nucleofil al ureei în comparație cu acetil-ureea. Cu atât mai neglijabilă apare dezaminarea, care ar fi cel de al patrulea proces termolitic primar, formal posibil în acest caz.

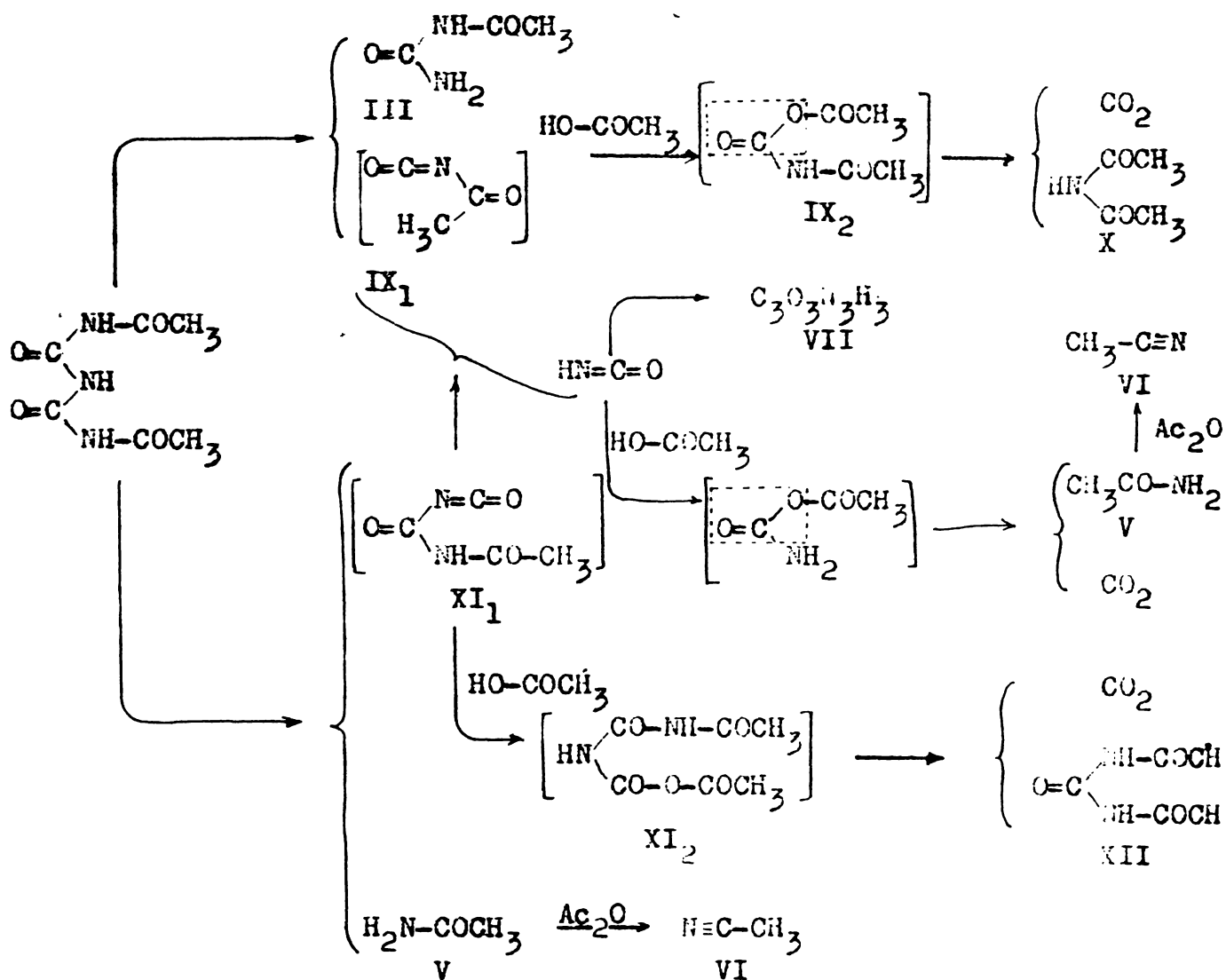
Tabloul sinoptic 3.6.1.-



Cât despre termoliza 1,5-diacetil-biuretului (II), care constituie probabil calea predominantă a degradării, alternativelor principale posibile sînt limitate deasemenea la două, caracterizate prin viteze relativ mari, comparabile între ele (v. Tabloul sinoptic 3.6.2).

După cum rezultă din confruntarea celor două coteșii de reacții termolitice și acetolitice cuprinse în tablourile 3.6.1. și 3.6.2, gama produselor izolabile, a căror apariție este de așteptat, cuprinde în cazul diacetilbiuretului (II) două combinații care nu pot rezulta, pe baza premizelor de mai sus, decît prin intermediul său și sînt deci de considerat drept caracteristice pentru el. Aceste pro-

Tabloul sinoptic 3.6.2.-



* In paranteze drepte: produse neizolabile

duse sînt diacetamida (X) și N,N'-diacetil-ureea (XII).

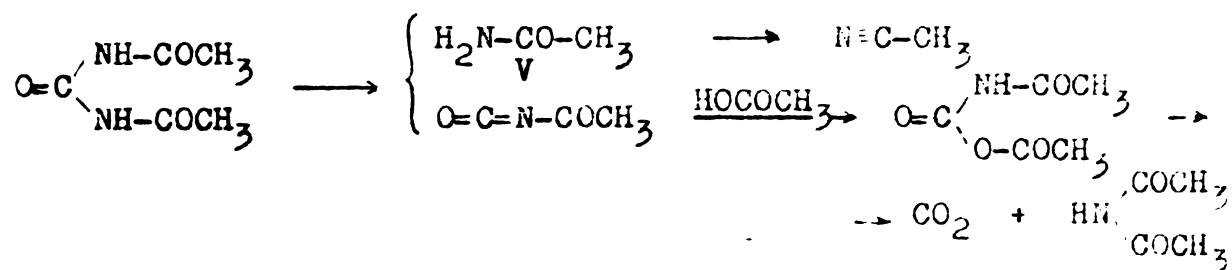
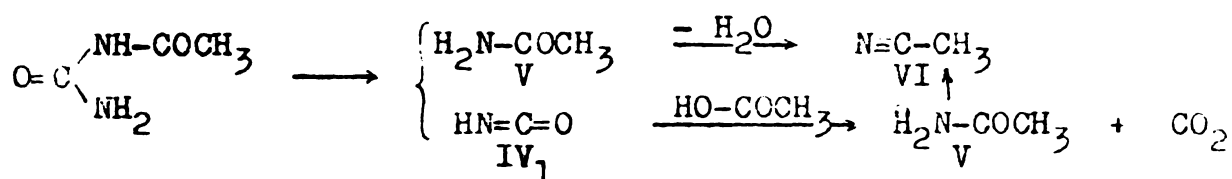
De fapt se știe că nici monoacetamida (V) și nici monoacetil-ureea (III) nu sînt susceptibile de o acetilare ulterioară în condițiile date.

Pe de altă parte, posibilitatea ca X să mai rezulte și din VI prin adîie de acid acetic (ce apare în sistem, la rîndul sîu, de pe urma proceselor de acetilare și în parte de deshidratare), trebuie privită ca neglijabilă, fie din cauză că sistemul rămîne relativ să-

rac în acid acetic care se consumă prin procese acetolitice succesive, fie, în sfârșit, pentru că nici durata interacțiunii nu lasă loc, în asemenea condiții, unei acetolize destul de importante a acetonitrilului.

Se observă că formarea lui X și XI este legată de apariția în sistem a altor două produse de termoliză intermediare, caracteristice pentru II, anume izocianatul de acetyl (IX) și cel de acetyl-carbamid (XI₁), dintre care primul poate rezulta atât prin termoliza primară cât și printr-o reacție termolitică consecutivă, din cel de al doilea.

Este oportun a remarca faptul că atât acetyl-ureea (III), cât și diacetyl-ureea (XII) nu pot fi privite "stricto-senso" ca produse finale - precum figurează formal în cele două tablouri -, ci doar în cazul unei durate nu prea lungi a încălzirii, dat fiind că și ele trebuie să fie susceptibile de a suferi o degradare analogă cu a derivaților acetyl-biuretici, conform schemelor:

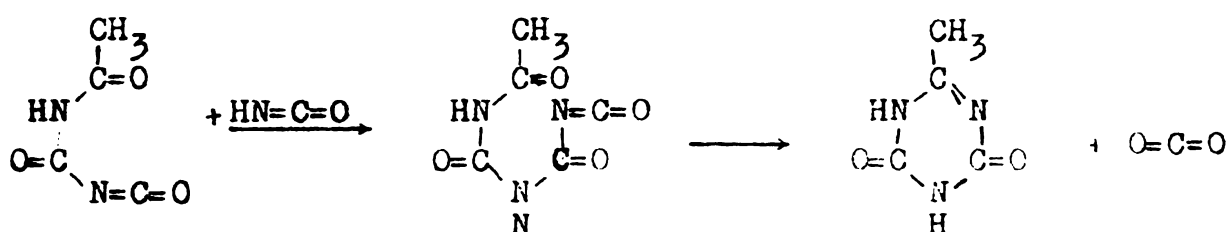


Menționăm că printr-o experiență efectuată de noi cu III (încălzire în prezență de anhidridă acetică la fierbere), ne-am convins că aceste degradări au loc conform așteptărilor, într-o măsură sesizabilă.

Pentru toate produsele previzibile este de așteptat ca și

cele ce părăsesc sistemul ca gaze sau vapori, să fie foarte semnificative pentru mersul procesului de degradare și acetoliză. În afară de CO₂, aceste produse sînt acetonitrilul (VI) și acidul cianic (IV₁). Într-adevăr, cu toate că acidul cianic trebuie să fie considerat - spre deosebire de acetonitril - ca un intermediar fugitiv, nu poate fi exclusă "a priori" nici ieșirea lui din soluție într-o măsură oarecare. În acest caz se înțelege că devine posibilă captarea și recunoașterea lui în afara sistemului, de ex. sub forma produselor hidrolizei sale, CO₂ și NH₃.

În sfîrșit, ținînd cont de faptul că, prin încălzirea cu CH₃COCl în tub închis la 135..140°, acetil-biuretul - în fapt 1,5-diacetil-biuretul - dă naștere în bună măsură la clorhidrat de 4,6-dihidroxi-2-metil-1,3,5-triazină (randament în produs pur cca 50%)²³³, nu trebuie ignorată nici posibilitatea ca această triazină să rezulte, cel puțin în mică măsură și în condițiile fierberii cu anhidridă acetică, pe calea unui proces de polimerizare mixtă, urmată de ciclizare, printr-o reacție de patru centre, conform schemei:



Pentru verificarea ipotezelor formulate mai sus, noi am căutat să urmărim calitativ apariția respectiv dispariția în sistem a diverselor produse previzibile și, în măsura posibilităților, să le cuprindem chiar cantitativ, astfel încît să cunoaștem variația în timp a randamentelor respective.

În acest scop amestecul de biuret și anhidridă acetică a fost supus fierberii la reflux, trecîndu-se prin aparatură un curent moderat de aer liberat de CO₂ și uscat, pentru a antrena produsele gazoase.

mai întâi prin acid sulfuric diluat și succesiv printr-o soluție titrată de hidroxid alcalin normal.

Experiențele au fost făcute în două serii, corespunzătoare la două valori ale raportului molar Biur/ Ac_2O și anume 1/4 și 1/8.

Experiențele au fost făcute în două serii, corespunzătoare la două valori ale raportului molar Biur/ Ac_2O și anume 1/4 și 1/8.

Spre a ne da seama totodată și de variația în timp a temperaturii mediului de reacție, în sistem a fost introdus un termometru. S-a constatat astfel că temperatura efectivă de fierbere este de la început considerabil mai joasă decât a anhidridei acetice pure: 127° la raportul molar Biur/ $\text{Ac}_2\text{O} = 1/4$ respectiv 133° la cel de 1/8, față de $139,5^\circ$. Cercetarea compoziției sistemului a dovedit încă o dată că acest fapt se datorește apariției rapide a acidului acetic format prin procesul inițial de acetilare a biuretilor.

Degajarea de gaze este observabilă încă înainte de intrarea în fierbere a soluției chiar pe la $112..113^\circ$ și se accentuează cu creșterea temperaturii până la 127° , respectiv 133° . Această temperatură se menține constantă un timp, după care se observă o scădere progresivă slabă, ajungând după trei ore la 123° , resp. 120° .

S-a cercetat variația în timp a cantității globale de CO_2 - degajat ca atare și ca acid cianic - precum și a celei globale de compuși azotați volatili - acid cianic și acetonitril - determinați împreună sub formă de NH_3 .

Intrucât sistemul emite o parte a acidului cianic format, acesta trebuie să se soldeze cu apariția aceluiaș număr de molecule de NH_3 și CO_2 , ca produse ale hidrolizei sale. De aceea am procedat cum se va arăta mai jos astfel încât să putem separa amoniacul rezultat din acid cianic de cel rezultat din acetonitril.

Figura 3.6.3. redă variația în timp a randamentului în CO_2

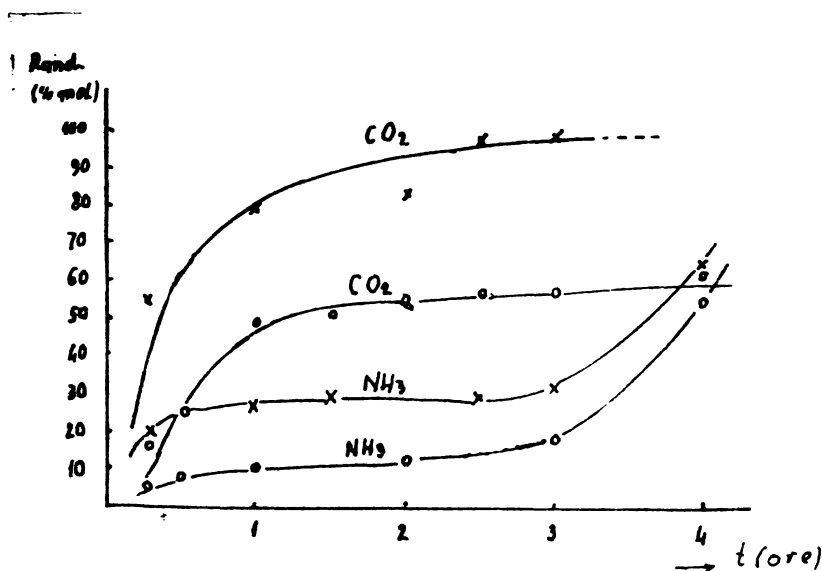


Fig.3.6.3.- Variația cu timpul a randamentelor în produse gazoase și volatile determinate ca

NH₃ și CO₂:-
 -x-x-x- Raport molar Biur/Ac₂O = 1/4
 -o-o-o- " " " " = 1/8

global și în NH₃ global. Precum se vede curbele au pentru ambele produse aceeași alură. Remarcabilă este în primul rând, mai ales în curbele pentru CO₂ dar în măsură ceva mai redusă și în cele pentru NH₃, viteza mare de producere a celor două substanțe în stadiul inițial, exprimată prin pantele foarte abrupte ale curbelor în acest stadiu.

Precum s-a văzut, CO₂ trebuie să rezulte mai ales ca produs de acetoliză a compușilor izocianici care sînt produse primare - în parte și succesive - de termoliză și care trec astfel în anhidridele mixte acetocarbanice IV₂ și IX₂ și aceto-alofanice VIII₂ și XI₂. Diagrama arată că toate aceste reacții au loc repede și se termină în stadiul inițial al procesului, încît viteza cu care rezultă CO₂ rămîne apoi foarte mică. Aceasta poate fi atribuită descompunerii lente, ulterioare a mono- și diacetil-ureei, discutate mai sus.

Si în cazul amoniacului panta mare în stadiul inițial trebuie pusă fără îndoială pe seama degajării rapide a unei părți a aci-

dului cianic, degajare care încetează apoi practic complet. Foarte remarcabilă este aici alura ascendentă pe care o asumă din nou curbele respective după cca 1,5 ore. Se vede că în acest stadiu survine o nouă degajare cu viteză destul de mare și crescîndă. Acest aspect poate fi înțeles punîndu-l pe seama apariției și eliminării acetonitrilului care necesită un timp mai îndelungat spre a se forma din acetamidă.

Pentru a separa amoniacul rezultat din $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ de cel corespunzător acetonitrilului, s-a recurs la o metodă cromatografică, trecînd soluția absorbantă sulfurică peste un cationit de tip Wofatit F, care reține ioni NH_4^+ și lasă să treacă acetonitrilul cu efluentul. Semnalăm că în acest mod am obținut totodată o verificare prețioasă a interpretării date mai sus părții inițiale a curbei amoniacului. Intr-adevăr, efectuînd determinările după 4 ore de fierbere într-o operație cu raportul molar 1/4 s-a găsit că din cele 56% molare amoniac global (raportat la biuretl inițial), 47,1% provin din acetonitril iar restul de 8,9% din acidul cianic, în deplină concordanță cu plafonul intermediar al curbei.

Pe de altă parte s-a analizat calitativ fracțiunea insolubilă și reziduul solid al distilării fazei lichide, în diverse stadii ale procesului. Cu excepția monoacetyl-biuretului (I) s-au putut izola și identifica, așa cum se precizează în partea experimentală, toate produsele prevăzute, în număr de nouă. Prezența lor în diferitele probe reiese din tabelul 3.6.4. Subliniez cîteva aspecte ce reies din acest tabel:

a/. Biuretul și 1,5-diacetyl-biuretul pot fi sesizate numai în stadiul inițial al transformărilor. Fiînd greu solubil în anhidrida acetică, primul stăruie ceva mai mult în fracțiunea nedizolvată; Partea trecută în soluție suferă rapid acetylare și succesiv degradar

Tabelul 3.6.4.-

Produse identificate în diverse stadii ale procesului
complex de degradare a biuretului prin acțiunea
anhidridei acetice fierbinți.-

Produsul	Timp min.	Raport molar biuret/anhidridă acetică													
		1/4								1/8					
		20	30	60	90	120	150	180	240	60	90	120	150	180	
Biuret ^{2/}		+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,5-Diacetil-biuret ^{1/}		+	?	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Acid cianuric ^{2/}		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Acetil-uree ^{2/1/}		-	?	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Diacetil-uree ^{1/}		-	?	+	+	+	+	+	+	?	+	+	+	+	
Acetamidă ^{2/1/}		-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	
Diacetamidă ^{1/2/}		-	-	-	-	-	-	?	+	-	-	-	-	?	
Acetonitril ^{3/}		-	-	-	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	
Dihidroxi-metil- -triazină ^{1/2/}		-	-	+	+	+	+	+	+						

- 1/ In reziduu distilării fazei lichide
2/ In fracțiunea rămasă nedizolvată
3/ In afara sistemului.

b/. Acidul cianuric s-a găsit în toate probele, chiar de la început. El a fost și dozat; în armonie cu faptul că tot acidul cianuric ia naștere în stadiul inițial, cantitatea de acid cianuric n-a mai variat nici ea în stadiile ulterioare, rămânând în jur de 3-6% mol.

c/. Acetamida - mai greu de sesizat - n-a putut fi găsită decât după 1,5 ore atât la raportul 1/4 cât și la cel de 1/8. Acest fapt este ușor explicabil, căci acetamida constituie un intermediar ce tinde să dispară, transformându-se în acetonitril care părăsește sistemul, antrenat prin curentul de aer.

d/. Acetonitrilul a început să fie sesizat și el tot numai după 1,5 ore.

e/. Diacetamida, produs în adevăr final, a putut fi sesizată numai în stadii târzii (după 3,5 - 4 ore).

f/ Se mai remarcă și apariția în urme a dihidroxi-metil-tria-

zinei 3. pe care am putut-o găsi în probele prelevate după peste o cră.

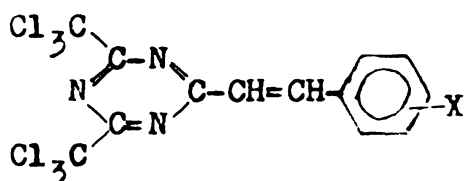
Conchizînd putem constata precum se vede că prevederile teoretice privind căile pe care evoluează sistemul format din biuret și anhidridă acetică în exces, la fierbere, și-au găsit confirmare deplină pe baza tuturor faptelor experimentale stabilite prin studiul de față. Totodată s-au precizat și unele aspecte ale desfășurării procesului în timp și anume îndeosebi viteza mare a reacțiilor termolitice și acetolitice în stadiul inițial al procesului pe contul compușilor acetil-biuretici și probabil, chiar exclusiv, pe contul derivatului 1,5-diacetilic, după care urmează o termoliză și o acetoliză lentă a compușilor acetil-ureici, precum și trecerea în acetonitril a acetamidei produse inițial.

3.6.2.- Contribuții de ordin preparativ la obținerea unor triclorometil- și monoclorometil-1,3,5-triazine.

3.6.2.1.- Obținerea 2,4,6-tris(triclorometil)- și a 2-metil-4,6-bis-(triclorometil)-1,3,5-triazinei.

Compușii triclorometil-1,3,5-triazinici, care se obțin de obicei din tricloroacetonitril, prezintă proprietăți pesticide (ierbicide^{219a,b, 214}, fungicide^{219a,235,236,237}, inhibitori de nitrificare în sol^{236,238,235}, insecticide²³⁹, bactericide²⁴⁰). Chiar și tricloroacetonitrilul ca atare a fost folosit ca insecticid (fumigant) sub numele de "TRITOX" încă în urmă cu patru decenii²⁴¹, iar în ultimul timp se preconizează utilizarea lui, în amestec cu alte substanțe active, în combaterea gândacului de Colorado²⁴².

Metil-bis-triclorometil-1,3,5-triazina (10.), pe lângă proprietățile sale pesticide (ierbicide și de inhibitor de nitrificare în sol) și-a găsit o aplicație importantă în domeniul fotografiei: prin condensare cu aldehide aromatice dă naștere unor 2-vinil-4,6-bis-tri-



clormetil-1,3,5-triazine cromofor substituite, ce au proprietatea ca la iradiere să genereze radicali liberi, având sensibilitate spectrală mare în domeniul

vizibil (330 + 700 nm), proprietate ce le face utilizabile ca inițiatori și fotosensibilizatori la fabricarea plăcilor de multiplicare, a elementelor fotografice, a plăcilor de imprimat în relief, etc.²⁴³.

Pe lângă aceste domenii de utilizare, dat fiind conținutul lor ridicat în clor (tris-triclorometil-s-triazina conține 75,5% clor) noi am testat încă un domeniu important de utilizare și anume cel al ignifugării unor produse macromoleculare inflamabile, cu lămpi utilizări, cum sînt spumele poliuretanică^{x/}. Rezultatele obținute sînt

^{x/} Se știe că ignifugarea spumelor poliuretanică se poate realiza prin mai multe procedee ca: introducerea de halogeni (Cl, Br), etc. în

încurajatoare, unii dintre acești compuși prezentînd proprietăți superioare în acest domeniu. Intru cît problema este în curs de brevetare²⁵⁸, rezultatele cercetărilor n-au mai fost cuprinse în prezenta lucrare.

De asemenea și pentru obținerea 2,4,6-trihaloalchil-1,3,5-triazinelor printr-un procedeu original a fost înaintată o cerere brevet²⁵⁹, nici obținerea triazinelor din titlu după acest procedeu original n-a mai fost cuprinsă în prezenta lucrare.

Primele observații asupra clorurării acetonitrilului în fază lichidă și asupra obținerii 2,4-bis-triclorometil-6-metil-1,3,5-triazinei 10. direct în urma procesului de clorurare le-am comunicat în anul 1971²⁶⁰, dar aceste rezultate au rămas nepublicate pînă în prezent.

În cele ce urmează voi prezenta unele observații asupra obținerii tricloroacetonitrilului - materia primă cea mai importantă pentru obținerea triclorometil-s-triazinelor - din acid tricloroacetic și prin clorurarea acetonitrilului în faza lichidă.

3.6.2.1.a.- Observații privind sinteza tricloroacetonitrilului din acid tricloroacetic.-

Pornind de la ester tricloroacetic prin tricloroacetamidă conform literaturii^{261, 262, 263}, dacă primele două etape - esterificarea și

structura macromoleculilor (de ex. prin halogenarea poliolilor sau polieterilor²⁴⁴), fie ca adausuri (de ex. Cl₂C-CCl₃, 2-Cl-tetrabrombutan, tribromfenol, cloral, etc.²⁴⁵). Proprietățile ignifuge apar la un conținut de clor de cca.12%. Mecanismul de acțiune presupus este formare, în urma descompunerii produșilor clorurați, a unui strat de HCl sau HBr²⁴⁶

-Introducerea unor compuși cu fosfor: fosfați²⁴⁷, fosfiți²⁴⁸, fosfin-oxizi²⁴⁹, pirofosfați²⁵⁰, halogenuri de fosfor²⁵¹. Efectul maxim apare la un conținut de 1,5 % P²⁴⁶, depinzînd pu în de natura compusului adăugat. Mecanismul probabil al acțiunii acestor compuși ar consta în formarea unui strat protector de acid polimetafosforic. Există un efect cumulativ la ignifuganții care conțin atît halogen cît și fosfor²⁵².

-Introducerea unor alte adausuri cu proprietăți ignifugante: compuși organici ai B²⁵³, compuși organici ai Si²⁵⁴, compuși organici ai Sb²⁵⁵, sulfuri sau carbonați ai metalelor alcalino-terose²⁵⁶, etc.

amidarea - decurg (după cum am observat în urma efectuării mai multor sinteze), fără dificultăți, cu randamente foarte bune (peste 86%), în schimb deshidratarea tricloracetamidei la tricloracetonitril este mult mai dificilă. Noi am efectuat mai multe sinteze, folosind pentru deshidratarea tricloracetamidei anhidrida fosforică ²⁶³, ca atare și în prezența unui diluant - ulei de parafină, anhidrida acetică ²⁶⁴, pentaclorura de fosfor ²⁵⁵ și oxiclorigura de fosfor ²⁶⁶. Condițiile folosite și rezultatele obținute sînt sumarizate în tabelul următor, iar descrierea exactă a modului de lucru este redată în partea experimentală.

Tabelul 3.6.2.1.1.-

Sinteză tricloracetonitrilului prin deshidratarea tricloracetamidei.

roba nr.	Agent deshidratant	Triclor-acetamidă		Agent deshr.		Raport molar $\frac{PCAA}{Ag.d.}$	Timp ore	Temp. °C	Rend. %	
		g.	moli	g.	moli					
1.	P ₄ O ₁₀	82	0,5	71	0,25	2	4	100	50	68,5
2.	"	82	0,5	142	0,5	1	4	100	55	75,4
3.	"	41	0,25	142	0,5	0,5	4	120	22	61,2
4.	P ₄ O ₁₀ /ul.par.	16,2	0,1	14,2	0,05	2	4	120	0	62,4
5.	CH ₃ CO ₂ O	18	0,06	27	0,26	4,3	3	130	-	8,4
6.	POCl ₃	32,4	0,2	15,3	0,1	2	4	170	24	83,2
7.	"	108	0,6	47,6	0,3	2	4	"	57	53,3
8.	"	73	0,45	41,9	0,27	1,7	7	"	36	55,4
9.	"	73	0,45	43,6	0,32	1,4	6	"	31	47,7
10.	"	76	0,49	53,8	0,35	1,34	9	"	64	94,6
11.	"	80	0,49	63,6	0,41	1,18	9	"	70	98,3
12.	"	70	0,43	52,3	0,36	1,19	9	"	60,4	96,9

În cazul folosirii P₄O₁₀, deși se obține un produs pur și cu un randament acceptabil (peste 75%), totuși, procedeul prezintă unele neajunsuri cum ar fi:

- O parte din tricloracetamidă sublimă, odată cu distilarea tricloracetonitrilului. Pentru a remedia acest neajuns, este necesară distilarea sub o ușoară suprapresiune (cca 80 mm Hg), precum și redistilarea produsului.

- În urma distilării rezultă un reziduu voluminos de acizi polifosforici, care se aglomerează în prezența umidității. Îndepărtarea acestui reziduu din aparatură este dificilă, neputându-se îndepărta decât prin dizolvare în alcalii. De regulă baloanele de sticlă se sparg în cursul acestei operații, fiind nevoie de folosirea baloanelor de cupru. Procedeu mai prezintă dezavantajul unui consum mare de P_2O_5 care nu mai poate fi recuperat economic.

S-a încercat folosirea unui diluant, anume a uleiului de parafină, dar rezultatele au fost nesatisfăcătoare (sinteza nr.4).

Dehidratarea prin fierbere cu oxiclorigură de fosfor pare să fie de preferat. După cum rezultă din tabelul de mai sus, s-au obținut randamente aproape cantitative prin fierbere la reflux ($106 + 108^\circ$), timp de 9 ore, la un raport molar $PCAA/POCl_3$ în jur de 1,2. Deisgur și acest procedeu pune problema recuperării unor produse secundare: a HCl rezultat din reacție, precum și a reziduiilor de acid fosforic.

3.6.2.1.b.- Observații privind sinteza tricloracetonitrilului prin clorurarea acetonitrilului.²⁶⁰

Se știe că nitrilii acizilor alifatici, spre deosebire de alți derivați funcționali ai acizilor, se clorurează greu.

Încă în 1876 Bakurts²⁶⁷ a observat că acetonitrilul se clorurează greu: clorurarea deplină a efectuat-o în 5 zile, în prezența iodului, obținând numai produsul triclorurat.

Chiar și la clorurarea prin iluminare intensă, la $50 + 70^\circ$, procesul este foarte lent și se obține deasemenea produsul triclor-

rurat²⁶⁸.

Studiind fotoclorurarea nitrililor alifatici, Kosugi et al.²⁶⁹ a stabilit reactivitățile relative ale legăturilor C-H față de reactivitatea legăturii C-H a 2,2-diclorpropanului prin clorurare competitivă în CCl_4 . Pentru acetonitril aceasta este de numai 0,02, în timp ce în propionitril este de 0,98 pentru poziția alfa și 1,4 pentru poziția beta. Orientarea fotoclorurării nitrililor alifatici precum și a altor derivați funcționali ai acizilor carboxilici a fost studiată de Bruylants²⁷⁰ care a constatat o puternică dezactivare a poziției alfa, acetonitrilul remarcându-se printr-o reactivitate relativă a legăturii C-H excepțional de mică.

Mărirea substanțială a vitezei de clorurare a fost realizată prin tratarea în prealabil a acetonitrilului cu HCl (10 + 20 % mol), la temperaturi între 35-40°C; în aceste condiții Stepanov și Sirokova²²¹ au obținut o conversie de peste 30% în timp de 10-12 ore. În literatură²⁷¹ se indică și temperaturii mai înalte (50-80°C) și un conținut mai mare de HCl (20 - 50 % mol). Întrucât HCl catalizează și reacțiile de cotrimerizare ale CH_3CN cu CCl_2CN ^{99,100}, nu se poate împinge prea departe procesul de clorurare, când se urmărește obținerea tricloracetoneitrilului.

Unele procedee²⁷² recomandă saturarea cu HCl la temperaturi mai scăzute (30-40°C), clorurarea sub iluminare UV, creșterea treptată a temperaturii până la 65°C și conducerea clorurării până la un grad de transformare în tricloracetoneitril de 80%.

În literatură²⁷³ se mai recomandă și folosirea unor catalizatori de tipul acizilor Lewis cum ar fi: HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{COH})_2$, HgSO_4 , H_2O , $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$, AlCl_3 , etc., când s-ar obține, în timp de 6 ore, o conversie de până la 38% față de acetonitril, fără a se obține cantități însemnate de produse polimerice.

Pe lângă toate aceste procedee, care au loc în faza lichidă-

dă, su fost propuse și procedee de clorurare a acetonitrilului în fază gazoasă ²⁷⁴, pe catalizatori metalici (de ex. Ag pe piatră ponce la 400-450°C).

Noi am studiat clorurarea acetonitrilului în fază lichidă sub acțiunea catalitică a HCl și sub iluminare UV, la diverse temperaturi. De asemenea am efectuat unele clorurări de acetonitril și în prezența unor acizi Lewis, precum și în fază gazoasă, în prezența argintului depus pe piatră ponce.

Prima serie de încercări am făcut-o în fază lichidă, sub acțiunea HCl la diferite temperaturi, urmărind în timp compoziția amestecului prin măsurarea areometrică a greutății specifice.

În tabelul 3.6.2.1.2. este cuprinsă variația în timp a densității (respectiv a compoziției) unei probe, la temperatura de 45°C.

Tabelul 3.6.2.1.2.-

Variația în timp a compoziției amestecului la clorurarea acetonitrilului în fază lichidă sub acțiunea HCl
 $t = 45^{\circ}\text{C}$; $\text{HCl}_{\text{ini}} = 12\% \text{ mol}$

t ore	d g/ml	% acetonitril	% trichloracetoni- tril
0	0,78	100	0
3	0,90	91,2	8,8
8	1,00	82,0	18,0
10	1,05	75,8	24,2
12	1,10	70	30
15	1,15	64,5	35,5
18	1,20	57	43

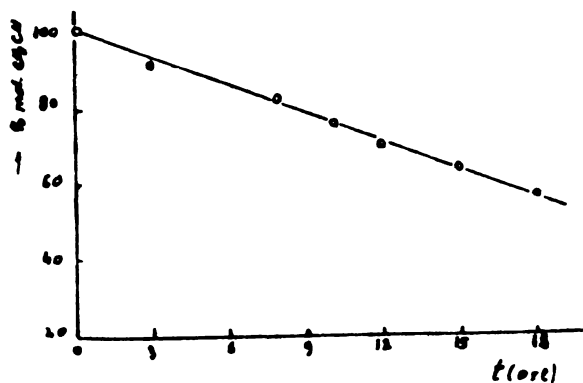


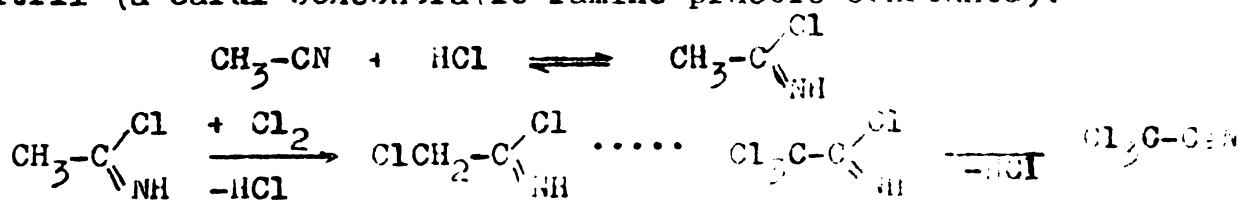
Fig. 3.6.2.1.3
 Variația în timp a conc. CH_3CN

Reprezentativă rafic variației în timp a concentrației acetonitrilului (resp. a trichloracetoni-trilului) se constată o variație liniară.

Această împreună cu ordinul de reacție este zero, din

reprezentarea grafică rezultă $k_0 = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

De obicei ordinul zero al unei reacții chimice indică desfășurarea heterogenă a procesului, când fenomenele fizice - difuzie, adsorbție, absorbtie - pot deveni hotărâtoare pentru viteza de desfășurare a procesului chimic. În cazul nostru, deși reacția se desfășoară omogen, în fază lichidă, ordinul zero se datorește probabil deosebita preponderenței unor fenomene de difuzie: trecerea clorului din faza gazoasă în cea lichidă și a HCl din cea lichidă în cea gazoasă. Lăto-rită acestui transport de masă concentrațiile lor în masa de reacție sînt practic constante în cursul procesului de clorurare. Independența vitezei de reacție față de concentrația acetonitrilului se poate explica prin aceea că acetonitrilul este totodată și mediul de reacție (concentrația sa fiind mult mai mare ca a celorlalte componente ai amestecului) iar procesul de clorurare are loc de fapt nu asupra acetonitrilului ca atare ci asupra produsului de adiție al HCl la acetonitril (a cărui concentrație rămîne practic constantă):



Faptul că în amestecul de reacție nu a putut fi pusă în evidență prezența mono- și dicloracetonitrilului, arată că etapa lentă determinantă de viteză a întregului proces, este introducerea primului atom de clor în grupa CH_3 .

În scopul stabilirii condițiilor optime de reacție în vederea obținerii tricloracetonitrilului prin clorurarea fotochimică a acetonitrilului în prezența HCl, s-a urmărit reacția în funcție de temperatură. S-au făcut clorurări repetate, la diferite temperaturi, timp de 10 ore, lucrînd cu aceeași cantitate inițială de HCl (aprox. 1 mol).

Rezultatele obținute sînt redată în tabelul 3.0.2.1.3.

Se vede că randamentul maxim în tricloracetonitril se obține în jurul temperaturii de 55°C . La temperaturi mai scăzute, sub 25° ,

Tabelul 3.6.2.1.3.-

Influența temperaturii asupra clorurării acetonitrilului
în fază lichidă în prezența acidului clorhidric.-

Proba nr.	Temp. °C	Creșt. spec. a amestecului după 10 ore	Triclor- acetonitril mol.	$k_p \cdot 10^4$ mol.l ⁻¹ .min ⁻¹
1.	20	0,85	4,5	0,44
2.	35	0,90	9	1,5
3.	45	1,05	24	4,2
4.	55	1,1	30	5,0
5.	65	0,92	11	1,8

Timp de reacție: 10 ore

Conc. inițială a HCl: 12,5 mol.

Lebit de clor: 6,5 l/oră /117 g acetonitril.

Se vede că randamentul maxim în tricloracetonitril se obține la 55°C. La temperaturi mai scăzute (sub 25°C), deși solubilitatea acidului clorhidric este de așteptat să crească, totuși viteza de reacție este mult prea mică. Soluția își păstrează culoarea galbenă datorită clorului dizolvat, pe care nu-l absoarbe decât puțin. La temperaturi mai înalte (peste 60°C), viteza de reacție scade din nou, întrucât se elimină acidul clorhidric prin disocierea complexului de adiție, respectiv a clorurii de imină.

Concentrația inițială în acid clorhidric este, desigur, de mare importanță pentru ca să se producă procesul de clorurare. La temperaturi sub 40°C, pentru fiecare mol de acetonitril se poate introduce câte 0,1 - 0,2 moli de HCl. Întrucât pentru temperaturi mai înalte scade solubilitatea HCl, saturarea s-a făcut la temperaturi mai scăzute, apoi, în timpul procesului de clorurare s-a ridicat treptat temperatura la cea dorită, întrucât în timpul clorurării se formează HCl pînă la saturatie. Oricum, pentru demararea procesului este necesar să se introducă în prealabil HCl gazeos lichid, înaintea începerii clorurării.

Acidul clorhidric este însă și un catalizator al procesului de cotrimerizare al tricloracetilnitrilului cu acetonitril. Cantitatea de metil-bis-tricloroetil-s-triazină (respectiv de precursorii ai acestora) se formează în cursul procesului de clorurare depinde de: concentrația în HCl (la temperaturi mai mici, când crește concentrația în HCl, cantitatea de polimeri este mai mare), de gradul de conversie (cu cât concentrația molară a reactivilor în tricloracetilnitril este mai mare, cu atât se formează o cantitate mai mare de polimeri), precum și de durata proceselor de clorurare și de prelucrare a produselor de reacție. Pentru a evita polimerizarea ulterioară clorurării, imediat după întreruperea procesului de clorurare amestecul de reacție este necesar să fie încălzit pînă la temperatura de fierbere, pentru eliminarea HCl. Dacă nu se elimină imediat HCl, s-a observat că în aprox. 100 de ore, chiar la temperatura camerei, întreaga cantitate de tricloracetilnitril se consumă prin reacții de polimerizare. Din acest motiv, când se efectuează clorurarea acetonitrilului în fază lichidă, este necesar ca procesul să nu fie prelungit prea mult timp și să se evite întreruperile atît timp cît durează clorurarea. Constatăm totuși pe care am observat-o că se atinge în cursul clorurării a fost de 1,17 (corespunzătoare unei conversii de 40%). De altfel, depunerile de produse solide pe tubul de admisie al clorului împiedică o clorurare cu mult mai avansată.

Faptul că în cursul procesului de clorurare a acetonitrilului în fază lichidă, în primul rînd se formează metil-bis-tricloroetil-s-triazina, constatat de noi prin 1969-70 și confirmat în 1971²⁶⁰ a fost confirmat și de Oshakabayashi în timpul sa lucrare, publicată tot în 1971²⁷⁵. El constată că prezenta metil-bis-tricloroetil-s-triazinei poate fi sesizată după cea 15 ore de clorurare (la 50°C), în timp ce produsele clorurării acestora apar după cea 30 ore, după

cum se poate vedea din următorul tabel, extras din

Tabelul 3.6.2.1.5.-
Triazine rezultate la clorurarea acetonitrilului
în fază lichidă, la 45 - 50°C.-

Timp de clorurare ore	Total nitrili trimerizați moli %	Selectivitatea s-triazinelor %			
		I	II	III	IV
15	0,6	100	-	-	-
18	2,0	100	-	-	-
21	17,3	94,8	3,4	1,8	-
24	31,5	85,7	5,7	6,7	1,9
29	46,4	72,9	7,7	8,4	11,0
33	57,3	62,8	8,5	9,9	18,8
38	61,1	58,8	7,8	10,4	23,0

- I: 2-Metil-4,6-bis-triclorometil-1,3,5-triazină
 II: 2-Clorometil-4,6-bis-triclorometil-1,3,5-triazină
 III: 2-Diclorometil-4,6-bis-triclorometil-1,3,5-triazină
 IV: 2,4,6-Tris-triclorometil-1,3,5-triazină

Triazinele II, III și IV iau naștere, desigur, prin clorurarea triazinei I, care se formează cel mai ușor prin cotrimerizarea acetonitrilului cu tricloracetoneitril, sub acțiunea catalitică a HCl, în timp ce cloracetoneitrili nu reacționează în aceste condiții.

În scopul scurtării timpului de clorurare, în literatură se indică folosirea, pe lângă HCl și a radiației UV, și a unor catalizatori de tipul acizilor Lewis, cum ar fi: $HgCl_2$, $HgOOCCH_3$, $HgSO_4$, HgO , $BF_3 \cdot C_2H_5_2O$, $AlCl_3$, AlF_3 , la temperaturi în jurul lui 70°C, când s-ar obține, în timp de 6 ore o conversie de pînă la 38% față de acetonitril, fără a se obține cantități însemnate de produse polimere.

Din păcate însă, noi n-am reușit să reproducem aceste rezultate lucrînd în prezența clorurii mercurice, conversia de 40% atîngîndu-se abia după 19 ore.

În afara catalizatorilor indicați mai sus, am încercat și $FeCl_3$ care însă s-a dovedit a fi mult prea energetic, catalizînd reacțiile de polimerizare, în special la concentrații mari peste 1. De ex.

într-un caz, lucrînd cu 5% mol. FeCl_3 anhidră, la distilarea produsului clorurat din masa de reacție, după terminarea clorurării, s-a amorsat o reacție foarte violentă ce nu a mai putut fi stăpînită, temperatura ridicîndu-se pînă peste 150° , degajîndu-se o mare cantitate de HCl, întreaga masă solidificîndu-se și închizîndu-se la culoare. Aceiași reacție violentă am observat-o și în cazul folosirii H_2SO_4 , cînd întreaga cantitate de trichloracetonitril s-a transformat în produse polimere, negăsindu-se nici urme de produse volatile.

Concluzii asupra clorurării acetonitrilului
în fază lichidă.

Pornind dela datele cunoscute în literatură, am efectuat clorurarea acetonitrilului în fază lichidă, în prezența HCl și a radiației UV, precum și a unor catalizatori acizi Lewis.

La clorurarea în prezența HCl și a luminii UV, am găsit o cinetică de ordinul zero pentru dispariția acetonitrilului, ceea ce arată că viteza de reacție este determinată de procese fizice, absorbția clorului și desorbția HCl rezultat.

Variația vitezei de reacție cu temperatura este complexă, fiind afectată mult de variația solubilității HCl și a Cl_2 cu temperatura. S-a găsit astfel că temperatura optimă este de 55°C .

La folosirea catalizatorilor de tip acizi Lewis, în scopul vitezei de clorurare, deci a scurtării timpului de reacție prin mărirea temperaturii și a evitării proceselor de polimerizare, nu am obținut rezultatele scontate. Reacțiile de polimerizare sînt catalizate nu numai de HCl, ci și de acizii Lewis, chiar la temperaturi mai ridicate. În plus, prezența catalizatorilor mai energici de acest tip, produce reacții violente de rezinificare, cu eliminare de HCl, reacții ce nu pot fi stăpînite.

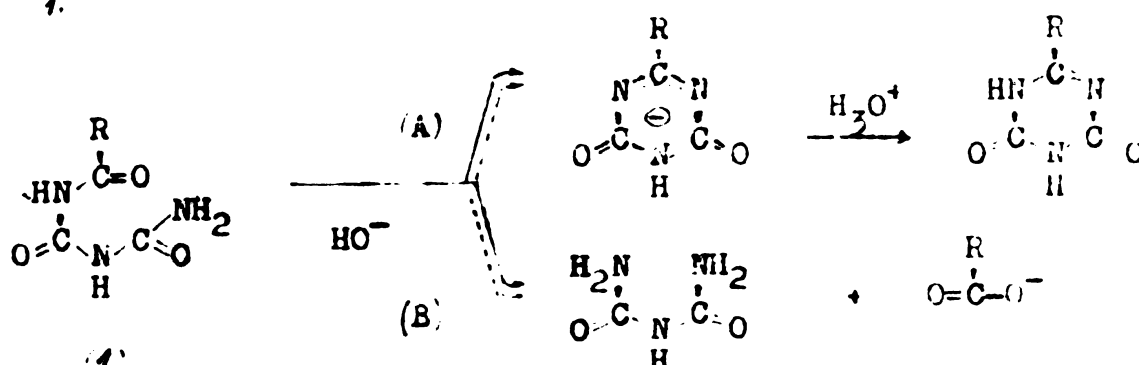
În afara cercetărilor prezentate aci, alte rezultate legate de aceeași temă au format obiectul a două cereri de brevet 258, 259

3.6.2.2.- Sinteza 1H,3H-2 (clorometil) -4,6-dioxo-1,3,5-
-triazinei ("cloracetoguanamidel") prin ciclizarea
1-cloracetil-biuretelui sub acțiunea alcaliilor apoși 184

Prin acțiunea alcaliilor apoși, concentrați asupra 1-(cloracetil)-biuretelui, la rece, se produc două reacții principale, concurente: ciclizarea la 1H,3H-2 (clorometil) -4,6-dioxo-1,3,5-triazină (53.) și hidroliza cu formarea biuretelui și a anionului cloracetic. S-au stabilit condițiile optime, raport molar KOH/CAB, temperatură și durata interacțiunii, pentru obținerea randamentului maxim în triazina corespunzătoare. Aceasta, nesemnalată pînă în prezent în literatură, este izolată și caracterizată sub forma sării sale monopotasice.

Lucrarea de față se înscrie în seria sintezelor de noi compuși 2R-1H,3H-s-triazin-4,6-dionici, prin ciclizarea derivaților acilbiuretici în cataliză bazică.

Condițiile optime de mediu pentru realizarea acestei ciclizări au fost pe deplin elucidate în linie generală. Astfel, sub acțiunea catalitică a ionilor HO⁻ (și anume prin tratare cu o soluție apoasă de hidroxid alcalin într-un exces convenabil), compușii acilbiuretici (1) suferă foarte repede, la temperatura ordinară, o ciclizare cu pierdere de apă, luînd naștere în genere 2-R-"formoguanamidele" adică 4,6-dioxo-2-R-tetrahidro-s-triazinele corespunzătoare 276 - 280



Acest proces de închidere a ciclului s-triazinic în prezența HO^- a fost descoperit de A. Ostrogovich²⁷⁶ în 1929, în cazul particular al benzil-biuretului, care se ciclizează cantitativ cu KOH 2% în mic exces peste 2 moli, la temperatura camerei, în decurs de cea 15'

În condiții similare l-acetil-biuretul trece în metil-dioxo-triazină, dar randamentul ciclizării este mult redus datorită faptului că o bună parte din acetil-biuret suferă concomitent hidroliză, cu eliberarea biuretului, conform schemei de mai sus.²⁷⁶

Dimpotrivă, fenil-acetil-biuretul s-a arătat a prezenta o mai bună aptitudine la ciclizare, lăsându-se transformat în dioxi-benzil-triazină cu un randament de 70-80%, în prezența unei soluții de KOH 10%

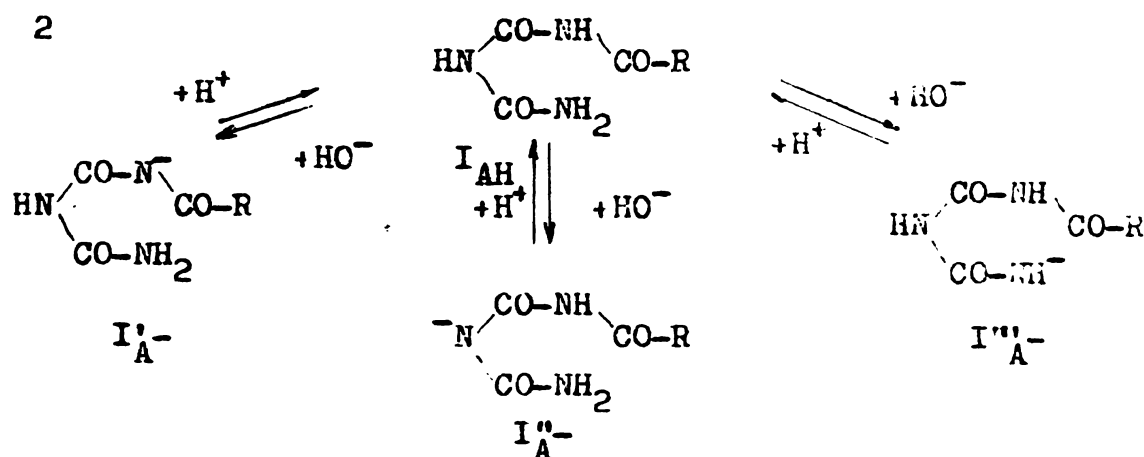
În 1938 G. Ostrogovich²⁸¹ a observat că randamentul procesului de ciclizare, sensibil afectat de concurența reacției de hidroliză, poate fi îmbunătățit prin mărirea adecvată a concentrației catalizatorului bazic. A reușit să obțină în acest mod "acetoguanamida" cu randament practic cantitativ, prin acțiunea KOH în concentrație de 30% asupra compuşilor acetil-biuretici, anihilând reacția concurentă de hidroliză.

Cu timpul s-a dobândit o perspectivă mai profundă asupra mecanismului celor două reacții, ceea ce a contribuit la elucidarea influenței factorului intrinsec - structură - (natura radicalului R) și a factorului extrinsec HO^- (concentrația molară a catalizatorului, asupra reacțiilor redată prin schema 1. Este vorba anume de condițiile în care reacția 1b poate concura sensibil și chiar precumpăni reacția 1a, respectiv de modul în care această concurență poate fi influențată în favoarea reacției 1a.

Trebuie subliniat de asemenea că momentele de importanță notabilă în ansamblul celor două reacții concurente pot fi rezumate în câteva puncte după cum urmează:

a/. În primă instanță agentul bazic determină instantaneu apa-

Prezența în soluție a unei concentrații importante de specii anionice monovalente (reciproc tautomere), pe seama moleculelor neutre ale compusului acil-biuretice(1). Reprezentându-le cu sarcina anionică localizată la nivelul atomului de N la care se produce protoliza, aceste specii anionice vor fi principial cele reprezentate prin schema 2 .



b/ Hidroliza basică (atacul nucleofil al anionului HO^-) este în mod evident o reacție a speciilor neutre I_{AH} , decurgînd după mecanismul general AE, bine cunoscut 282a,b,c, și anume la nivelul legăturilor R-CO-NH , ca și în cazul unei hidrolize acide 283a,b,c,d

c/ Dimpotrivă procesul ciclizării este o reacție a speciilor anionice I'_A , constînd într-un atac nucleofil intramolecular al atomului N din poziția 3, asupra grupei carbonil a restului acilic R-CO legat în poziția 1. Acest atac intramolecular mult favorizat steric are loc în oricare din speciile anionice tautomere, datorită delocalizării reale a sarcinii anionice care determină în orice caz o nucleofilie accentuată a acestui atom de N, chiar cînd molecula respectivă este protolizată la alt nivel.

În cazul compușilor monoacilici I, specia anionică I'''_A- nu poate fi prezentă în sistem decît într-o concentrație disparentă față de concentrațiile tautomere I'_A- și I''_A- .

d/ La paritate de condiții extrinsce (în special concentrații molare ale reactanților printre care baza joacă un rol pur catalitic

în reacția monomoleculară de ciclizare, fiind în schimb reactant nucleofil în reacția bimoleculară de hidroliză), raportul dintre vitezele celor două procese este determinat exclusiv de factorii intrinseci, structurali (efect electronic al restului R determinant pentru sensibilitatea sistemului la hidroliză și totodată pentru aciditatea compusului acil-biuretic, deci pentru poziția echilibrului protolitic inițial).

Reiese că acest raport între vitezele efective ale celor două procese poate fi modificat după voință în favoarea ciclizării, chiar în cazuri relativ defavorabile (sensibilitate mare la hidroliză și aciditate mică), mărinđ în mod corespunzător concentrația molară a bazei și deplasinđ astfel echilibrul protolitic inițial în favoarea speciilor anionice care sînt sediul reacțiilor de ciclizare.

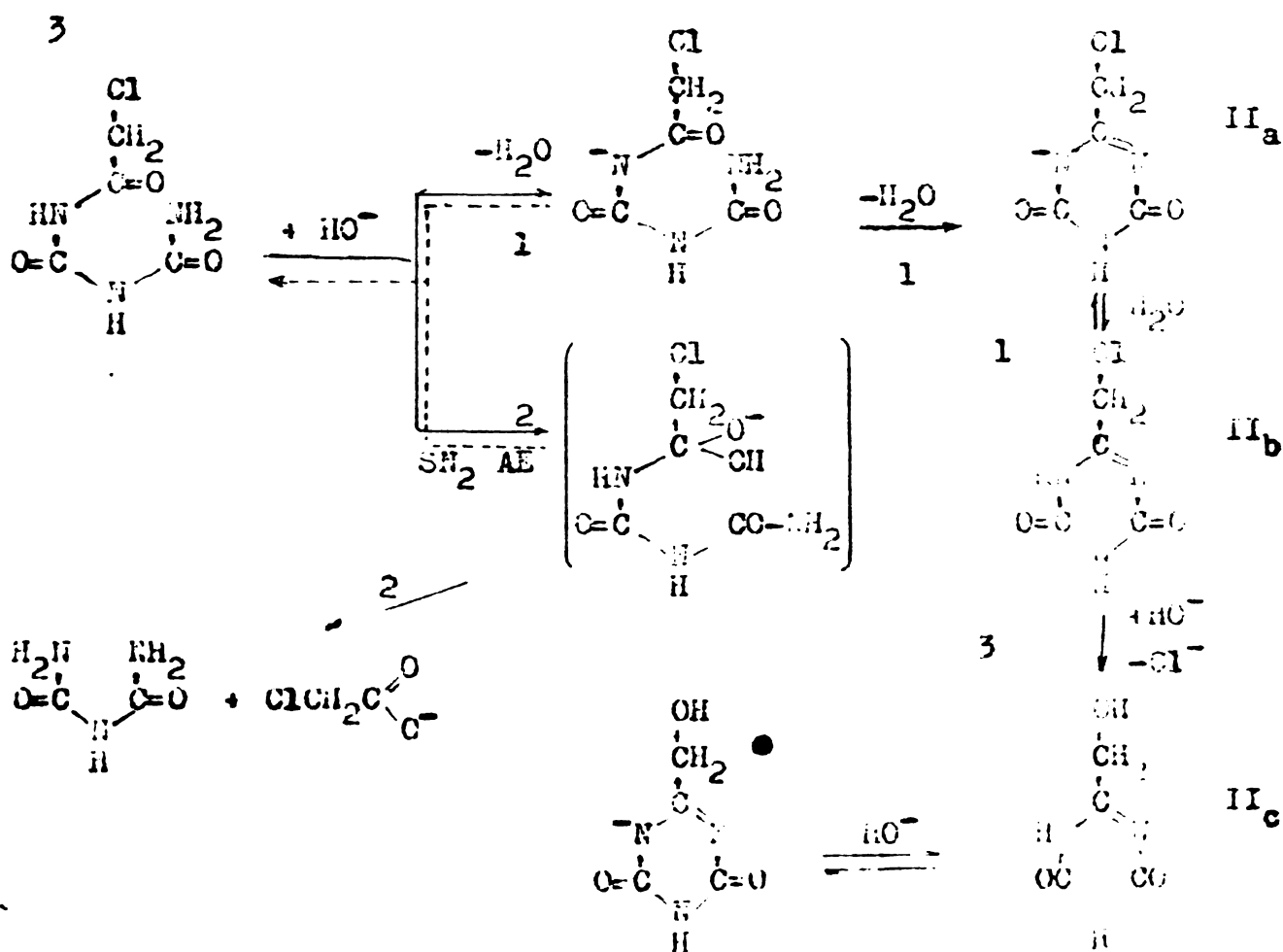
Rolul constituției compusului acil-biuretic ca factor intrinsec care, în condiții date, determină viteza procesului de ciclizare, în concurență cu cel de hidroliză, rămîne un obiectiv demn de cercetare. Din acest punct de vedere, cazul alfa-halogeno-acilbiureților se prezintă a priori ca unul deosebit de interesant.

De fapt, pe lîngă modul în care efectul -I al atomilor de halogen se repercutează efectiv asupra raportului dintre vitezele celor două procese universale de mai sus (principalul aspect evident că este de așteptat să le favorizeze pe amîndouă, primul prin creșterea acidității care va deplasa echilibrul protolitic în favoarea speciilor anionice, iar al doilea prin mărirea sensibilității la atacul nucleofil al ionilor HO^-), sînt de luat în considerare și anumite complicații suplimentare ce apar posibile în principiu. Este vorba în primul rînd despre intervenția eventuală a unor substituții nucleofile la nivelul atomilor de halogen sau al grupelor halogenoalchilice în ansamblu, capabile de a intra și ele sensibil în con-

curență cu cele două procese normale, fie în paralel, fie succesiv.

Pe de altă parte, în cazul particular al 1-halogeno-acilbiureților, însăși sinteza 2-halogeno-metil-triazin-dionelor corespunzătoare nu este realizabilă preparativ pe calea halogenării directe a acetoguanamidei, ceea ce face ca perspectiva obținerii unor asemenea derivați triazinici să fie leștă practic exclusiv de ciclizarea celor dinții.

În lumina considerațiilor generale expuse mai sus, se înțelege că încercările au fost axate de la bun început pe punerea în joc a unei concentrații foarte mari de HO^- (sol. 25-30% de hidroxid alcalin). Sînt de luat în considerare ca transformări paralele sau succesive cele reprezentate prin schemele 3.



Experiența a arătat că tratînd cloracetil-biurețul "CAB" cu o soluție de cca 25-27% KOH (în raportul molar KOH/CAB = 1,5), are

loc o reacție exotermă, temperatura ridicându-se pînă la 45-50°; CAB se dizolvă în termen de 1-2', pentru ca după încă 1' să cristalizeze produsul de reacție care prinde totul în masă. Examenul calitativ al produsului de reacție (separat prin filtrare după adăugare de ceva etanol pentru fluidizarea sistemului), a demonstrat că în aceste condiții are loc, conform așteptării, reacția de ciclizare 1 din schema 3. Substanța s-a dovedit a fi o sare de potasiu (identificată ulterior ca derivatul monopotasnic II_a), întrucît la arderea pe lama de Pt lasă un reziduu fix cu reacție alcalină care conține și Cl^- .

Următoarele teste analitice de eprubetă dovedesc prezența nucleului triazinic ca și cea a clorului legat organic în constituția acestei sări de potasiu:

- Prin oxidarea cu HNO_3 conc. la fierbere rezultă acid cianuric identificabil ca cianurat de melamină.

- În soluție clorhidrică substanța reduce $AuCl_3$ depunînd după un timp relativ scurt paiete de Au, ca și triazina corespunzătoare neclorurată (reacția A. Ostrogovich, pentru "acetoguanamida" ²⁸⁴

- După fierberea soluției apoase cu KOH și acidulare cu HNO_3 se obține un precipitat de $AgCl$, la tratare cu $AgNO_3$ (soluția apoasă acidulată nu reacționează cu $AgNO_3$ decît foarte încet).

- Cu reactivul Ehrlich (sol. alcoolică de p-dimetil-amino-benzaldehidă) și în prezență de H_2SO_4 dă reacție de culoare roșie, recunoscută în laboratorul nostru ca general caracteristică pentru compușii s-triazinici (ca și pentru alii compuși heteroarenici) cu metil- și metilen activ ^{285a,b}.

- La tratarea cu hipoclorit de sodiu în mediu alcalic se generează acid cianuric și $HCCl_3$ evidențiat cel mai bine prin reacție

Fujiwara ¹⁹¹

Referitor la efectuarea ciclizării în condițiile sus arătate este de menționat pe de altă parte că în soluția muncă alcoolică-apoasă

a produsului rezultat se recunoaște prezența biuretului și a ionilor Cl^- , ceea ce denotă că în condițiile respective au loc într-o oarecare măsură și reacțiile 2 și 3.

Pentru a stabili condițiile privind raportul molar KOH/CAB , temperatura de reacție și durata interacțiunii în care procesele 2 și 3 sînt limitate la un minim astfel încît să se obțină randamentul maximal posibil în triazina III grație procesului 1, s-a efectuat un studiu urmărind cantitativ evoluția sistemului în funcție de cei trei parametri menționați.

În acest scop, păstrîndu-se neschimbată concentrația soluției de KOH , s-a variat excesul acestui agent și implicit volumul total al soluției, operînd cu diverse raporturi molare KOH/CAB între limitele 1,4 + 2,7, iar pe de altă parte s-a variat și durata interacțiunii de la sub 1' timp strict necesar pentru filtrarea produsului pînă la 15', experiențele fiind efectuate de fiecare dată în două variante: una în care temperatura sistemului a fost lăsată să crească spontan, iar alta în care s-a aplicat răcirea cu gheață. Rezultatele au fost evaluate pe de o parte dozînd în soluția mării biuretul pentru a cunoaște ponderea reacției 2 în funcție de condiții, iar pe de alta, determinînd cantitatea de triazină II_b printr-o metodă originală elaborată "ad hoc" (halogenare exhaustivă la grupa $-\text{CH}_2\text{Cl}$ și scindare cloroformică cu soluție alcalică de NaOCl , urmată de dozarea acidului cianuric în mod²⁸⁷ul cunoscut)

În tabelele 3.6.2.2.1 și 3.6.2.2.2 sînt consemnate mai multe încercări care s-au făcut în diverse condiții (acestea fiind precizate pentru fiecare în parte) precum și rezultatele lor în ceea ce privește ponderea reacției de hidroliză a lui I, respectiv ponderea celei de ciclizare la triazina II_b și a celei consecutive de hidroliză la nivelul grupării ClCH_2- , care poate afecta la rîndul său foarte sensibil randamentul de obținere a acestui compus prin tran-

sformarea lui în triazina II_c.

Tabelul 3.6.2.2.1.-

Evoluția sistemului CAB/Aqua în funcție de condiții:

1. Evoluția sistemului pe calea hidrolizei

Proba nr.	CAB g	mol.10 ³	KOH 1/		Rap. molar KOH CAB	t ^{2/} temp.		Biuret g mol.10 ³		Biur. CAB mol.
			Sol.25% ml	mol.10 ³		min.	max. 80			
3	0,9296	5,16	1,2	7,2	1,4 ^{3/}	2	50	0,130	1,26	24,5
15	0,2569	1,5	0,35	2,1	1,6	3	44	0,030	0,29	19,4
16	0,1657	0,92	0,2	1,29	1,5 ^{3/}	6	47	0,015	0,14	15,9
2	0,8109	4,5	1,1	7,65	1,7	15	40	0,065	0,63	14,0
5	0,5565	3,1	1,2	8,35	2,7	0 ^{2/}	0+5	0,0203	0,254	8,45
6	0,8336	4,64	1,1	7,45	1,6	3	5+10	0,0350	0,34	7,53
7	1,0796	6,0	1,3	9,04	1,5 ^{3/}	5	"	0,0375	0,363	6,05
8	0,5403	3,04	1,1	7,65	2,5	15	"	0,0220	0,215	7,04

1. În condițiile încălzirii spontane

2. În condițiile anihilării efectului termic

1/ S-a lucrat pentru fiecare încercare cu soluție preparată "ad hoc". Variația concentrației este nesemnificativă.

2/ Durata este socotită din momentul adăugării soluției de KOH în CAB ca atare, până în momentul introducerii ionilor I²⁺ în vederea dozării biuretelui (v.p.experimentală).

3/ Prindere în masă.

După cum s-a remarcat, ansamblul acestor date este concludent, semnificația lor putând fi desprinsă cu toată claritatea dacă se ține seama de contextul celor cinci grupe de încercări cu rezultatele respective. În acest sens este de remarcat, în primul rând, rezultatul probei nr. 17 din Tabelul 3.6.2.2.2 care se impune atenției prin valoarea apropiată de extrema superioară, teoretică, a randamentului în triazina II_c, constituind punctul de plecare pentru justa înțelegere a semnificației tuturor celorlalte. De fapt el arată că în prezența unui exces de 1,5 + 2 moli de KOH peste proporția corespunzătoare raportului echimolar (ținând cont că fiecare mol de II_c rezultă din blocarea 1 mol HO⁻, acest exces determină mărimea rezervei de

Tabelul 3.6.2.2.2.-

Evoluția sistemului CAB/Aqua în funcție de condiții:

2. Evoluția sistemului pe calea ciclizării CAB.

Proba nr.	CAB g	CAB mol.10 ³	KOH Sol.26% ml	KOH mol.10 ³	Rap. molar KOH/CAB	Durata inter-act. 2/ min.	Temp. max. °C	Cianurat de molasină g	mol.1 ³	II _b CAB Sol
1 ^{1/}	0,925	5,15	1,1	7,65	1,49 ^{3/}	15	45+50	0,5399	2,10	40,5
2 ^{1/}	0,942	5,24	1,1	7,65	1,46 ^{3/}	"	"	0,5478	2,14	40,7
4	0,430	2,40	0,7	4,86	1,95	"	"	0,2560	1,0	41,9
1.17	0,1192	0,66	0,24	1,65	2,5	3	5+10	0,1545	0,60	91,1
10	0,4918	2,74	1,0	6,95	"	15	"	0,3724	1,45	53,4
18	0,2358	1,31	0,5	3,47	"	60	"	0,1900	0,74	56,8
2.11	0,5468	3,045	0,44	3,045	1,0	15	"	0,3531	1,39	45,3
12	0,3410	1,90	0,41	2,86	1,5 ^{3/}	"	"	0,2274	0,94	46,9
10	0,4918	2,74	1,0	6,95	2,5	"	"	0,3724	1,45	53,4
13	0,1694	0,94	0,68	4,70	5	"	"	0,1438	0,50	59,4
14	0,1723	0,96	1,37	9,595	10	"	"	0,1321	0,52	53,8

A. În condițiile încălzirii spontane.

3₁. În condițiile anihilării efectului exotermic; valoarea constantă a raportului molar KOH/CAB, constantă; durată crescândă a interacției.3₂. În condițiile anihilării efectului exotermic; durată constantă, relativ mare, a interacției; raport molar variază între limitele 1 + 10.1/ Agent reducător Na₂S₂O₃ sol.2,5%, înlocuit ulterior cu Na₂SO₃ pentru a nu avea precipitat de sulf.

2/ V.nota coresp. din Tab.3.6.2.2.1.

3/ Irindere în masă.

ioni HO⁻ necesari pînă la sfîrșitul transformării pentru ca să aibă loc reacții, asigurînd favorizarea procesului de ciclizare (în condițiile celei de hidroliză cu atît mai masiv, cu cît excesul în caustic este mai mare), la concentrația foarte ridicată de HO⁻ (unde în condiții termostatic în toate experiențele ([HO⁻]₀ = 7 mol.l⁻¹) și cu un ritm de ciclizare exotermicității, astfel încît reacția să aibă loc la temperaturi scăzute (5°C), transformarea decurge foarte rapid și practic întotdeauna în sensul ciclizării la triozina II_b, randamentul de peste 90% asigurîndu-se astfel preparativ dacă amestecul de reacție se prelucurează înaintea pentru

feri acest produs de hidroliza consecutivă la triazina II_c .

Tabelul 3.6.2.2.1 arată că în condiții esențialmente puțin diferite de acestea și chiar cu un exces mai mic de KOH (anume ~0,5 moli: probele nr.6 și 7), reacția paralelă de hidroliză a lui I la biuret rămâne limitată la o proporție de 6 + 8 % molare, gradul global de conversie (suma celor două transformări) atingând astfel 97 + 98 %.

În lumina acestor rezultate tabelul 3.6.2.2.1 arată că reducerea excesului la 0,4 + 0,7 moli, fără suprimarea efectului exotermic are drept efect micșorarea vitezei de cilizare în favoarea celei de hidroliză, astfel că după numai 2' aproximativ 24% molare I s-au și hidrolizat la biuret (proba nr.3), cu reducerea corespunzătoare a proporției transformate în II_b , precum dovedesc esențialmente și probele nr. 1,2,11 și 12. În astfel de condiții, mărirea timpului de interacțiune nu are alt efect decât de a favoriza hidroliza biuretelui rezultat în prima instanță (ceea ce este dovedit și prin faptul că se degajă NH_3 , decelabil prin miros; probele nr.16 și 2) și totodată hidroliza consecutivă a triazinei II_b la II_c care nu este determinabilă sub formă de acid cianuric.

Cel de al doilea efect, dovedit și prin apariția de ioni Cl^- în sistem, este evidențiat categoric ca singurul important prin datele tabelului 3.6.2.2.2., (probele nr.10 și 18, resp.10, 13 și 14). Dintr-o parte probele nr. 11 și 12 din ultimul tabel se însciră evident pe linia celor din tabelul 3.6.2.2.1 A.

Reiese clar că excesul optim de KOH (la înalta concentrație molară a reactanților, care constituie o condiție primordiară) este de 1,5 moli, valori superioare fiind inutile sau chiar dăunătoare.

În ansamblu condițiile operative optime sînt cele prezentate mai sus.

$III,3III$, -2-clorometil-4,6-dioxo-1,3,5-triazina (sarele pototasică

anhidra $C_4H_3O_2N_3ClK$ II_a) se lasă izolată imediat prin filtrare atunci când sistemul se prinde în masă, ceea ce are loc însă numai când excesul de KOH, pus în joc ca soluție concentrată, nu depășește 0,5 moli astfel încât și concentrația globală a sistemului este relativ mai mare). Dacă se adoptă însă condițiile optime stabilite mai sus, când transformarea lui I este canalizată practic, exclusiv pe linia ciclizării, soluția nu se mai prinde în masă prin cristalizarea sării potasice II_a, iar la un raport molar și deci la un volum al soluției încă puțin crescut, sarea însăși rămâne integral disolvată.

În ambele alternative este avantajos a izola această sare adăugând sistemului un exces de acid acetic glacial care dizolvă totul în primul caz și oricum nu deplasează triazina II_b din sarea sa, fiind un acid mai slab decât ea. Soluția acetică astfel obținută foarte săracă în apă, se picură în EtOH absolut la temperatura ordinară: sarea II_a este singura care se separă și anume chiar integral în stare cristalină, fiind practic insolubilă în mediul respectiv.

Sarea II_a este infuzibilă. La temperatură relativ ridicată se descompune radical, devenind succesiv galbenă, brună, spre a ajunge la negru datorită carbonizării, după care sfârșește prin a lăsa un reziduu fix incolor (cenușă cu reacție alcalină la turnesol și reacție pozitivă pentru Cl^-).

Titrarea alcalimetrică cu HCl n/20 în prezenta roșului de Congo a unui asemenea produs brut a indicat o puritate de 97 + 98 %.

Se poate recristaliza fără pierdere importantă din EtOH/HOH (dizolvare în puțină apă rece și precipitare cu EtOH fierbinte).

Produsul microcristalin astfel rezultat pare a fi un hidrat:

Pentru $C_4H_3O_2N_3ClK \cdot H_2O$: % apă calc. 15,3, găsit 14,0.

Analiza elementară a produsului anhidru: $C_4H_3O_2N_3ClK$

Calculat:	C 24,00 ;	% H 1,50 ;	N 21,00 ;	Cl 17,60
Găsit: 1/	23,10	1,73	22,04	17,37
2/	-	-	22,13	17,49

Determinarea crioscopică a masei moleculare în soluție apoasă a dat, cu bună concordanță între cele trei determinări, valoarea 98,82. Ținând cont de dublarea efectului osmotic din cauza naturii ionice a substanței, alcătuită din doi ioni, rezultatul concordă foarte bine cu valoarea teoretică $199,6/2 = 99,8$.

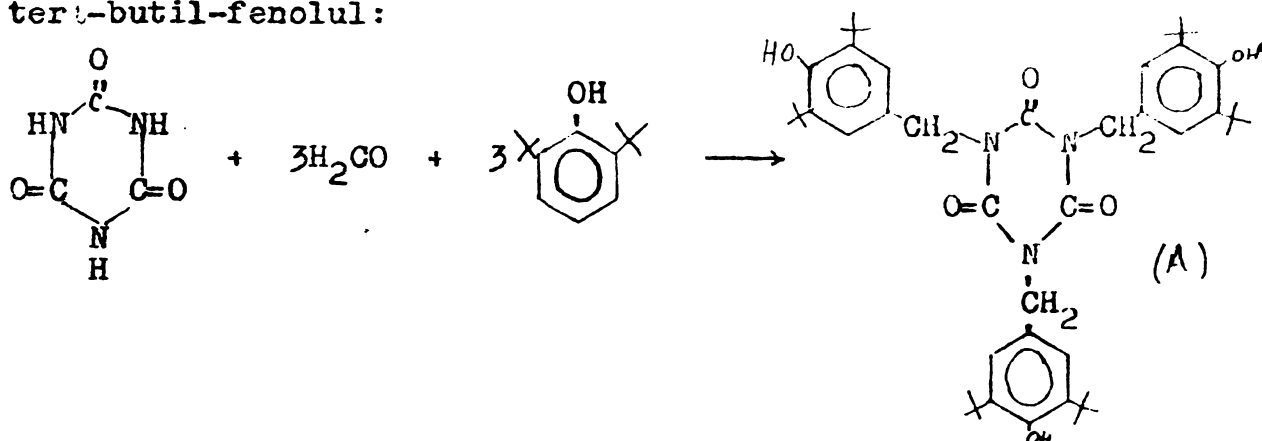
Concluziile sînt în esență următoarele:

a/. Randamentul de formare a sării de potasiu II_3 se poate ridica la 90% mol. mărind excesul de KOH pînă la cel corespunzător raportului molar KOH/CAB 2,5 + 2,7. În aceste condiții ponderea reacției 2 de clivaj hidrolitic cu formare de biuret poate fi limitată la 6 - 8 % molare, pe cînd în alte condiții s-a găsit a atinge 25%.

b/. Condiția necesară pentru obținerea acestui rezultat și în special pentru valorificarea lui preparativă este răciră cu gheață și limitarea la maximum a duratei interacțiunii care au loc concomitent drept ^{efect} și limitarea reacției succesive de hidroliză a clorului cu formarea hidroxi-metil-triazinei II_c .

**4.- PROCES TEHNOLOGIC DE LABORATOR PENTRU OBTINEREA
IZOCIANURATULUI DE TRIS 3,5-DI-TERT-BUTIL-4-HIDROXIBENZIL.-**

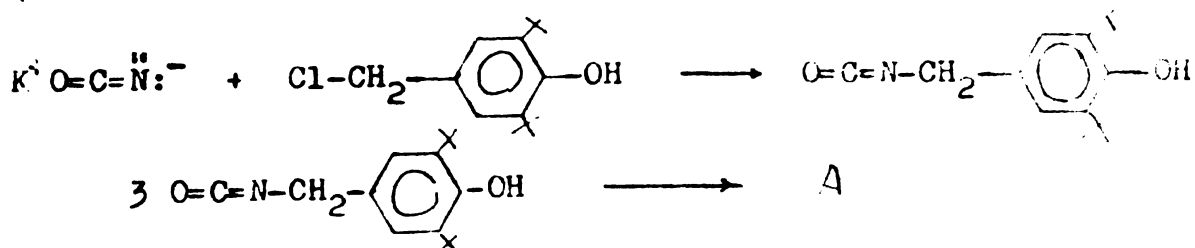
Dintre manifestările caracterului N-nucleofil al inelului s-triazinic, s-a luat în studiu o reacție Mannich modificată, și anume condensarea acidului cianuric cu formaldehida și cu 2,6-di-tert-butil-fenolul:



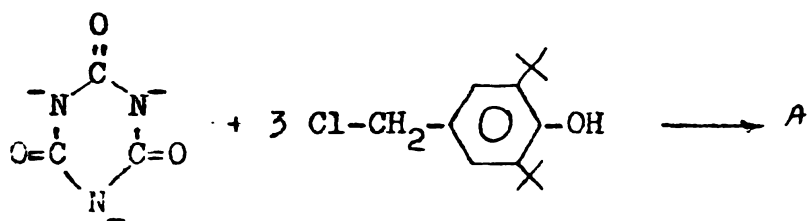
Abordarea acestei direcții de cercetare a fost dictată de necesitatea elaborării unui proces tehnologic de laborator pentru obținerea unui antioxidant cu calități superioare pentru poliolefine. Acesta a constituit obiectul a mai multe contracte de cercetare începînd din anul 1972, precum și a unei cereri de brevet ²⁸⁷. Procesul tehnologic elaborat a fost verificat la scară pilot în cursul anilor 1978-1979 și urmează a fi realizat la scară industrială pînă în 1985. Intru cît acest proces tehnologic a constituit obiectul unei cereri de brevet ²⁸⁷, în cele ce urmează nu sînt expuse contribuțiile originale cuprinse în cererea de brevet.

Adoptarea metodei de sinteză a acestei substanțe prin reacție Mannich modificată, s-a făcut în urma testării mai multor căi:

- Reacția dintre cianatul de potasiu și clorura de 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-benzil ^{288, 289}:



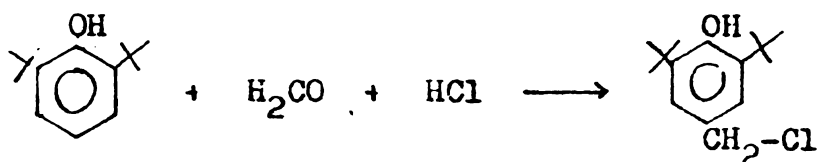
- Reacția dintre cianuratul trisodic sau tripotasic și clorura de 3,5-di-terț-butil-4-hidroxibenzil ²⁹⁰:



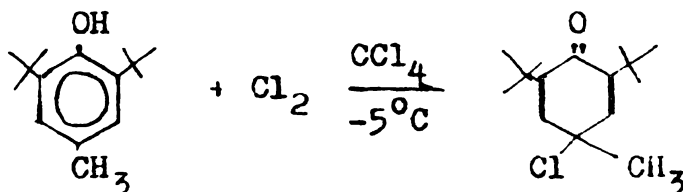
Precum și metoda adoptată ^{159, 287}

În primele două metode se folosește clorura de 3,5-di-t-Bu-4-hidroxibenzil. Aceasta se poate obține la rândul său fie prin:

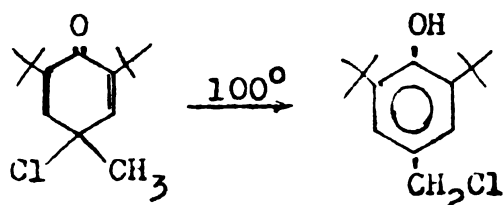
- Reacția de crometilare a 2,6-di-terț-butil-fenolului ²⁹¹:



- Clorurarea 2,6-di-terț-butil-p-crezolului ²⁹²



urmată de izomerizarea 1-clor-1-metil-3,5-di-t-Bu-ciclohexadien(2,5)-onei(4) ²⁹³



Clorura de 3,5-di-t-Bu-4-hidroxibenzil este dificil de obținut în stare pură: dacă se sintetizează pe calea izomerizării 1-clor-1-metil-3,5-di-t-Bu-ciclohexadien(2,5)onei(4), atunci, în cursul încălzirii are loc probabil și o eliminare de HCl, formându-se chinometani, care se polimerizează foarte ușor, iar HCl poate provoca la

rîndul său dezalchilări.

Dacă se sintetizează prin clorometilarea 2,6-di-t-Bu-fenolului, atunci urmele de HCl prezente pot provoca deasemenea dezalchilări în cursul distilării produsului. De altfel această distilare trebuie făcută la un vid destul de înaintat (sub 1 mm) pentru a nu provoca supraîncălziri în cursul distilării produsului, care să ducă la descompuneri. Pe lângă aceasta este de presupus că și în cursul reacției cu cianatul de potasiu, care are loc la 130° să aibe loc reacții de descompunere a clorurii de 3,5-di-t-Bu-4-hidroxi-benzil care duc la rășini ce impurifică produsul de reacție.

S-a mai încercat și reacția cianatului de potasiu cu 1-clor-1-metil-3,5-di-t-Bu-ciclohexadien(2,5)-onei (4), dar nu s-au obținut rezultatele scontate.

Căile de sinteză ce pronesc de la clorura de 3,5-di-t-Bu-4-hidroxi-benzil implică dificultăți mari în privința purificării acestui compus. Un alt inconvenient al metodei în care se folosește cianatul de potasiu și clorura de 3,5-di-t-Bu-4-hidroxi-benzil este necesitatea folosirii unui solvent de ex. D.M.F., perfect anhidru. Urmele de apă ar duce la apariția ca produs secundar a unor urei substituie, care ar micșora sensibil randamentul.

Toate aceste dezavantaje au făcut să ne oprim asupra metodei care pornește de la acid cianuric, formaldehidă și 2,6-di-t-Bu-fenol, metodă care prezintă față de celelalte o serie de avantaje:

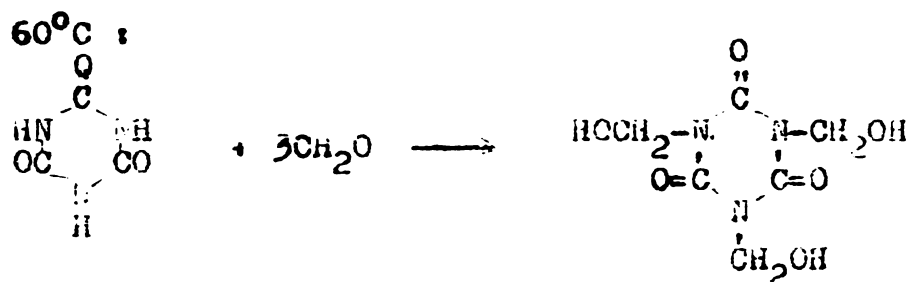
- pornește de la materii prime relativ simple, care se pot obține ușor în stare suficient de pură: acidul cianuric se obține ușor din uree și se purifică bine prin recristalizare din apă; 2,6-di-t-Bu-fenolul se obține relativ simplu prin alchilarea fenolului cu izobutenă și se purifică la un vid nu prea avansat (10-20 mm).

- mediul de reacție este foarte divers. În primele încercări s-a folosit amestecul D.M.F.-apă. În procedeul descris în brevet s-a

cu bune rezultate, un alt amestec de solvenți. În toate cazurile se folosesc cantități mici de solvenți, care se recuperează ușor în urma separării produșilor de reacție.

- se obțin produși mai puri și mai ușor de purificat. Eventuali: produși secundari ce se pot forma: izocianurații de mono- sau di-(3,5-di-t-Bu-4-hidroxi-benzil) au și ei acțiune antioxidantă pentru poli-etilenă.

Reacția dintre acidul cianuric, formaldehida și 2,6-di-t-Bu-fenolul are ca primă etapă metilolarea acidului cianuric, care are loc ușor, prin simplă încălzire cu soluție de formaldehidă 33% la 40-



Tris-hidroxi-metil-izocianuratul este solubil în apă și regenerează acidul cianuric prin tratare cu bisulfid de sodiu. Prin condensarea sa cu fenoli, de tipul 2-t-Bu-, 2-t-Bu-3-metil-, 2-t-Bu-6-me-, 2-t-Bu-4-me-fenolului, se pot obține izocianurații corespunzători. Noi am efectuat reacția de condensare cu 2,6-di-t-Bu-fenol, obținând izocianuratul de tris-(3,5-di-t-Bu-4-hidroxi-benzil).

Dar pentru obținerea acestui produs, a fost necesar în primul rând să se obțină materiile prime, acidul cianuric și 2,6-di-t-Bu-fenolul. Acidul cianuric a fost preparat după un procedeu pus la punct mai de mult în laboratorul nostru²³⁴, iar sinteza 2,6-di-t-Bu-fenolului am pus-o la punct în cadrul acestei lucrări.

Sinteza acidului cianuric, la care de altfel n-am avut nici o contribuție proprie, este descrisă în partea experimentală.

Pe lângă alchilarea fenolului cu izobutană și condensarea 2,6-di-t-Bu-fenolului cu formaldehidă și cu acid cianuric, am mai

elaborat și procesul tehnologic pentru valorificarea produselor secundare alchil-fenolice prin transformarea lor în para-terț-butil-fenol, prin procese de dezalchilare și transalchilare. Si acest proces tehnologic a fost verificat la scară pilot în cursul anului 1979, iar în prezent fiind în curs de brevetare, n-a mai fost cuprins în prezenta lucrare.²⁹⁷

Sinteza 2,6-di-terț-butil-fenolului .

Pentru sinteza 2,6-di-terț-butil-fenolului s-a adoptat procedeul alchilării fenolului cu izobutenă, în prezența fenoxidului de aluminiu. Menționez că în prezenta lucrare nu sînt cuprinse elementele originale care sînt în curs de brevetare.²⁸⁷

La alchilarea fenolului cu izobutenă, produșii de reacție sînt: eterul fenolic, 2-t-Bu-fenolul, 4-t-Bu-fenolul, 2,6-di-t-Bu-fenolul 2,4-di-t-Bu-fenolul și 2,4,6-tri-t-Bu-fenolul, în funcție de condițiile folosite.

Eterul fenolic se formează la temperaturi relativ scăzute / de ex. la 65-68° și presiune atmosferică se obține pînă la 12 fenil-t-Bu-eter. În jurul temperaturii de 80-100° produsele predominante sînt 2-t-Bu-fenolul și 2,6-di-t-Bu-fenolul, în funcție de cantitatea de izobutenă. La temperaturi mai ridicate apare produsul p-substituit. De ex. la 300-320° se obține p-t-Bu-fenol în proporție de cca 33% chiar dacă se lucrează la presiunea de aprox. 10 atm. La presiunea atmosferică, între 150-190° singurul produs ce se formează este p-t-Bu-fenolul. La aceeași temperatură, dar la presiune, apar cantități însemnate de 2,4-di-t-Bu-fenol (pînă la 15%).

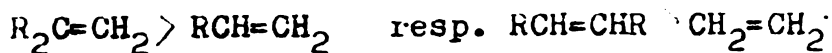
În condiții de reacție potrivite catalizatorul de fenoxid de aluminiu are o înaltă selectivitate pentru orto-alchilare. Randamentul maxim de 2-t-Bu-fenol se obține cînd se lucrează în autoclav la 80-100°, cu un mol de izobutenă la un mol fenol, iar 2,6-di-t-Bu-

fenolul se obține în aceleași condiții, când raportul dintre olefină și fenol este de 2:1. Cantitatea maximă de 2,4,6-tri-t-Bu-fenol se obține când se lucrează la 200°, sub presiune, cu exces de izobutenă.

În urma reacției fenolului cu alchene pot rezulta, în primă etapă eter alchil-fenolic, 2-alkil-fenol sau 4 alkil-fenol. Viteza de formare a eterului și a produsului o-alkilat este mai mare ca a produsului p-alkilat. Termodinamic cel mai stabil este produsul para-alkilat: eterul se dezalchilează prin încălzire la 100°, o-t-Bu-fenolul la 190°, pe când p-t-Bu-fenolul este stabil chiar la temperatura sa de fierbere, la presiune normală (236°). Deci reacția de ortoalkilare este controlată cinetic: temperatura va fi necesar să fie relativ scăzută în schimb concentrația în olefină mare, ceea ce se realizează prin folosirea presiunii.²⁹⁵

Fenoxidul de aluminiu se deosebește de alți catalizatori de tip Friedel-Crafts prin faptul că are o acțiune catalitică moderată ce permite acumularea produselor de alchilare în orto, nestabile termodinamic. Aceasta se explică prin tăria intermediară a acidului complex, între tăria alcoxizilor de aluminiu²⁹⁶ și cea a halogenurilor de aluminiu (în prezența halogenurilor de aluminiu alchilarea fenolului se face în para).

Reactivitatea diferitelor tipuri de olefine în reacția de ortoalkilare este tipică reacțiilor ionilor de carboniu:



În consecință temperatura optimă este corelată cu natura olefinei. Pe când la izobutenă ea este de 80-100°, la propenă este 220-230°, la n-butenă 190-200° și la 2-metil-2-butenă 120°. Termostabilizarea hidrochinonei se face pe la 220-240°. O^{rt}-alkilarea cu stiren și alfa-metil-stiren se poate face la presiune atmosferică, din cauza punctelor ridicate de fierbere.

În vederea punerii la punct a procesului tehnologic de la-

borator, am urmărit: influența temperaturii de reacție asupra randamentului în 2,6-di-t-Bu-fenol, influența cantității de catalizator și rolul solventului.

Pentru cercetarea influenței temperaturii asupra randamentului reacției de alchilare, s-au efectuat sinteze la diferite temperaturi: la 80, 90, 95, 100, 105, 110, 115 și 130°C, lucrând în aceleași condiții de timp: 7 ore de reacție și alte 7 ore postreacție. Rezultatele sînt cuprinse în următorul tabel:

Tabelul 4.1.-

Influența temperaturii de reacție asupra randamentului în 2,6-di-tert-butil-fenol.-

Proba nr.	Temp. de reacție °C	Compoziția produsului de reacție					Randament în 2,6-di-t-Bu-fenol
		Fenol	2-t-Bu-fenol	2,6-di-t-Bu-fenol	2,4,6-tri-t-Bu-fenol	2,4-di-t-Bu-fenol	
1	80	46,1	13,6	37,3	-	-	18
2	90	0,44	2,76	77,5	-	-	41,1
3	95	2,2	14	74	3,9	-	59,5
4	100	-	5	78,3	7,1	-	64,3
5	105	2,29	4,8	76,2	5,6	-	70,5
6	110	0,4	8,1	72,0	9	0,5	54,5
7	115	2,7	20	59,0	5,4	3,6	48,2
8	130	0,3	6,2	69,3	13,7	0,5	47,2

Se observă că randamentele cresc pe măsură ce temperatura crește pînă pe la 100-105°C, ca apoi să scadă din nou la temperaturi mai mari. Se observă că la sintezele efectuate la temperaturi mai mici lipsesc produsele para-alchilate, iar procentul de 2,4,6-tri-t-Bu-fenol este mai mic. 2,4-di-t-Bu-fenolul apare la temperaturi peste 110°C. Randamentele maxime, situate deasupra valorii de 65 apar în sintezele conduse la temperaturi cuprinse între 100-105°C.

În efectuarea unor sinteze cu proporții diferite al:fenol, cuprinse între 0,03:1 și 0,1:1, s-a ajuns la concluzia că nu este necesară creșterea acestui raport peste 0,033, întrucît randamentele nu sînt sensibil diferite.

Rolul solventului - toluenului - este de a asigura fluiditatea masei de reacție, de a asigura solubilizarea mai bună a izobutenei, de a tempera reacția de preparare a catalizatorului, de a ajuta la separarea fazelor în procesele de spălare și de descompunere a catalizatorului și mai ales de a ajuta la îndepărtarea ultimelor resturi de apă prin distilare azeotropă, în prima fază a procesului tehnologic

are foarte mare importanță pentru activitatea catalitică a fenoxidului de aluminiu este lipsa apei din materiile prime. Anhidrifierea materiilor prime cel mai bine se realizează prin distilarea chiar din autoclav a unei părți din toluenul introdus, pînă ce distilatul este limpede.

Fenoxidul de aluminiu se prepară direct în autoclav, prin încălzire la cca 160° a aluminiului cu amestecul de toluen și fenol. Introducerea aluminiului chiar dela încăput nu deranjează eliminarea azeotropă a apei. Intrucît reacția fenolului cu Al este destul de violentă, este necesar ca fenolul și ^{toluenul} aluminiul să fie în mare exces.

Introducerea izobutenei lichide în autoclav se face la aprox. 50° , cu ajutorul presiunii de azot. Alchilarea are loc la temperatura prescrisă, în timp de aprox. 10 ore. Variația presiunii din autoclav este un indiciu asupra desfășurării procesului de alchilare.

În fig. 4.2 este redată variația presiunii în autoclav în cazul unei sinteze efectuate la 100°C

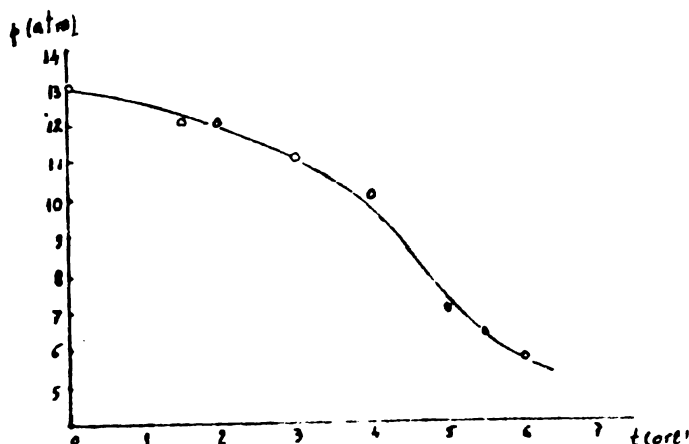


Fig.4.2. Variația presiunii în autoclav în timpul alchilării fenolului cu izobutenă $t=100^{\circ}$, Al/fenol = 0,035,

Variația în timp a compoziției amestecului de reacție, pentru aceeași sinteză, este redată în graficul de mai jos.

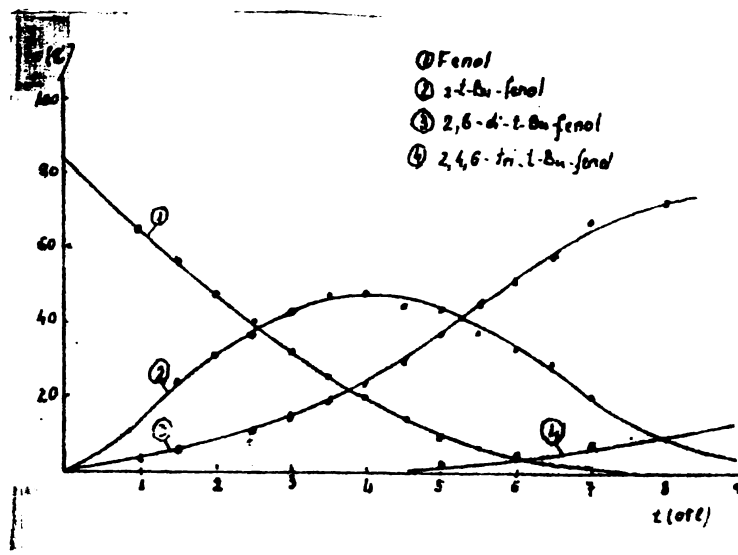


Fig.4.3.-

Variația în timp a compoziției amestecului de reacție în reacția de alchilare a fenolului cu izobutenă în prezența fenoxidului de aluminiu.-

Descompunerea catalizatorului se face prin tratarea masei de reacție la început cu o mică cantitate de apă, când precipită hidroxidul de aluminiu, apoi prin tratare cu HCl 5%. În felul acesta se evită o reacție prea violentă cu HCl, în urma căreia pot apărea produse colorate sau se pot produce dezalchilări. Urmează apoi spălări repetate cu apă, pentru extracția sărurilor de aluminiu și a urmelor de acid, urmată de extracție cu soluție metanolică de KOH pentru a extrage din amestecul de reacție fenolul și 2-t-Bu-fenolul. Este necesară folosirea KOH și nu a NaOH, întrucât solubilitatea sărurilor de K este mult mai mare și se pot folosi soluții mai concentrate. Final se mai spală cu apă și se centrifughează pentru limpezire.

Pentru a se putea purcede la distilarea în vid este absolut necesar ca soluția să fie complet limpede. S-a constatat că soluțiile turburi, care conțin săruri bazice de Al, în timpul distilării în vid dau loc la dezalchilări. Distilarea în vid se face la început cu trompa de apă, pentru eliminarea izobutenei dizolvate și a toluenului și apoi

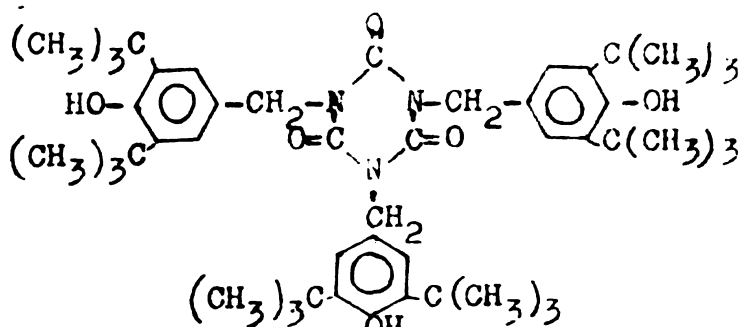
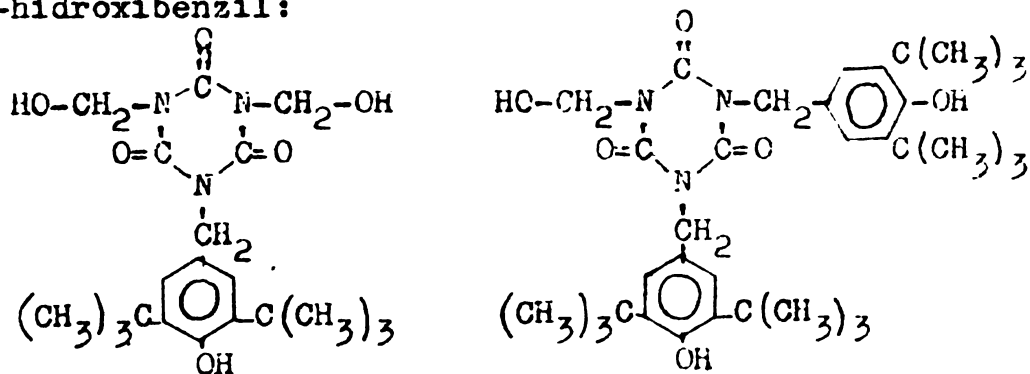
cu o pompă de ulei, la un vacuum de 10-15 mm, când 2,6-di-t-Bu-fenolul distilă între 120-130°C.

Dacă conținutul de 2,4,6-tri-t-Bu-fenol nu este prea mare (sub 4%), se poate renunța la distilarea în vid, întreaga fracțiune fiind folosită la sinteza izocianuratului, sau, preferabil, să se lase să cristalizeze 2,6-di-t-Bu-fenolul și să se separe prin centrifugare.

Toate operațiunile cu 2,6-di-t-Bu-fenol se fac în atmosferă inertă de azot, mai ales cele ce implică extracții cu soluții alcaline.

Condensarea acidului cianuric cu 2,6-di-t-Bu-fenolul și cu formaldehida.

După cum s-a arătat în paginile precedente, reacția dintre acidul cianuric, formaldehidă și 2,6-di-t-Bu-fenol, o reacție Mannich modificată, debutează prin metilolarea acidului cianuric, iar tris-hidroxi-metil-izocianuratul reacționează mai departe cu 2,6-di-t-Bu-fenolul, formând izocianurații de mono-, bis-, și tris-3,5-di-t-Bu-4-hidroxi-benzil:



În sintezele pe care le-am efectuat în mediu de DMF-apă am folosit acid cianuric obținut de noi prin termoliza ureei, atât brut (aprox.93%) cât și purificat prin recristalizare, formaldehidă tehnică sub formă de soluție apoasă 37%, cu aprox.7% metanol, precum și 2,6-di-t-Bu-fenol, obținut cum s-a descris anterior, proaspăt distilat în vid. Drept catalizator s-a folosit urotropina.

În scopul precizării diferiților parametri, s-au efectuat 25 de sinteze, prin care s-a urmărit: influența raportului molar acid cianuric - 2,6-di-t-Bu-fenol, influența cantității de urotropină, influența raportului DMF-apă, influența purității 2,6-di-t-Bu-fenolului și a acidului cianuric, precum și influența timpului de reacție. S-a ajuns la următoarele concluzii:

- Cu un acid cianuric mai pur de 90% se efectuează sinteza direct, într-o singură etapă, nemaifiind necesară purificarea acidului cianuric.

- Di-t-Bu-fenolul este necesar să fie de cel puțin 95% puritate.

- Raportul molar Acid cianuric/di-t-Bu-fenol/formaldehidă cel mai potrivit este 1:3:4,2

- Cantitatea de urotropină optimă este de 0,3 moli la 1 mol de acid cianuric.

În funcție de cantitatea de soluție de formaldehidă 37% necesară se alege cantitatea de DMF astfel ca raportul DMF/sol.formaldehidă 37% să fie de 2,75. În acest fel temperatura de reflux va fi de 108-109° și timpul de reacție de 2 ore, plus o oră necesară încălzirii până la reflux, concomitent cu adaugarea reactanților.

La sfârșitul sintezei se adaugă la cald o cantitate variabilă de metanol (între 1/4 și 1/2 din cantitatea de DMF folosită) și cantități mici de hidrosulfid de sodiu (cca 1/10 față de acidul cianuric).

Izocianuratul de tris(3,5-di-t-Bu-4-hidroxi-benzil) este o substanță albă, cristalizată, cu p.t.220-222°C, și cu o temperatură ini-

Stabilitate de descompunere de 253°C.

Izocianuratul de tris 3,5-di-t-Bu-4-hidroxi-benzil realizează în bune condiții protecția antioxidantă a polietilenei, întrucât se prezintă sub formă de pulbere, cu granulație fină, putând fi bine dispersat în masa de polimer, nu modifică proprietățile fizico-mecanice ale polimerului, nu modifică culoarea polimerului, nu migrează, nu este volatil, nu se descompune la temperatura de prelucrare și nu este toxic.

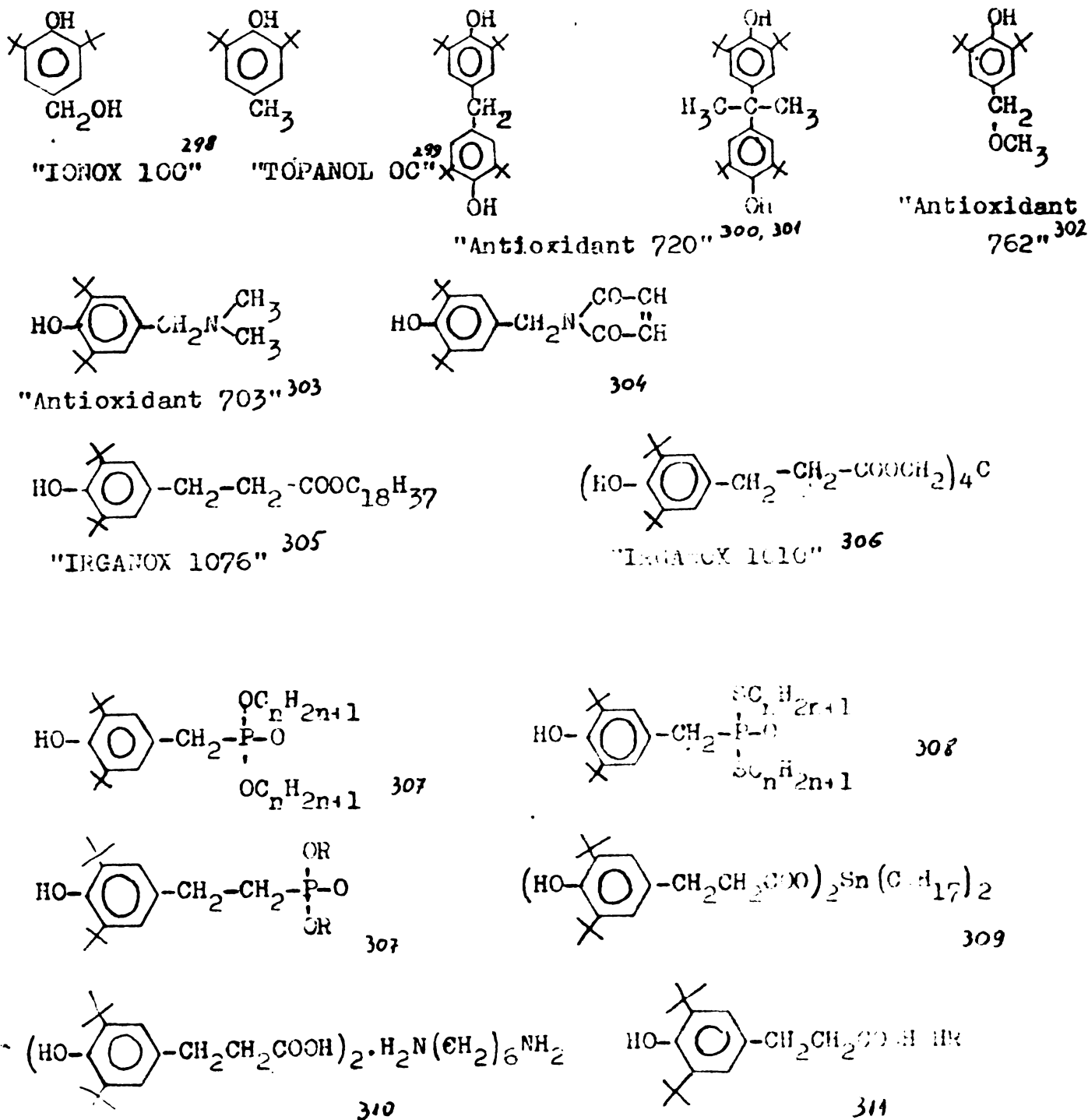
Eficacitatea acestui produs pentru protecția antioxidantă a polietilenei a fost stabilită prin experimentări de laborator și în condiții industriale, atât la laboratorul de cercetări al Combinatului Petrochimic Brazi, cât și la Uzina de Mase plastice Iași.

Determinările termogravimetrice, efectuate într-un domeniu de temperatură cuprins între 0 și 500°C, arată o bună stabilitate termică, temperatura sa de descompunere inițială, 253°C, fiind superioară temperaturii de prelucrare a polietilenei.

Eficacitatea acestui compus în protecția antioxidantă a polietilenei a fost testată prin urmărirea variației ICT-ului și a numărului de grupe carbonil, la un sort de polietilenă aditivat cu diferite cantități, între 100 și 200 ppm, în comparație cu același sort aditivat cu Topanol OC, la 160°C și la un timp de expunere între 10 și 210 min. ICT-ul a rămas practic neschimbat (a scăzut de la 2 la 1,8) după o perioadă de 210 min, în timp ce în cazul aditivării cu Topanol OC, ICT-ul a scăzut de la 1,8 la 0,59. Capacitatea mare de stabilizare a izocianuratului de tris (3,5-di-t-Bu-4-hidroxi-benzil) rezultă și din variația numărului de grupe carbonil: el este cuprins între 0,07 și 0,08 la un timp de expunere de 210 min, în timp ce la Topanol OC numărul de grupări carbonil este cuprins între 0,01 și 0,93 pentru același timp de expunere. Urmărind comparativ numărul de grupări carbonil la polietilena stabilizată cu câte 200 ppm din Irganox 1010, Irganox 1010, Irganox 1010 și antioxidantul preparat de noi, se constată că acesta se situează la nivelul celor mai buni.

Alți antioxidanți pe bază de 2,6-di-t-Bu-fenol.

Prin elaborarea procesului tehnologic de obținere a 2,6-di-t-Bu-fenolului, s-a deschis perspectiva obținerii unei game foarte vaste de antioxidanți valoroși, pe lângă izocianuratul de tris-3,5-di-t-Bu-4-hidroxi-benzil, cu cele mai diverse utilizări în domeniul maselor plastice. În tabelul de mai jos se dau doar câteva exemple.



5.- PARTEA EXPERIMENTALA

5.1.- Sintezele compusilor luați în studiu.

5.1.1.- Sinteza 2,4,6-trimetil-1,3,5-triazinei.

Dintre metodele cunoscute pentru obținerea "TMT" (trimerizarea acetonitrilului în condiții de presiune extremă²⁴, dechlorurarea reductivă a metil-bis-triclorometil-s-triazinei cu Zn și alcool²⁵ distilarea în vid a iminoeterilor³¹² și trimerizarea iminoeterilor sub acțiunea catalizatorilor acizi, în special a acidului acetic³¹³), s-a adoptat calea cunoscută ca cea mai convenabilă³¹³. Dată fiind higroscopicitatea mare a acestui compus, am modificat metoda lui F. C.Schaefer³¹³, renunțând la disolvarea în apă a produsului brut în vederea purificării, procedând astfel:

Intr-un balon cu trei gâturi de 250 ml, prevăzut cu tub de barbotare pentru HCl, termometru, tub de evacuare a gazului echipat cu CaCl₂, s-a introdus 26,2 ml (0,5 moli) acetonitril, 29,2 ml (0,5 moli) etanol absolut și 89 ml benzen. Menținând temperatura la 25°C, s-a barbotat HCl gazos uscat, pînă la saturare. S-a constatat că s-a absorbit un mol de HCl (la 0,5 moli acetonitril). Soluției i s-a scos tubul de barbotare și i s-a adaptat un agitator mecanic. S-a agitat 2 ore, apoi s-a lăsat să stea peste noapte. Soluția a fost apoi supusă unei presiuni reduse (cu ajutorul trompei de apă, 35-40 mm), cînd s-a eliminat excesul de HCl și a distilat și ceva benzen. Cînd cristalele au umplut întreaga masă a lichidului, lichidul a fost eliminat prin filtrare inversă. Cristalele din balon, fără a fi transvazate, au fost supuse din nou la vacuum, pînă ce presiunea a început să scadă. S-a obținut 60 g (97,5%) clorhidrat de iminoeter.

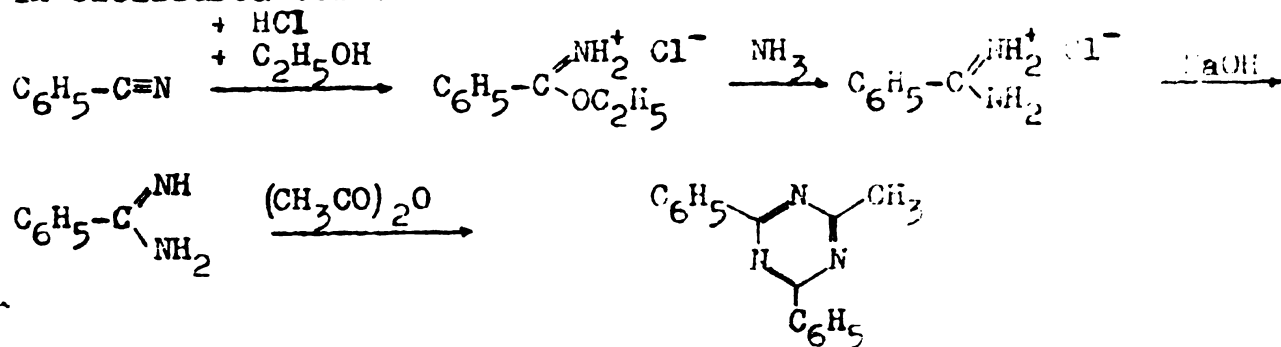
S-a preparat apoi baza liberă a iminoeterului prin tratare cu 250 ml. soluție 22,3% de carbonat de potasiu, concomitent cu 55 ml

CH₂Cl₂. După extracție și separare rapidă s-a repetat extracția cu alți 30 ml CH₂Cl₂. Extractele combinate, uscate peste noapte cu K₂CO₃ anh. la rece au fost apoi eliberate de solvent prin distilare, pînă ce temperatura de distilare a ajuns la 60°. La reziduuul de distilare, după ce a fost răcit la 25°, s-a adăugat 1 ml acid acetic glacial, în picături. Amestecul a fost lăsat pînă a doua zi, apoi a fost distilat, la început cu o coloană, apoi simplu. S-a reținut fracțiunea 150-155°C, care s-a depus solidă pe refrigerent. S-a obținut 14 g TMT (randament 68% față de acetonitril). Produsul a fost caracterizat prin analiză elementară (N 34,02 și 34,10 față de 34,146% calculat), spectru IR și spectru RMN.

Cristalele de TMT s-au păstrat în atmosferă menținută uscată și liberă de agenți acizi, prin introducerea în vas, în spațiul de vapori, a unui mic recipient cu Na metalic, conform indicațiilor descoperitorilor ²⁵.

5.1.2.- Sinteza 2-metil-4,6-difenil-1,3,5-triazinei.

Această substanță a fost sintetizată după o metodă dată încă de Pinner ³¹⁴ în 1892, metodă ce s-a dovedit a fi mai avantajoasă față de metoda Kraft și Hansen ³¹⁵, care folosește o reacție Friedel-Crafts între benzonitril și clorură de acil. Metoda Pinner ³¹⁴ constă în ciclizarea benzamidinei sub acțiunea anhidridei acetice:

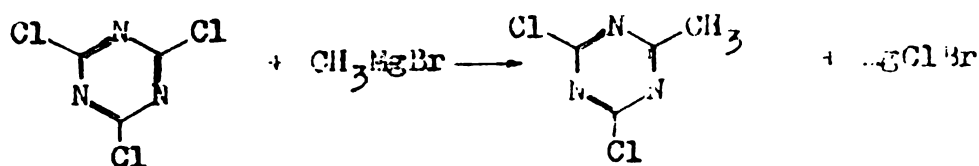


Clorhidratul benzimidatului de etil s-a obținut ³¹⁶ prin barbotarea HCl uscat printr-o soluție formată din 51 ml (0,5 moli)

benzonitril și 25 ml alcool etilic absolut, pînă ce s-au absorbit 21 g. Amestecul de reacție s-a lăsat să stea 48 ore, cînd totul s-a solidificat. Cristalele s-au mojarat, apoi s-au amestecat în porțiuni mici cu 150 g soluție alcoolică amoniacală 8%. S-a agitat 12 ore și s-a lăsat să stea trei zile. S-a precipitat clorură de amoniu care a fost filtrată. Filtratul a fost evaporat pe baia de apă și a fost uscat în exicator. Reziduul s-a dizolvat în apă, s-a acidulat cu HCl și s-a decolorat cu cărbune, apoi s-a lăsat să cristalizeze la aer. S-a filtrat, obținîndu-se 56 g benzamidină-clorhidrat, cu p.t. 70°C. Benzamidina liberă s-a obținut prin tratare cu o soluție concentrată de NaOH, extracție cu alcool-eter și evaporare în vid a solventului. Pentru prepararea triazinei, s-a fiert benzamidina cu anhidridă acetică un timp scurt (25 min). La răcire a precipitat o mică cantitate de metil-difenil-triazină pură, cu p.t. 105°C. Filtratul, amestecat cu apă, a precipitat o nouă cantitate de metil-difenil-s-triazină, care, dizolvată în alcool, precipitată cu apă răcind încet, a dat cristale frumoase aciculare, cu p.t. 105-106°. Prin recristalizare din alcool p.t. nu crește. Randament total: 30 g (50% față de benzonitril).

5.1.3.- 2-Metil-4,6-diclor-1,3,5-triazina.

Această substanță a fost preparată după indicațiile metodei Hirt, Niedecker și Berchtold³¹⁷, din clorură cianurică și bromură de metil-magneziu:



Bromura de metil-magneziu a fost preparată după procedeul clasic³¹⁸, din bromură de metil obținută la rîndul ei din metanol,

bromură de sodiu și acid sulfuric, și magneziu, în soluție de eter anhidru. Conținutul în organo-magnezian a fost determinat iodometric după metoda Job și Reich ³¹⁹.

Intr-un balon cu 3 gîturi, prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare, termometru și ștuț pentru introducerea azotului, s-a introdus 121 g clorură cianurică (purificată prin recristalizare din cloroform, prin metoda extracției în Soxhlet) și 300 ml benzen anhidru. La această soluție s-a adăugat, în timp de trei ore și menținînd temperatura între 0 și 5°C, prin pîlnia de picurare introdusă sub nivelul lichidului, soluția de organo-magnezian preparată din 25 g Mg, 400 ml eter și bromură de metil gazoasă, obținută din 50 g NaBr, 110 ml. H₂SO₄ și 110 ml metanol, filtrată de rezidii și avînd un conținut de 1,5 mol/l organo-magnezian, agitînd viguros tot timpul. Soluția s-a colorat în galben, apoi în portocaliu. S-a distilat solvențul, încălzind pe baia de apă, apoi reziduul a fost uscat în vacuum. S-a extras apoi cu eter de petrol. S-a evaporat eterul de petrol, iar reziduul s-a sublimat în vacuum, în curent de azot. Randament: 60% față de clorura cianurică. P.t. 80-82°C.

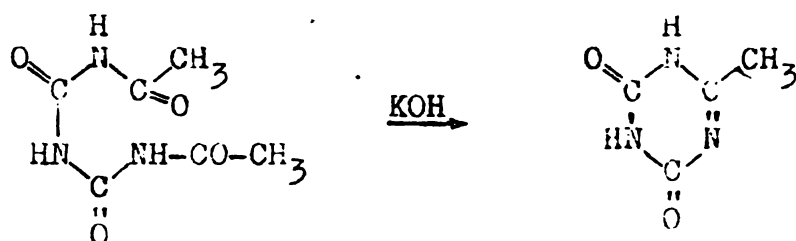
5.1.4.- 2-Metil-4,6-dimetoxi-1,3,5-triazina.

A fost preparată după un procedeu indicat de Ch. Grundmann și V. Mini ³²⁰, din 2-me-4,6-di-clor-1,3,5-triazină și metoxid de sodiu: într-un balon cu 3 gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent și pîlnie de picurare, s-a introdus 1,4 g sodiu metallic și 15 ml metanol. În timpul disolvării balonul a fost răcit cu apă. Prin pîlnia de picurare s-a introdus, picurînd încet sub agitare și răcire cu gheață, o soluție eterică obținută din 4,9 g 2-me-4,6-di-clor-s-triazină și 60 ml eter anhidru. După terminarea picurării s-a mai agitat încă 20' apoi s-a încălzit la reflux 30 min. După răcire s-a filtrat NaCl și s-a spălat cu eter anhidru. Extractul eteric a fost evaporat pe baia

de apă. Reziduul a fost recristalizat din eter de petrol, dând 4 g produs, cu p.t. 66-68°C.

5.1.5.- Sinteza 1H,3H-2,4-dioxo-6-metil-1,3,5-triazinei 3.

Această substanță a fost preparată din di-acetil-biuret, prin ciclizare cu KOH de concentrație mare, după procedeul G.Ostrogovich³²¹. Diacetil-biuretul a fost preparat prin acetilarea biuretului cu anhidridă acetică, în prezența H₂SO₄ la rece, după procedeul aceluiaș autor²³³, iar biuretul a fost preparat din uree, prin încălzire în prezența HCl³²².

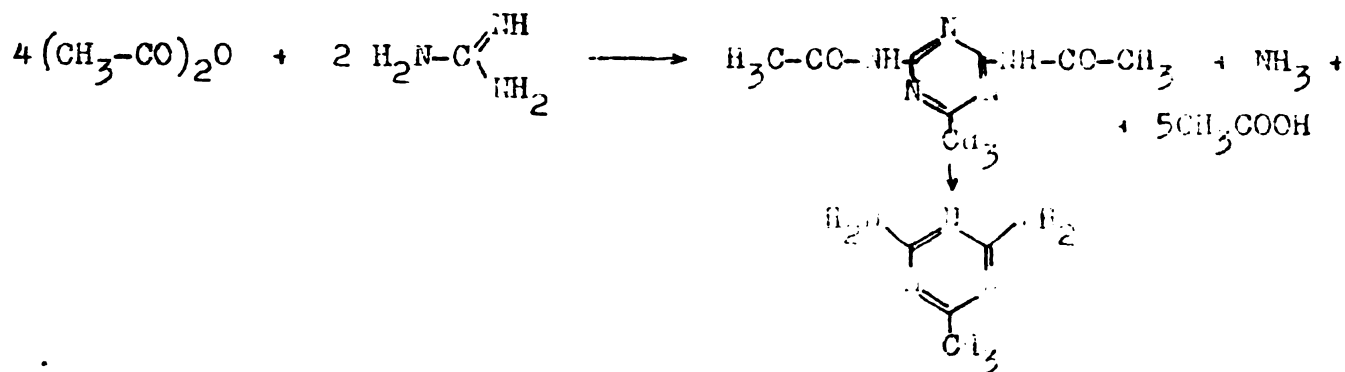


15 g diacetil-biuret, fin mojarat, a fost amestecat cu 26 ml soluție de KOH 33% (2,5 moli KOH/mol diacetilbiuret), sub răcire cu apă, ca temperatura să nu treacă peste 45°. Se obține o soluție limpede, care după cîtva timp începe să depună cristale fine de sare monopotasică a dioximetil-triazinei. S-a lăsat să stea peste noapte. S-a neutralizat apoi cu H₂SO₄^(6N) în prezența de roșu de Congo. Soluția neutralizată s-a evaporat pe baia de apă, pînă nu s-a mai simțit mirosul de acid acetic, amestecînd cu o bugetă grosă. Reziduul s-a introdus într-un exicator de vid peste celce sodată și parafină rasă. Reziduul a fost apoi extras cu alcool absolut. Prin concentrarea extractului alcoolic a cristalizat 6-metil-2,4-di-oxo-1H,3H-triazina sub forma unor prisme mici aciculare, dispuse concentric. Răndament: 93%.

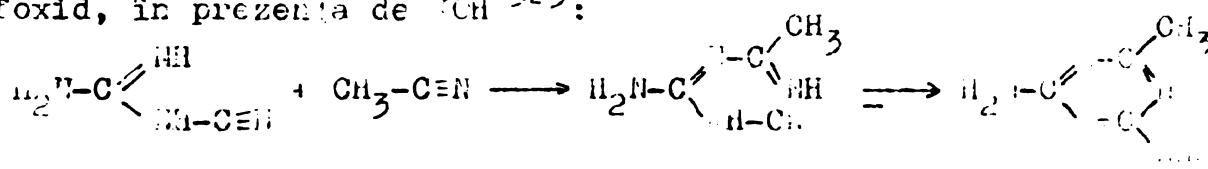
5.1.6.- Sinteza 2-metil-4,6-diamino-1,3,5-triazinei

"Acetoguanamina" a fost obținută pentru prima dată de Lencki încă în 1876⁸⁰. Korndorfer în 1903³²³ o obține din carbonat de guanidină și anhidridă acetică, însă a presupus că se formează hidro-

diacetilguanidina". În 1950 Grundmann și Beyer³²⁴ au reexaminat această reacție și au găsit că acesta este de fapt derivatul diacetilat al 2-metil-4,6-diamino-1,3,5-triazinei:



Dar cea mai convenabilă metodă pare să fie una recentă, bazată pe reacția cianoguanidinei cu acetonitril, în mediu de diacetilsulfoxid, în prezență de CuCl ³²⁵:



Adoptând această metodă, s-a procedat astfel:

Într-un balon cu 3 gâturi de 0,5 l, cu agitare, termometrul și condensație de reflux, s-au introdus: 124,4 g (1,6 moli) cianoguanidină, 61,5 g (1,5 moli) acetonitril, 9,3 g (0,05 moli) CuCl și 125 ml DMSO. La încălzire se formează o soluție lipicioasă și aproape incoloră, temperatura inițială de reflux fiind 90° . După cea 1/2 oră a început separarea unui produs incolor, temperatura crescând apoi treptat la 110° , 115° și final, după 2 ore, la 130° . Acestecul s-a diluat cu xilen, s-a lăsat să se răcească 16 h, s-a filtrat, s-a spălat cu acetonă, s-a recristalizat din apă, obținându-se 12,5 g 85% acetoguanamină, cu p.t. $274-275^\circ\text{C}$.

5.1.7.- Obținerea sării monopotasice a 1,3,5-triazinei-2,4-dioxi-6-clorometil-1,3,5-triazinei.

Se știe³²⁶ că prin acțiunea clorurii de clorometil asupra biuretului se poate obține numai monocloracetil-biuret.

În paginile precedente 193 + 198 au fost prezentate principalele rezultate experimentale ale acțiunii KOH asupra cloracetil-biuretului. Aci prezent pe scurt doar metoda ce s-a dovedit mai convenabilă pentru obținerea sării monopotasice a 1H,3H-2,4-dioxo-6-clorometil-1,3,5-triazinei.

Sarea monopotasică am putut-o separa în stare pură grație observației că acidul ~~cianuric~~ acetic nu dislocuește această triazină din sarea sa deci are o aciditate mai mare ca acidul acetic .

Amestecul de reacție, obținut din 0,4 g CAB și 0,3 ml KOH 30%, la rece (ghiață) s-a tratat cu un exces de acid acetic glacial 10 ml , în care s-a dizolvat complet, apoi s-a turnat în alcool absolut 25 ml precipitând cantitativ sarea monopotasică singura insolubilă , cu un randament de peste 80% față de cloracetil-biuret.

Sarea monopotasică se poate recristaliza din amestec alcool-apă, când reține o moleculă de apă, pe care o pierde foarte ușor, chiar la păstrare în exicator.

Pentru caracterizarea sa, descrisă la pag.197, s-a mai efectuat și spectrul IR, care confirmă structura propusă.

5.1.8. 2-Metil-4,6-bis-triclormetil-1,3,5-triazina.

Această substanță a fost obținută atât prin trimerizarea mixtă a tricloracetonitrilului cu acetonitril în prezența HCl ³²⁷, ¹⁰⁰ cît și sub acțiunea catalizatorilor de tip Norton (catalizatori Friedel-Crafts -HX) cum este de ex. eteratul trifluorurii de bor - HCl ^{219a}, obținându-se, în cel de al doilea caz, un randament de 90 .

5.1.9. 2,4,6-Tris-triclormetil-1,3,5-triazina.

A fost obținută atât după procedeul propriu, în curs de brevetare ²⁵⁹, care nu este descris aci, cît și prin metoda descrisă de Ko Nakabayashi et al. ²⁷⁵, obținându-se un randament de 72 . Produsul brut a fost recristalizat din EtOH. A fost caracterizat prin p.t. 92-93'

5.1.10.- 2-Fenil-4,6-bis triclormetil -1,3,5-triazina

A fost obținută prin cotrimerizarea benzonitrilului cu tricloracetnitril după procedeul cunoscut ^{219a}, cu un randament de 90%, recristalizată din etanol și caracterizată prin p.t. (97-98°), spectru UV (λ_{\max} 282_{m μ} (metanol), spectru IR (1514 și 1548 cm⁻¹).

5.1.11.- 2-t-Bu-4,6-bis triclormetil -1,3,5-triazina

A fost obținută cu un randament de 50% prin cotrimerizarea tricloracetnitrilului cu pivalonitril, în prezența HCl anh. la rece (-20°) după procedeul cunoscut ^{219a} și purificat prin distilare in vid (pf 154-6°/8mm). Produsul a fost caracterizat prin p.t. (68-70°C) spectru UV (λ_{\max} 224 nm și 283 nm), spectru RMN care prezintă un singur semnal și spectru IR (1525 și 1543 cm⁻¹).

Pentru obținerea acestei triazine a fost necesară prepararea pivalonitrilului, care s-a obținut din iodură de t-butil și cianomercurat de potasiu. Iodura de t-Butil s-a obținut din t-butanol și trifenilfosfat-diiodură, care, la rândul său s-a obținut din iod și trifenil-fosfit. Trifenil-fosfitul s-a obținut din triclorură de fosfor și fenol.

5.1.12.- 2-Tribromometil-4,6-diamino-1,3,5-triazina

A fost obținută după un procedeu dat de A.Ostrogovich ⁸¹, prin bromurarea în acid acetic glacial, la 70° a 2-metil-4,6-diamino-1,3,5-triazinei. Baza liberă s-a obținut din bromhidratul respectiv cu NH₃ metanolic. Produsul obținut, cu un randament de cea 20%, a fost caracterizat prin p.t. 210° și ca picrat p.t. 194-195°C.

5.1.13.- Sinteza 2,4-dimetil-6-oxi-1,3,5-triazinei

prin reacție cloroformică bazică

În paginile precedente (86+92) a fost arătată obținerea acestei substanțe prin aplicarea reacției cloroformice la T.M.P. Modul de operare a fost următorul:

S-a cîntărit 2,3 g TMT, s-a dizolvat în 10 ml dioxan, s-a introdus într-un balon cu 3 gituri, răcit cu gheață, prevăzut cu agitator, termometru, pîlnie de picurare. S-a amestecat cu 10 ml KOH 30% și cu 21,4 ml soluție de hipoclorit 2,3 mol/l, astfel ca raportul hipoclorit/triazină a fost 3,2/1. După 1/2 oră s-a separat cloroformul rezultat, izolat la fundul balonului. Soluția apoasă a fost tratată cu cca 2 ml sol.conc. de bisulfid, pentru a distruge excesul de hipoclorit, controlînd cu ajutorul hîrtiei de KJ. S-a neutralizat la pH 6-7 cu H₂SO₄ 1:1. S-a evaporat apa în exicator de vacuum, pe H₂SO₄, la temperatura camerei. Precipitatul s-a extras apoi cu acetonă, pe o pîlnie cu frită, montată într-un manșon încălzit. Soluția de acetonă s-a evaporat pe baia de apă. Au rezultat cristale, cu p.t. 230°C, care s-au dovedit a fi 2,4-dimetil-6-oxo-1,3,5-triazină. (Spectrele IR și RMN sînt arătate la pag.88-90). Randam. aprox.30%. Prin evaporarea soluției cloroformice a rezultat 0,03 g produs solid, cu p.t.56-60°C, care s-a dovedit a fi 2-triclorometil-4,6-dimetil-1,3,5-triazină.

5.2.- Clorurarea acetonitrilului în fază lichidă

După cum s-a arătat în paginile precedente(179 + 186), prin clorurarea acetonitrilului în fază lichidă se obțin două produse principale: tricloracetitrilul și metil-bis-triclorometil-s-triazina. Observațiile în legătură cu aceste procese au fost deasemenea expuse mai înainte. Modul de operare a fost următorul:

Intr-un balon de sulfonare, de 750 ml, prevăzut cu o lampă UV imersată tip Hanovia, agitator magnetic, tub de barbotare, refrigerent eficient, la capătul căruia s-a montat un tub de evacuare a gazelor, ce le trece printr-o instalație de uscare și absorbție, s-a introdus 250 ml acetonitril perfect anhidru (distilat în prealabil pe P₂O₅) și s-a saturat cu HCl gazos uscat, timp de cca 2 ore, răcind cu gheață. S-a cîntărit instalația și cînd s-a constatat că s-a ab-

sorbit cca 12% HCl, s-a admis clorul. Viteza de admisie a clorului s-a reglat astfel, încît în vasele de absorbție, plasate la ieșirea din instalație, să nu fie prezent clor nereacționat. Balonul s-a menținut sub agitare energetică cu agitatorul magnetic, la temperatura dorită. Controlul procesului de clorurare s-a făcut prin prelevarea de probe, cărora li s-a măsurat greutatea specifică (areometric) și prin cromatografie GL, folosind o coloană cu DEGS (diethylenglicol-succinat 15% pe chromosorb P silanizat), la temperatura 80°C.

Cînd se urmărește obținerea tricloracetoneitrilului, clorurarea se oprește cînd densitatea amestecului ajunge pe la 1,2 ceea ce corespunde la o conversie de aprox. 43% mol. tricloracetoneitril. Amestecul de acetoneitril-tricloracetoneitril este apoi eliberat cît mai complet de HCl-ul dizolvat prin ușoară încălzire în vacuum, și apoi cei doi nitrili se separă prin distilare. Distilă mai întîi azeotropul acetoneitril-tricloracetoneitril, între 74 - 78°C. Azeotropul, care conține 79% tricloracetoneitril, se supune apoi spălării de mai multe ori cu apă de la gheață, pentru extracția acetoneitrilului. În timpul spălărilor, volumul stratului organic (tricloracetoneitrilului) scade foarte mult. Produsul spălat, se usucă cu CaCl₂ și se distilă, prinzînd fracțiunea 83 - 86°C. Prin redistilare se obține tricloracetoneitrilul aproape pur.

Din reziduiul primei distilări se poate recupera o cantitate mică de metil-bis-triclorometil-s-triazină. Dacă se urmărește în principal obținerea acesteia, amestecul de nitrili clorurați, cu densitatea 1,20- 1,24, se lasă să stea, în prezența HCl, timp de 40 ore, la temperatura camerei și apoi se distilă cu grijă excesul de acetoneitril, odată cu eliminarea HCl. E important să nu fie depășită temperatura de 105°, peste care încep unele procese violente de descompunere și condensări, care duc la obținerea unor produse rășinoase, închise la culoare. Prezența apei provoacă hidroliza la tricloracetamidă.

5.3.- Metode analitice

5.3.1.- Adaptarea testelor haloformice "bazice" după Fuson-Tulloch la C-metil-s-triazine.

5.3.1.1.- Testul iodoformic

Aplicând metoda Fuson-Tulloch ^{186, 181}, descrisă de aceștia pentru metil-cetane, se constată că reacție iodoformică netă au dat triazinele 2, 50 și 51. Pentru a estima cantitativ formarea iodoformului, s-a adoptat la triazine metoda spectrofotometrică descrisă de Dal Nogare, Norris și Mitchel ¹⁸⁹ pentru acetaldehidă și acetonă. Pentru estimarea iodoformului rezultat, s-a folosit banda de la 347 nm care este mai sensibilă și arată o bună concordanță cu legea lui Beer pentru cantități de iodoform de la 0 la 3 mg. S-a procedat astfel:

Proba s-a dizolvat în dioxan, astfel încît să se obțină o soluție de concentrație $3 + 12 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. 1 ml din soluție se amestecă cu 5 ml soluție de NaOH 2n. La aceasta se adaugă 10 ml soluție de iod n/2. Se amestecă, se introduce 10 min. în bala de apă ce fierbe, și se lasă la temperatura camerei 1/2 oră. Se adaugă câteva picături de HCl dil. și se înlătură excesul de iod cu o soluție de tiosulfat 5%. Se adaugă repede 20 ml cloroform și se agită bine. Extractul clorformic după separare s-a spălat cu un volum egal de apă. S-a uscat prin trecere peste o umplutură de Na₂SO₄ anhidru și s-a adus apoi la 25 ml. S-a măsurat apoi absorbția la 347 nm cu un spectrofotometru UNICAM 700, folosind cuve de 1 cm. Pentru etalonare s-a folosit acetona care în aceste condiții reacționează cantitativ.

5.3.1.2. Testul bromoformic.

Bromoformul format prin acțiunea hiobromitului de sodiu asupra C-metil-s-triazinelor a fost identificat și dozat colorimetric, folosind reacția de culoare a haloformilor cu piridina și NaOH. S-a adaptat metoda descrisă de Adachi ¹⁹⁰ pentru prezenta compuşilor cu

grupe CH_2CHOH - și CH_2CO - în solvenți. S-a procedat astfel:

La 1 ml soluție $1,5 + 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ în dioxan de C-metil-s-triazină, se adaugă 1 ml NaOH 1 n, respectiv 20 sau 40 și 1 ml apă de brom (de conc. $0,175 \text{ mol.l}^{-1}$). Se agită și se lasă să stea 10 min. Se adaugă 10 ml piridină și se cufundă în baia de apă ce fierbe, timp de 5 minute. Se răcește, se adaugă 1 ml apă distilată pentru a clarifica nuanța roz apărută, și după o oră se colorimetrează stratul piridinic. Cantitatea de bromoform se apreciază prin comparare cu o scară etalon, efectuată cu acetonă disolvată în dioxan.

Pentru metil-di-oxo-triazină s-a procedat în felul următor:

Într-o eprubetă s-a disolvat cca 0,1 g metil-dioxo-triazină în cca 3 ml. apă. S-a adăugat apă de brom 1 ml. S-a agitat. S-a adăugat o picătură de NaOH 2 N (pH-ul e încă acid). Imediat apare un precipitat galben. Se agită în continuare. Se mai adaugă câteva picături de NaOH pentru decolorarea soluției. Se adaugă apoi piridina și câteva picături NaOH 40%. Se agită bine și se încălzește pe baia de apă. Piridina se colorează la început în galben și apoi în violet intens, colorație caracteristică probei bromoformice pozitive foarte nete.

5.3.1.3.- Testul clorofomic.

Pentru dozarea cloroformului rezultat din C-metil-s-triazine s-a adaptat reacția Fujiwara¹⁹¹. Ca și ceilalți haloformi, cloroforul dă cu piridina și NaOH o colorație violetie, care se datorește probabil deschiderii ciclului piridinic prin diclorocarbonă. S-a procedat astfel: 1 ml soluție dioxanică de triazăină (conc. $1,5 + 5 \cdot 10^{-2}$) se amestecă cu 1 ml soluție de NaOH de diferite concentrații și 1 ml soluție de hipoclorit de sodiu 0,1 n. Se adaugă 1 ml toluen. După 10 min. Se adaugă 1 ml HCl conc. și 1 ml tiosulfat de sodiu n/10. Se separă cele două straturi. La soluția toluenică se adaugă 10 ml piridină și 1 ml NaOH 20%. Se încălzește pe baia de apă ce fierbe, timp de 5 min. După o oră se colorimetrează. S-a folosit fotocolorimetrul Dr. Lange

md.7. Pentru 2-clorometil-4,6-dioxo-s-triazină proba s-a efectuat astfel: la cca 0,3 g triazină - sare monopotasică, se adaugă 1 ml NaOH 20% și 2 ml soluție de hipoclorit de sodiu 0,1 n; se agită 5 min., se extrage cu 3 ml toluen; 1 ml din extractul toluenic se tratează cu 5 ml piridină și cu 1 ml NaOH 20%. Se încălzește pe baia de apă ce fierbe timp de 5 minute. Se constată apariția colorației roșii vișinii, foarte intense, caracteristice cloroformului. Metil-di-oxo-s-triazina, în aceleași condiții, nu dă reacție cloroformică.

5.3.2. Identificarea și dozarea produselor rezultate la degradarea biuretelui sub acțiunea anhidridei acetice fierbinți.

Pentru studiul acțiunii anhidridei acetice fierbinți asupra biuretelui, s-a operat într-un balon de 250 ml cu 2 gături, cu un refrigerent de reflux cu bule și un termometru ce pescuiește în soluție. Balonul s-a încălzit pe o baie de aer, menținând cât mai constant fluxul caloric. Capătul superior al refrigerentului de reflux fiind prevăzut cu un dop prin care s-a introdus un tub lung de admisie ce pătrunde în refrigerent pînă aproape de suprafața soluției, și altul scurt de ieșire, s-a trecut prin aparatură, în tot timpul încălzirii, un curent moderat de aer, condus în prealabil printr-un turn cu calce sodată, pentru a-l decarbonata și usca, iar după aceea, succesiv, prin două vase absorbante, primul cu o soluție diluată de H_2SO_4 iar al doilea cu o soluție normală, titrată de NaOH. Trecerea acestui curent gazos prin instalație a fost provocată cu ajutorul unei trompe de apă.

După cum s-a arătat, experiențele au fost făcute în două serii, corespunzând la două valori ale raportului molar Biur/ Ac_2O și anume 1/4 și 1/8. Pentru a urmări modificările compoziției masei de reacție, ea a fost supusă de regulă integral cercetărilor analitice, după diverse durate de încălzire, dar în parte s-a procedat și prin prelevarea de probe la intervale succesive.

Pentru determinarea azotului amoniacal total soluția sulfurică s-a transvasat cantitativ într-un balon cotate de 100 ml și s-a adus la marcă. Ea a servit atât pentru recunoașterea calitativă a ionilor NH_4^+ respectiv a amoniacului liber cu reactiv Hessler, cât și pentru determinarea cantitativă a azotului amoniacal total prin metoda semimicro-Kjeldahl-Parnas-Wagner, după ce pe o parte alicotă de 5 ml s-a efectuat hidroliza acetonitrilului prezent, prin încălzirea ei în tub Berthel cu H_3PO_4 70% (2 ml) și H_2SO_4 70% (2 ml) timp de 4 ore la 130° .

Pentru identificarea calitativă a acetonitrilului, o parte din soluția absorbantă a fost extrasă cu eter iar soluția eterică diluată cu alcool absolut și supusă acțiunii sodiului metallic, a permis recunoașterea etil-aminei prin reacție izonitrilică. De altfel acetonitrilul a mai fost identificat și sub forma acidului acet-hidroxamic, prin reacția de culoare cu FeCl_3 .

În vederea determinării cantitative, s-au eliminat din soluție ioni de amoniu, reținându-i pe un cationit de tip Hofmit 1. Pentru aceasta, 5 ml din soluția absorbantă de bază a fost trecută printr-o mică coloană cu acest schimbător de ioni. Apoi s-a eluat acetonitrilul cu apă, trecută prin coloană trecută prin coloană cu o viteză de 0,5 ml pe minut. S-au cules fracțiuni de câte 5 ml în care s-a dozat amoniacul rezultat prin hidroliza acetonitrilului, ca mai sus. S-a construit curba de eluție a acetonitrilului și s-a determinat cantitatea totală de acetonitril din soluție.

Analiza soluției absorbante alcaline, a constatat în determinarea dioxidului de carbon. După transvazarea cantitativă a acestei soluții în balon cotate și diluare pînă la marcă, o parte alicotă a acestei soluții a fost supusă analizei ca un amestec de Na_2CO_3 - NaOH , după procedeul clasic (Warder).

Produsele solide au fost urmărite de regulă numai calitativ, după caz, fie în fracțiunea rămasă insolubilă filtrată după răcire

și ținută apoi în exicator pe calce sodată în vid, fie în reziduul rămas după distilarea fazei lichide sub presiune redusă, fie în ambele. Biuretul a fost identificat prin reacția de culoare clasică, în probe prelevate din 15 în 15 min. Dispariția prețată a acestui component inițial devine completă după 45 minute.

Diacetil-biuretul, a fost găsit în reziduul rămas după distilarea fazei lichide sub presiune redusă (reziduul b), după 20 min. După o durată mai mare nu a mai putut fi sezisat. Acest produs a fost izolat prin extracție cu EtOH, evaporare și recristalizare din MeOH. A fost identificat pe baza compoziției centezimale (N găsit 22,87, calc. 22,46) și sub formă de metil-dihidroxi-s-triazină, în care a fost convertit prin ședere de o oră în soluție de KOH 33%. După neutralizare, această triazină a fost recunoscută prin reacția de reducere a AuCl_3 .

Acidul cianuric a fost identificat prin dizolvarea fracțiunii solide în apă caldă și precipitare cu melamină, deosemena și prin reacția clasică de precipitare ca cianurat diamo-cupric. Cantitatea relativ mică a acestui produs (3 + 6%) s-a arătat a rămâne analitic invariabilă.

Acetil-ureea a fost izolată din ambele fracțiuni prin sublimare și identificată pe baza p.t. mixt cu un preparat pur: p.t. 117°.

N,N'-Diacetil-ureea a fost izolată din fracțiunea b prin sublimare, extracție cu EtOH urmată de recristalizare. Identificată ca precedentă: p.t. 153°C.

Acetamida, izolată numai după 1,5 ore, atât din fracțiunea a cât și din fracțiunea b. Separată din amestec prin distilare azotropă cu m-xilen. Cristalele adunate pe refrigerent au fost culese, spălate cu eter și identificate prin p.t.

Diacetamida a fost cel mai greu de identificat. A putut fi găsită doar după 4 ore în ambele fracțiuni. Fracțiunile au fost extrase cu eter anhidru iar soluția eterică (tratată cu HCl gazos uscat, pentru

precipitarea acetamidei eventual încă prezente sub forma clorhidratului) a fost evaporată. Reziduul identificat ca atare prin p.t.mixt 75°C .

Acetoguanamida, identificată nemijlocit în ambele fracțiuni, în toate probele de la o oră în sus, prin reacția de reducere a clorurii aurice. Proporția în care a fost găsită s-a arătat totdeauna mică sub 1% din totalul fracțiunii, apreciată prin comparație cu o scară etalon.

5.3.3.- Identificarea și dozarea produselor rezultate la ciclizarea cloracetil-biuretului.

Dozarea biuretului, rezultat prin hidroliza cloracetil-biuretului s-a efectuat după procedeul descris în literatură astfel: Proba preparativă, rezultată din 0,1 + 1 g cloracetil-biuret a fost transvazată integral și cantitativ într-un balon cotat de 100 ml. S-a adăugat 10 ml soluție 1 mol.l^{-1} de NiCl_2 și 30 ml KOH 6 N și s-a adus la marcă cu apă distilată. S-a agitat, s-a lăsat totul 15' pentru aglomerarea precipitatului de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, s-a filtrat și s-au prelevat 10 ml care au fost supuși acidulării cu HCl 20% și titrării chelatometrice.

Dozarea 1H,3H-6-clorometil-2,4-dioxo-triazinei: proba preparativă integrală s-a tratat cu o soluție 1 N de NaOCl (concentrație controlată prin titrare iodometrică) și anume în proporție de 3,5 moli/mol cloracetilbiuret inițial, adăugată în porțiuni mici sub răcire cu gheață. După 30 min. se scoate flaconul din baia de răcire, se adaugă o soluție conc. (cca 40%) de NaHSO_3 pentru descompunerea excesului de hipoclorit, controlându-se prin adăugirea prealabilă a unei spatule de KJ , se agită bine și se acidulează cu HCl 2n. Se încălzește pe baia de apă, sub agitare, până la dispariția precipitatului format inițial și a mirosului de SO_2 . Se aduce la pH 6,5 cu soluție diluată de NH_3 , iar acidul cianuric format se dozează sub forma cianuratului de melamină adăugând încet, sub încălzire și agitare pe baia de apă, 150 ml de sol. 2 g/l melamină și filtrare după sedere peste noapte.

5.3.4.- Identificarea și dozarea produsilor rezultati la acțiunea KOH asupra bis-tricloracetil-biuretului.

Bis-tricloracetil-biuretul, sub acțiunea KOH la rece, suferă degradare cu formare de cloroform, acid tricloracetic și acid cianuric. Procesul a fost urmărit prin dozarea acestor produse.

Cloroformul s-a dozat colorimetric, folosind reacția de culoare pe care o dă cu piridina și NaOH.

Pentru dozarea acidului tricloracetic s-a adaptat aceeași reacție de culoare, întrucât în anumite condiții suferă și el scindare haloformică. Constatându-se că acidul tricloracetic este relativ stabil față de alcalii la rece, s-a putut doza separat cloroformul rezultat prin scindarea grupei triclorometil de pe ciclul s-triazinic, de cel provenit din scindarea haloformică a acidului tricloracetic.

S-a procedat în felul următor: 0,2 g aprox. $5 \cdot 10^{-4}$ moli BTAB s-a introdus într-o fiolă Erlenmayer cu dop rotat și s-a agitată cu 2,1 ml KOH 8% ($3 \cdot 10^{-3}$ moli, adică un raport molar de 6:1 KOH / BTAB) și 2 ml toluen, operându-se reacția de hidroliză în timp variabil și anume după 5; 15; 30' și 60'. Apoi s-a diluat cu apă și s-au separat straturile. Atât stratul apos cât și cel toluenic au fost transvazate în baloane cotate de 25 ml, aducându-se la marcă cu apă resp. toluen. În soluția toluenică se determină cloroformul rezultat ca atare astfel: din această soluție se ia 1 ml (pentru a atinge o concentrație în cloroform de 0,017) și s-a introdus într-o fiolă Erlenmayer de 50 ml cu dop rotat și s-a tratat cu 10 ml piridină și 5 ml NaOH 20%. S-a încălzit 5' pe baia de apă la fierbere, timp în care stratul piridinic s-a colorat în roz. Ulterior s-a făcut separarea straturilor și cum cel piridinic era turbure, s-a clarificat prin adăugare de 4 pic. apă distilată. S-a adus la 25 ml cu piridină și s-a colorimetrat după 1/2 oră.

Din soluția apoasă s-a dozat colorimetric cloroformul rezultat prin scindarea haloformică a tricloracetatului și gravimetric

acidul cianuric.

Soluția apoasă s-a dus într-un balon cotat de 25 ml, pentru a avea și concentrația favorabilă precipitării acidului cianuric. Din soluția respectivă s-a luat 1 ml, s-a diluat cu apă la 25 ml și din noua soluție s-a pipetat 1 ml, s-a introdus într-o fiolă Erlenmayer cu dop rodat de 50 ml, adăugându-se 10 ml piridină și 5 ml NaOH 20%. S-a încălzit fiola într-o baie de apă adusă la fierbere 10 min. S-a lăsat la temperatura camerei 1 + 2 ore. S-a separat stratul piridinic, colorat în roz și s-a făcut colorimetrarea ca mai sus.

În prealabil s-a construit curba de etalonare extincție-concentrație atât pentru cloroform, cât și pentru acidul tricloracetic, constatându-se că pentru ambele este valabilă aceeași curbă.

Acidul cianuric a fost determinat gravimetric sub forma cianuratului de melamină, în modul cunoscut.

5.4.- Descrierea unor determinări cinetice.

5.4.1.- Testarea spectrofotometrică în UV a instabilității

2,4,6-trimetil-1,3,5-triazinei în mediu apos acid. Soluția de TMT în apă ($1 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹) prezintă un maxim de absorbție la 248 nm, spre deosebire de soluțiile în dioxan și ciclohexan la care maximumul apare situat la 262 nm, respectiv 265 nm. Desigur, în mediu apos avem de a face cu formarea unor asociați cu apă.

Inregistrarea la intervale de timp crescînde a spectrului UV al unei soluții conținînd $1 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹ TMT în HCl apos $0,68 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹ la temperatura de 20°C, arată că la această aciditate (pH ~ 2) TMT suferă hidroliză cu o constantă de viteză de ordin pseudo unu $k_1 = 2,76 \cdot 10^{-5}$ sec⁻¹, ceea ce înseamnă un $t_{1/2} = 420$ min.

Reiese că viteza hidrolizei acide a TMT devine măsurabilă pe la pH ~ 3, sub care este din ce în ce mai mare, pe măsură ce scade pH-ul. Calitativ s-a observat că adăugînd soluției de TMT în H₂O o

picătură de $F_3C-COOD$, semnalul de RMP al grupelor CH_3 face loc după numai 1 min. altor semnale datorate protonilor din produsele de descompunere hidrolitică.

5.4.2.- Studiul cinetic al schimbului izotopic H/D
la nivelul grupelor CH_3 prin tehnica RMP.

S-a urmărit variația cu timpul a înălțimii curbei integrate a semnalelor grupelor CH_3 (fig.3.1 pag.59 și tabelul 3.2 pag.60).

Datele cinetice din tabelul 3.2 (referitoare la proba 6 din tabelul 3.5 pag.63) au fost obținute cu un spectrograf VARIAN A 60 când s-a putut folosi ca standard intern însăși $NMe_4^+Cl^-$. Toate celelalte rezultate sînt obținute cu ajutorul unui spectrograf TESLA BS 487 C. De data aceasta, avînd ca standard intern 3-trimetil-sililpropan 1 sulfonatul de sodiu, s-a făcut apel la semnalul dat de $NMe_4^+Cl^-$ care apare la $\delta = 3,25$ ppm față de acest standard, ca unul cu intensitate variabilă în timp, servind așadar pur și simplu pentru compararea intensității inițiale și a celor progresiv scăzute ale semnalului grupelor CH_3 implicate în schimbul izotopic.

Cu privire la valorile constantelor de viteză k_1 obs trebuie să relevăm că, pe cînd spectrograful VARIAN A 60 operează normal la $38^\circ C$ (proba 6 din tabelul 3.5 pag.63), spectrograful TESLA este construit pentru înregistrări la temperatură ambiantă proba 4 astfel că pentru temperaturile mai înalte a fost necesară de fiecare dată termostatarea prealabilă. De aceea, exceptînd proba 4, determinările n-au putut fi începute decît după trecerea a 15 - 20 min. din momentul introducerii probei în aparat. În cazul probelor cu pH 9,8 (nr.1, 2 și 3), cînd viteza schimbului este relativ joasă, apreciem că s-a putut sesiza în mod net valoarea constantei k_1 obs, resp. k_1 CH_3 , corespunzătoare primei etape a schimbului și deci nemodificată de efectul izotopic. În cazul probei 7, acest lucru a fost din pătrivă imposibil, determinările sesizînd doar stadiul final al procesului

de schimb.

Soluțiile de pH 13,2 și 12 au fost obținute prin dizolvarea sodiului metallic în D_2O , valoarea pH-ului (necorectată pentru pD) fiind determinată prin titrare cu HCl n/25. Pentru pH 11,6 s-a folosit soluția standard $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ de Na_2CO_3 anhidru în D_2O , iar soluția de pH 9,8 s-a preparat folosind mediul tampon Sörensen-Palitzsch alcătuit din 75 % vol. soluție de glicocol $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ și 25 % vol. soluție de NaOD în D_2O . La această concentrație mică de glicocol urmărirea spectrelor RMP nu este deranjată, întrucât concentrația TMT în soluție este de 5%.

REZUMAT AL CONTRIBUTIILOR ORIGINALE

A.- Printre manifestările caracterului electrofil al nucleului 1,3,5-triazinic un loc proeminent îl ocupă "activarea" (acidifierea) grupelor metil legate de atomii de carbon grupe C-metilice .

1.- S-a urmărit o evaluare cantitativă a acidității (gradului de activare al) acestor grupe prin determinarea constantelor de viteză ale reacției de schimb izotopic H/D în cataliză prin HO⁻ deci bazică la nivelul grupelor CH₃ din 2,4,6-trimetil-1,3,5-triazină ("TMT") și s-au comparat rezultatele cu cele publicate anterior de laboratorul nostru, privind reacțiile similare ale altor compuși 1,3,5-triazinici (respectiv "acetoguanamidici", neutri și cationici, în cataliză bazică prin HO⁻, respectiv în cataliză acidă), precum și de alți autori pentru alte heteroarene (compuși 2,6-dimetil-pirimidinici și cationi 2,4-, resp. 2,6-dimetil-pirilici). La pârțietate de sarcină ionică a substratului (nulă sau cationică) compușii 1,3,5-triazinici s-au dovedit a poședa grupele -CH₃ cele mai active.

2.- Plecînd de la observația că "TMT se pretează în mod net la reacția haloformică (Re.hal.) clasică (testul Lieben)" - observație neconsemnată ca atare, mai înainte, în literatură - și ținînd cont de numeroasele fapte, datînd în parte încă din ulrimul sfert al secolului precedent, relative la comportarea unor 1,3,5-triazine C-metilice în procesul halogenării la nivelul acestor grupe, în cataliză acidă, și la cel al substituției în mediu acid a unor grupe -CHlg₃ cu grupe -OH (sub acțiunea moleculelor de H₂O) sau cu alte grupe nucleofile diverse (ca HO⁻, Alco⁻, NH₃ și NH₂R, deci în mediu bazic), s-a simțit nevoia de a stabili o convenție terminologică privind noțiunea de Re.hal. în general, precum și de a sistematiza în mod adecvat toate aceste fapte (Tab.3.8., pag. 73 bis).

a/ Prin Re. hal. înțelegem - conform semnificației originale

a denumirii, cu care aceasta a apărut și rămas, de obicei, în terminologia organică - ansamblul procesului care debutează prin trei reacții succesive SE de halogenare și se încheie (în prezența unui exces de HO^-) cu o reacție $\text{SN}_2(\text{A}^-)$ de substituție a grupeii (grupelor) $-\text{CX}_3$ cu HO^- . Rezervăm denumirea de degradare sau scindare haloformică (Sci.hal.) exclusiv pentru această ultimă etapă a procesului, etapă pe care unii autori au numit-o tot Re.hal. Urmează că vorbim despre Re.hal. și în cazul proceselor de transformare pe care se pretează să le sufere și derivații parțial halogenați în prealabil (mono- și di-halogenometilici).

b/. Relevând în treacăt unele aspecte de fond ale acestei suite de transformări - aspecte care privesc în special proporția de ioni HO^- minimal necesară în cele trei cazuri ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{X}$ și $-\text{CHX}_2$) pentru că ea să poată decurge pînă la capăt în mod cantitativ și care de fapt nu prezintă neclarități dar a rămas în general neaccentuată - am considerat îndeosebi caracteristicile cinetice ale reacțiilor individuale, scoțînd în evidență faptul că încă nu se știe în mod categoric dacă viteza globală a Re.hal. este determinată de cea a monohalogenării catalizate bazic (cînd ea nu se oprește aci ci devine inevitabil exhaustivă), respectiv acid în ultima etapă, sau de cea a Sci.hal. De fapt aceasta n-a fost decît prea puțin studiată din p.v. cinetic, astfel că în privința raportului dintre constanta ei de viteză și cea a halogenării inițiale este posibilă cel mult o prezumție teoretică. Dacă viteza halogenării inițiale în cataliză bazică ar fi determinantă pentru cea a Re.hal. în ansamblu, atunci ultima ar constitui o măsură directă a activității grupeii $-\text{CH}_3$ considerate. Dacă însă (după cum considerăm mai probabil) viteza globală a Re.hal. ar fi determinată de cea a Sci.hal., s-ar putea vorbi doar de o măsură indirectă a acidifierii grupeii $-\text{CH}_3$, întrucît viteza în chestiune ar oglindi efectiv doar intensitatea caracterului electrophil al restului $-\text{C}(=\text{Y})-$ în constelația $-\text{C}(=\text{Y})-\text{CX}_3$,

responsabil el însuși atât de activitatea metilului cât și de Sci.hal.

c/ Am evidențiat necesitatea de a distinge, în cazul 1,3,5-triazinelor C-metilice Re.hal. (Sci.hal.) "bazică", clasică (adică puțința deja cunoscută a scindării în mediu bazic a unei grupe $-CX_3$, sub acțiunea unor nucleofili diverși (scindare care implică în mod necesar puțința semnalată prima oară de noi a unor astfel de Re.hal. la aceste triazine, ca singura clasă de heteroarene C-metilice apte la acest tip de reacție) și Re.hal. (Sci.hal.) "acidă" exclusiv hidroli-tică (observată și ea în câteva cazuri particulare încă la sfârșitul sec. XIX și începutul celui actual, deci chiar înaintea formei clasice dar nerelevată ca atare nici de autorii respectivi, nici de vreun altul, ulterior), ceea ce constituie principial o variantă încă neîn-nuită - deci nouă - a procesului global, fără analogie în domeniul compuşilor metil- (respectiv trihalometil-) carbonilici și drept aceea specifică pentru anumite C-metil-triazine (aceto-"guanamide", -"guanide", -"guanamine" și analogii lor). Explicația acestei capa-cității specifice rezidă cu evidență în însăși constituția lor parti-culară, în care - pe lângă pozitivarea pronunțată (prin efect -I) a centrului de reacție (existentă și la compuşii trihalometil-carboni-lici) - intervine totodată, ca factor hotărâtor, apartenența lui la un sistem susceptibil de stabilizare (prin efecte - π) în etapa de eliminare a anionului $:CX_3^-$. Aceasta se produce, desigur, numai în speciile neutre (neprotonate) aflate în echilibru protolitic cu cele cationice. Astfel agenților nucleofili diverși, capabili să producă Sci.hal. "bazice", li se adaugă și agentul H_2O al unor Sci.hal. "acide".

d/ S-a cercetat comparativ, în condiții semi-calitative (aga-dar dozând cantitativ doar haloformul rezultat) comportarea unei serii de C-metil-triazine la testele haloformice "bazice" (adică în mediu dioxanic sau, mai ales aquo-dioxanic, mai avantajos decât cel origi-

ginal al lui Lieben, în mediu apos, întrucît dioxanul asigură și solubilizarea compuşilor insolubili în apă, care din acest motiv nu dau rezultate pozitive în condițiile testului lui Lieben).

S-a constatat astfel, precum nu este de mirare, că triazinele C-metilice sensibile la acțiunea acizilor, cum sînt bunăoară TTT și toate analogele sale (al căror nucleu suferă destul de rapid clivaj hidrolitic în mediu acid) se pot comporta pozitiv nur în mediu bazic. În schimb C-metil-triazinele protolizabile la nivelul nucleului (cum sînt cele susmenționate și în general toate C-oxo-N-hidro-triazinele) nu pot da Re.hal."bazică" sau o dau, uneori, doar în mică măsură, deoarece prin protoliză trec în anioni, a căror sarcină negativă inhibă procesul de halogenare. Acestea, avînd caracter amfoter pronunțat, se pretează dimpotrivă la Re.hal."acidă" (pe cînd trihalometil-derivații lor dau ambele Sci.hal. hidrolitice, atît acidă cît și bazică). În cazul aceto-"guanamidei" am realizat o Re.hal. incipient acidă și final bazică, aproape cantitativă.

Am mai constatat, firește, că aptitudinea la Re.hal.bazică măsurată prin proporția de haloform rezultat, depinde de natura (efectul electronic al) grunelor atașate nucleului în celelalte poziții.

3.- S-a studiat cinetica proceselor de iodurare, bromurare și clorurare a TTT în cataliză bazică prin IO^- și în prezența unui exces de halogen (sub forma hipohalogenitului alcalin), determinîndu-se ca și în cazul deuterării, constantele de viteză de ordin pseudo-unu k_1 și k_2 (catalitice) și respectiv parametrii de activare.

Confruntarea vitezelor de iodurare și bromurare a TTT și acetonei (din literatură) arată că TTT reacționează mai încet decît acetona (de 25 - 30 ori la iodurare și de 5 - 14 ori la bromurare).

În comparație cu deuterarea, iodurarea decurge cu o viteză mai mare cu circa un ordin de mărime. Parametrii de activare au în linii generale valori compatibile cu ordinul doi al interacțiunii substratu-

lui cu catalizatorul bazic, carbanionul mezomer format inițial reacționând rapid cu agentul de halogenare sau deuterare.

Cît privește procesul de clorurare, acesta (ca de altfel și în cazul acetonei) este considerabil mai lent decît cel de bromurare, iar entropia de activare este foarte redusă, fapt explicat ipotetic prin admiterea unei stări de tranziție policentrice formată din anionul de tip enolic al TMT, o moleculă de apă și anionul de hipoclorit.

4.- S-a mai studiat cinetica bromurării în cataliză acidă (H_2SO_4 sau $HClO_4$) a aceto-"guanaminei" și aceto-"guanamidei". Ca și în cazul acetonei în condiții similare reacția este de ordinul zero față de halogen, și de ordinul unu în raport cu substratul, respectiv catalizatorul acid. Parametri de activare pledează și ei pentru un mecanism SE_2 întru totul asemănător cu cel cunoscut în cazul cetonelor, decurgînd printr-un intermediar analog enolului.

Comparînd vitezele de reacție în mediu acid ale celor două triazine, se constată că aceto-"guanamida" se bromurează de aprox. 100 de ori mai repede decît aceto-"guanamina", entalpia de activare fiind de două ori mai mică pe cînd entropia nu diferă în mod semnificativ.

4.a/ Ultima etapă a Re.hal. - cea de scindare hidrolitică a grupei (grupelor) $-CHCl_3$ - a fost studiată din p.v. cinetic în cazul unor compuși bis(triclorometil)-1,3,5-triazinici, alchil sau aril-substituiți în poziția 2, putîndu-se urmări distinct în condiții de reacție de ordin pseudo-unu, scindarea succesivă a celor două grupe $-CHCl_3$. S-a găsit o dependență complexă a constantei k_1 a primei scindări de alcalinitatea mediului, ce a putut fi explicată satisfacător ținînd cont de asocierea inițială a unor molecule de apă la nucleul 1,3,5-triazinic, asociere retrogradată apoi prin creșterea alcalinității.

Studiînd influența polarității mediului asupra vitezei reacției de scindare a celei de a doua grupe $-CCl_3$ din 2-metil-4,6-bis(triclor-

metil)-1,3,5-triazină, s-a constatat că ea crește cu polaritatea în chestiune. Aceasta duce la concluzia că etapa lentă este eliminarea anionului :CCl_3^- , fapt surprinzător pentru care nu s-a găsit deocamdată o explicație.

b/ În privința Sci.hal. alcoolitice, catalizate de Et_3N , am găsit că aceasta decurge printr-un complex de transfer de sarcină, pentru care s-a determinat coef.molar de extincție și constanta de echilibru. S-a determinat constanta catalitică de viteză precum și parametrii de activare, atât pentru această reacție cât și pentru cea de Sci.hal. amonolitică.

c/ S-a mai studiat și cinetica scindării grupei $-\text{CBr}_3$ din 2,4-diamino-6-tribrommetil-1,3,5-triazină (tribromaceto-"guanamină"), atât în mediu bazic cât și în mediu acid. Sci.hal.acidă se produce cu viteză măsurabilă numai la temp. $>40^\circ\text{C}$., pe când Sci.hal. bazică, la diverse conc. $[\text{HO}^-]$ cuprinse între 0,1 și 1,0 N, a putut fi urmărită la tempersturi cuprinse între 20° și 50°C .

În cazul Sci.hal."acide" s-a observat o dependență complexă a constantei de viteză față de aciditatea crescîndă a mediului: o creștere inițială urmată de o scădere, fapt explicat prin aceea că moleculele protonate nu pot suferi Sci.hal., ci numai cele neutre. În mediu mai slab acid sau neutru, determinant de viteză trebuie să fie atacul nucleofil al moleculelor de H_2O , deci formarea intermediarului de adiție iar nu eliminarea anionului :CBr_3^- .

d/ Unul din obiectivele vizate a fost de a lămuri dacă în desfășurarea Re.hal."bazice" ale diverselor C-metil-1,3,5-triazine este determinantă de viteză a întregului proces însăși reacția inițială de halogenare în prima etapă, sau Sci.hal. finală. Acest obiectiv n-a putut fi atins deocamdată, deoarece în cazul TMT ar fi trebuit să izolez și să purific 2,4-dimetil-6-triclorometil-1,3,5-triazina pe care am reușit doar să o identific în cantitate foarte mică, ca produs in-

termediar în procesul obținerii, prin reacție cloroformică, a 3H-2,4-dimetil-6-oxo-1,3,5-triazinei; iar în cazul 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazinei (aceto-"guanaminei") ar fi fost necesară determinarea constantei de viteză catalitice a halogenării sale în mediu bazic cu hipohalogeniți, studiu ce urmează să-l efectuez în viitorul cel mai apropiat.

5. Observînd că 1,5-bis (tricloracetil)-biuretul suferă la tratare cu alcali o ciclizare degradativă la acid cianuric, am studiat din p.v.cinetic și acest proces. Am constatat că el se produce practic cantitativ, într-un singur act, sub acțiunea ionilor HO^- , prin Sci.hal. a unui produs intermediar triazinic și totodată prin hidroliză alcalică a unei grupe triclor-acetil din derivatul N-tricloracetilic al acidului cianuric, această ultimă transformare fiind determinantă de viteză pentru întregul proces.

B.1- S-a elucidat mecanismul formării aceto-"guanamidei" (1H,3H-2,4-dioxo-6-metil-1,3,5-triazinei) la încălzirea biuretului cu clorură de acetil (sinteză efectuată pentru prima oară în 1896 de A.Ostrogovich studiind degradarea biuretului prin acțiunea anhidridei acetice fierbînti. Procesul debutează cu formarea 1,5-diacetil-biuretului, după care urmează reacții de degradare termolitică și acetolitică a lui, cu degajare de produse gazoase (CO_2 și NH_3 , ca atare sau sub formă de acid cianic și acetonitril) și o acetoliză lentă a 1-acetil- și 1,5-diacetil ureei, precum și trecerea în acetonitril a acetamidei astfel apărute. Toate produsele prevăzute teoretic au fost identificate fie în gazele ce părăsesc sistemul, fie în fracțiunea și în reziduul solid rămas în urma distilării fazei lichide. Acetoguanamida care rezultă cu un rand. de circa 50% prin acțiunea clorurii de acetil asupra biuretului ia naștere pe calea unui proces de polimerizare mixtă a izocianatului de ace-

til cu acidul cianic, urmată de ciclizare printr-o reacție de patru centre.

2.- S-au adus unele contribuții de ordin preparativ privind sinteza la scară de laborator a anumitor triazine încă necunoscute sau obținute anterior mai puțin avantajos.

a/. Punind în valoare comportarea TMT la reacția cloroformică bazică sub acțiunea hipocloritului de sodiu, s-a elaborat o metodă de obținere a 3H₂,2,4-dimetil-6-oxo-1,3,5-triazinei, cu un rand. de 30%, similar celui obținut de Grundmann și Schröder care au obținut acelaș compus pe o cale considerabil mai complicată și anevoioasă.

b/. S-a obținut pentru prima dată 1H,3H-2,4-dioxo-6-clormetil-1,3,5-triazina, sub forma sării sale monopotasice, prin ciclizarea cloracetil-biuretilui sub acțiunea KOH de mare concentrație. S-au stabilit condițiile optime pentru ca procesul să evolueze pe calea ciclizării, reducându-se ponderea reacțiilor de hidroliză a grupei cloracetilice. Una din încercări a dat rand. de 91%. S-a dozat cantitativ, prin reacție cloroformică, triazina în chestiune, transformând-o în acid cianuric, care la rândul său a fost determinat sub forma cunoscută a cianuratului de melamină.

c/. S-au mai stabilit condițiile optime pentru obținerea 2-metil 4,6-bis-triclorometil- și 2,4,6-tris-triclorometil-triazinei, care și-au găsit utilizări - mai ales ultima - ca ignifuganți excelenți pentru unele mase plastice. Este vorba deci de o contribuție de interes aplicativ.

Pentru prepararea lor este necesară obținerea tricloracetoni-trilului, în lucrare fiind consemnate unele observații utile privind sinteza lui prin deshidratarea triclor-acetamidei și mai cu seamă un studiu relativ la clorurarea acetonitrilului în fază lichidă, pentru care s-au stabilit parametrii optimi. S-a găsit că, în prezența HCl rezultat din reacție și a luminii UV, procesul are loc cu o cinetică de

ordin zero, viteza de reacție fiind determinată de procese fizice: absorbția clorului și desorbția HCl. S-au relevat dificultățile procesului în eventualitatea aplicării lui pe scară industrială, dificultăți cauzate mai ales de reactivitatea mică a acetonitrilului la clorurare, de concurența reacțiilor de trimerizare unitară a tricloracetonitrilului și mixtă cu acetonitril și de pierderile mari de acetonitril întrucât procesul de clorurare nu poate fi dus prea departe, excesul de acetonitril fiind extras cu apă din amestecul său cu tricloracetonitril, iar din soluția sa apoasă fiind greu de recuperat. Toate acestea au impus abordarea clorurării în fază gazoasă, care însă nu a mai fost cuprinsă în lucrare.

C.- În ceea ce privește manifestările caracterului β -nucleofil, a fost cercetat un singur aspect al acestora și anume o alchilare la azot în condițiile unei sinteze de tip Mannich. Este vorba despre cazul particular, de considerabil interes aplicativ, al obținerii izocianuratului de tris-3,5-di-t-Bu-4-hidroxi-benzil, pentru care s-au stabilit condițiile optime ale reacției de condensare a acidului cianuric cu formaldehida și cu 2,6-di-terț-butil-fenolul, studiindu-se reacția în mediu de DMF-apă.

La sinteza acestui antioxidant, o fază dificilă este obținerea 2,6-di-t-Bu-fenolului, pentru care s-au stabilit deasemeni condițiile optime, precum și metoda de analiză gaz-cromatografică.

A fost avantajos rezolvată problema valorificării celorlalți t-Bu-fenoli rezultați pe lângă cel 2,6- în procesul de alchilare al fenolului cu izobutenă, în care scop ei sînt transformați în p-t-Bu-fenol prin procese de dezalchilare și transalchilare. Această parte a cercetărilor n-a mai fost cuprinsă în lucrare ci doar menționată, ele fiind în curs de brevetare. Importanța 2,6-di-t-Bu-fenolului în sinteza unor antioxidanți de calitate superioară este evidențiată de tabelul ce cu-

prinde principalii antioxidanți obținuți pe baza lui.

Eficacitatea izocianuratului de tris- 3,5-di-t-Bu-4-hidroxi-
benzil în protecția antioxidativă a polietilenei și altor poli-alchene
este arătată pe scurt, în comparație cu alți antioxidanți, constatân-
du-se că el se situează la un nivel superior.

B I B L I O G R A F I E

1. F.M.Smolin și L.Rappoport "s-Triazines and Derivatives" Interscience Publ.Inc. New York 1959. pag.17.
2. Ref.1. pg.6 și urm., pg.149 și urm. și indeosebi 165.
3. A.Weddige J.pr.chem. (2) 10, 212 (1974).
4. E.Bamberger și W.Dieckmann Ber.25, 534 (1892).
5. J.Nef Ann.d.chem. 287, 333 (1895).
6. A.Pinner Ber.28, 2487 (1895).
7. O.Diels Ber.32, 691 (1899)
8. O.Diels, M.Liebermann Ber.36, 319 (1903)
9. H.Wieland Ber.42, 803 (1909)
10. R.Willstätter, T.Wirth Ber.42, 1918 (1909).
11. J.Pakshit J.chem.Soc. 103, 1557 (1913)
12. a).Chr.Grunmann, A.Kreutzberger J.A.C.C.76, 632(1954) și b)ibid. 5646 (1954).
13. I.Pauling, I.Sturdivant Proc.Nat.Acad.Sci.USA 23, 615 (1937).
14. H.Pullmann Rev.Sci. 86, 219 (1949); vezi și ref.1, pag.19.
15. V.Paoloni Gazz.chim.ital. 84, 729 și 735 (1954).
16. A.Maccol Journ.Chem.Soc. 1946, 670.
17. F.Halverson și P.Hirt J.Chem.Phys. 19, 711 (1951).
18. D.W.Davies, Trans.Farad.Soc. 51, 449 (1955).
19. G.Kwiatkowski și colab. Bull.Acad.polon.Sci.,Série Sci.Math., Astron.,Phys., 13 (7) 487(1965); T.R.Cobb și col. J.Chem.Phys. 50, 4262 (1969).
20. I.P.Pariser și col. J.Chem.Phys.21, 767 (1953); R.C.Hirt și col. J.Chem.Phys.22, 1149 (1954); N.Yon, Bull.Chem.Soc.Japan 28, 275 (1955); H.F.Haneka și col. J.Chem.Phys.24, 1262 (1956); T.F.Peacock, Nature 179, 684 (1957); T.Carra și col. Atti Accad naz.Lincei, Rend.classe sci. Mat.,fis. e nat. 23, 420 (1957); 24, 722 (1958); K.Nishimoto și col., Z.phys.Chem.(Frankfurt) 12, 335 (1957); N.Mataga Ibid.13, 140 (1957); J.Goodman și col.

- J.Chem.Phys. 30, 1131 (1959); J.S.Brinen și col. Ibid., 31, 48 (1959); T.F.Peacock, J.Chem.Soc. 1960, 1946; W.Woznicki și col. Bull.Acad.polon.Sci. Sărie Sci.Math.Astron.Phys. 12 (10) 655, (1964); Y.Wishimoto și colab., Theor.Chim.Acta, 4, 155 (1966); T.Kunii și col., Ibid. 11, 97 (1968); G.Favini, Consi Semm.chim. 14, 54 (1968); T.Tokuhiro și col. J.A.C.S. 91, 5005 (1969); M.Sundborn, Quantum Aspects Heterocycl.Compounds, Chem.Biochem Proc.Int.Symp. 2-nd 1969 (publ.1970), 56; G.D.Zeiss și col. J. Chem.Soc.(A). 1971 (11), 1727; M.Sundborn, ActaChem.Scand. 25 (2) 487 (1971); R.R.Carbo și col. An.Fis. 68 (1-3), 21 (1972); J.Spanget-Larsen, J.Electron.Spectrosc.Relat.Phenomena 2 (1), 33 (1973).
21. H.H.Greenwood "Computing Methods in Quantum Organic Chemistry" Wiley-Interscience, London (1972) pag.34-36.
 22. C.Grundmann, E.Beyer J.Am.Chem.Soc. 76, 1948 (1956)
 23. L.Hinkel, T.Walkins J.Chem.Soc. 1940, 1834
 24. T.Cairns, A.Larcher, B.McKusic U.S. 2.503.000 (1950); Id. J.Am.Chem.Soc. 74, 5633 (1952).
 25. Chr.Grundmann, G.Weisse Ber. 84, 684 (1951).
 26. G.Ostrogovich și T.Simonescu Studii și Cerc.St.Chim., Acad.RPR (Baza de cerc.Timișoara) 7, 69-97 (1960); C.A. 55, 14477 (1961).
 27. M.I.Yabacnik Doklady Akad.Nauk SSSR, 83, 407 (1952).
 28. A. Hantzsch Z.anorg.Chem. 209, 213 (1932); E.Agallidis și col. Ber. 71, 1391 (1938).
 29. T.M.Klotz și colab. J.Amer.chem.Soc. 69(801) 1947; R.C.Hirt și colab. Spectrochim.Acta 12, 127 (1958); F.N.Boitsov și colab. Optika i Spektroskopiya 7, 482 (1959); Ibid. 9, 610 (1961).
 30. Yu.N.Sheinker și col. Zhur.fiz.Khim. 30, 79 (1956); Ibid. 33, 1819 (1959).
 31. J.R.Dudley J.Amer.Chem.Soc. 73, 3007 (1951); J.S. Angyal și col J.Chem.Soc. 1952, 1461.
 32. T.M.Klotz și colab. l.c.; R.C.Hirt și colab. l.c.; F.Bann și col. Chem.Rev. 58, 131 (1958).
 33. F.Gavriliș Teză de doctorat Inst.Pol.Timișoara 1977: a) pag.

10-11, b/ pag.13-18.

34. Ts.N.Roginskaya și colab. Zhur.fiz.khim. 45, 1609 /1971/.
35. F.Neamțiu, R.Bacaloglu și G.Ostrogovich Zschr.f.physik. Chem.Leipzig 252, 1089 /1976/.
36. R.Bacaloglu, F.Neamțiu, I.Bacaloglu, G.Ostrogovich Rev. Roumaine Chim. 17, 717 /1972/.
37. A.H.Hofmann Ber. 3, 264 /1870/; A.H.Hofmann, C.Olchhausen Ber. 3, 269 /1870/.
38. L.Paoloni și colab. Ann.Chim./Ital./ 54, /10/, 897 /1964/; Gazz.chim.ital. 92 /5/, 635 /1967/; J.Heterocycl.Chem. 5, /4/, 533 /1968/; Quantum Aspects Heterocycl.Compounds, Chem.Biochem. Proc.Int.Symp.2-nd 1969 /publ.1970/, 324.
39. J.Goubeau și col. J.Phys.Chem. 58, 1078 /1954/
- 40 a/. R.Lancaster și col. J.Chem.Phys. 22, 1147 /1954/; b/. Id.id. Spectrochim.Acta 17, 155 /1961/.
41. A.R.Katritzky Quart.Rev. 13 353 /1959/.
42. A.I.Finkelstein și col. Uspekhi Khim. 31, 1496 /1962/.
43. V.I.Berezin, Optika i Spektrosk. 16 /2/, 240 /1964/; c/. Id. Tr.Moldykh.Uchenikh, Saratovsk Univ. Vyp.riz. 135, 36.
44. R.F.Stamm și col. J.Chem.Phys. 22, 1286 /1954/.
45. J.R.Lancaster Canad.J.Phys. 34, 1016 /1956/ și ref. 40b.
46. V.I.Berezin Spektrosk.Tr.Sib.Novesch. 4-th 1965, 73.
47. Seydenitz și col. J.Chem.Phys. 58 /8/, 3486 /1973/
48. H.F.Shurvell J.Chim.phys. 62, /9/, 1027 /1965/.
49. J.C.Lorquet Bull.Soc.roy.Sci.,Liege 29, 298 /1967/.
50. J.Savodny și col. J.Chem.Phys. 45 /8/, 155 /1966/.
51. S.Califano și S.Croford Spectrochim.Acta 16, 48 /1967/.
52. A.R.Katritzky "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry" New York, London 1963.
53. R.C.Hirt și colab. J.Chem.Phys. 22, 1149 /1954/.
54. M.Kasha Discuss.Faraday Soc., 2, 14 /1950/.

55. S.F.Mason, J.Chem.Soc. 1959, 1240, 1247.
56. L.Goodman, J.Mol.Spectrosc., 6, 109 /1961/.
57. a/. J.S.Brinen Univ.Microfilms /Ann.Arch. Mich./ Order.No.61-6773, 86; Dissertation Abstr.22, 2207 /1962/; Id.id., J.Chem.Phys.35, 1219 /1962/; b/. Id.id. Spectrochim.Acta, 18, 863 /1962/.
58. Y.Udagawa și colab. J.Mol.Spectrosc. 39 /3/, 400 /1971/.
59. G.Favini și colab. Rend.Ist.Lombardo Sci.e.Lett.A. 99, 381 /1965/.
60. R.M.Hochstrasser și col. J.ChemPhys.55, 5291 /1972/.
61. J.P.Paris și col. J.Chem.Phys. 34, 1851 /1961/.
62. R.M.Hochstrasser Mol.Phys. a/ 24 /3/, 597 /1972/; Chem.Phys.Lett. 17 /1/ 1 /1972/; b/ Id.șicol., J.Chem.Phys.56, 637 /1972/; Chem.Phys.Lett. 21 /1/, 15 /1973/.
63. D.A.Wiersma Chem.Phys.Lett 16 /3/ 517 /1972/ ; M.N.Pisanias și col. J.Chem.Phys. 58, 2110 /1973/; T.J.Atrmsa și col. Chem.Phys. 1 /3/ 211 /1973/; E.R.Bernstein și col. J.Chem.Phys.58, 2197 /1973/; Chem.Phys. 2 /3/, 321 /1973/.
64. R.Coleiter și col. Helv.Chim.Acta, 55, /21/, 255 /1972/; C.R.Brun-
dle și colab. J.Amer.Chem.Soc. 94, 1466 /1972/; C.Frihn și col.
Int.J.MassSpectrom.Ion Phys. 8 /2/, 85 /1972/.
65. V.Hunnicki, Anzeiger Akad.Wiss.,Krakau 1907, 16 /prin Chem.Zentr.
1907, II, 706/; Ref.25; C.Grundmann, M.Ulrich, A.Kreutzberger
Chem.Ber. 86, 181 /1953/; N.V.Hromov-Borisov, E.V.Kisareva J.Obs.
Himii 29, 3010 /1959/; P.W.Hickmott, J.appl.Chem. 16, 227 /1966/;
G.Ostrogovich, M.Safta Lucr.celei de a III-a Conf.rep. de Chimie
Timișoara 1966 și Rev.Roumaine Chim.15, 799 /1970; Id.id.,Ibid.
17, 2043 /1972/.
66. a/. A.Ostrogovich, V.Crasu Gazz.chim.ital. 64, 800 /1934/;
A.Ostrogovich și I.Tanislau Ibid. 66, 662 /1936/
b/. I.Cădariu, Bull.Soc.Sci.Cluj 2,497 /1944/ ; A.Ostrogovich,
Bull.Soc.Sci.Cluj 2, 511 /1944/.
67. c/. C.Grundmann și V.Mini, J.Org.Chem.29, /3/, 678 /1964/.
67. Mai departe se citează o bogată literatură
68. a/. D.Osborne, R.Levine, J.het.Chem. 1, 128 /1964/; b/. E.Osborne,
M.T.Wieder, R.Levine, Ibid. 1, 145 /1964/.

69. Bergstrom, J. Am. Chem. Soc. 53, 4065 /1931/; Brown și Murphey, J. Am. Chem. Soc. 73, 3308 /1951/.
70. C.D. Nenițescu, Chimie Organică vol. I. ed. VII, Ed. Did. și Ped. București /1974/ pag. 212.
71. M. Safta, F. Chiraleu, A. T. Balaban și G. Ostrogovich, Rev. Roumaine Chim. 17, 2055-65 /1972/.
72. Articol de sinteză: M. Bologa, E. Gîrd, Studii și Cerc. Chim. 19, 1329-51 /1971/.
73. T. I. Batterham, D. J. Brown, N. N. Paddon-Row, J. Chem. Soc. B. 1967, 171.
74. J. Mc. Andless, R. Stewart, Canad. J. Chem., 48, 263 /1970/.
75. A. Albert și P. T. Serjeant "Ionization Constants of Acids and Bases. A Laboratory Manual", Methuen and Co., London, New York 1962.
76. A. Ostrogovich, Gazz. chim. ital. 44, II, 572 /1914/.
77. J. Ionas, J. Gut, Coll. Czech. Chem. Comm. 27, 716 /1962/.
78. R. P. Bell "The Proton in Chemistry", Cornell Univ. Press, New York 1959; "Acid-Bases Catalysis" Oxford Univ. Press, 1941.
79. E. Gîrd, J. Bally, A. Vasilescu, A. Arsene și A. T. Balaban, J. Labelled Compounds, 1, 182 /1965/.
80. M. Nencki, a/ Ber. 9, 232 /1876/; b/ Ber. 7 175 (1874)
81. A. Ostrogovich, Bull. Soc. St. București 14, 49 /1905/.
82. A. Ostrogovich, Bull. Soc. St. București 14, 288 /1905/.
83. A. Ostrogovich, Ann. 288, 318 /1895/.
84. A. Ostrogovich, Gazz. chim. ital. 44, II, 575 /1914/.
85. A. Ostrogovich, G. Ostrogovich, Gazz. chim. ital. 66, 48 /1936/.
86. A. Ostrogovich /date nepublicate transmise de G. Ostrogovich/.
87. H. Reinhardt și E. Schiefer Chem. Ber. 90, 2643 /1957/.
88. E. Kober și C. Grundmann J. Am. Chem. Soc. 81, 3769 /1959/.
89. C. Nenițescu "Chimie organică" vol. II. ed. VII-a, p. 93-95 Ed. did și ped. București /1974/.
90. B. R. Brown, D. L. Hammick, B. H. Thewlis J. Chem. Soc. 1951, 1145;

91. F.C.Schaefer, J.H.Ross J.org.Chem. 29, 1527 (1964).
92. N.P.Buu-Hof, Ann.556, 1(1944); C.Djerassi, Chem.Rev.43, 271(1948);
B.H.Walker, J.Org.Chem. 25, 1049 (1960); H.Gershan, V.Dittmer,
R.Braun, Ibid.26, 1875 (1961); Hirschberg, P.F.Spoerri Ibid.
26, 2356 (1961).
93. A.Weddige Journ.prakt.Chem.(2) 33, 76, (1896).
94. A.Lieben Ann.der Chem. Suppl.Bd. 7, 218³⁷⁷ (1870).
95. A.Weddige Journ.prakt.Chem.(2) 28, 188 (1893).
96. N.Tscherwen-Iwanow J.Prakt.Chem.(2) 46, 145 (1892).
97. J.R.Geigy A.G. Pat.Germ. 1.107.448 (Cl.45 1) (Autori F.Konelsi,
K.Ruefenacht, H.Gysin) C.A. 56, 8731 (1962).
98. A.Kreutzberger J.Amer.Chem.Soc. 79, 2629 (1957).
99. K.Dachlauer Pat.Germ. 682.391 (1939); Id. Pat.Germ.690.493(1940).
100. C.Grundmann, G.Weisse, S.Seide Ann. 577, 77 (1952)
101. H.Schröder, C.Grundmann^d J.Am.Chem.Soc. 78, 2447 (1956).
102. C.Grundmann, F.Kober: rez.nepublicate (prin ref.97).
103. H.Schröder, C.Grundmann rez.nepublicate (prin ref.98).
104. C.Grundmann, G.Weisse: rezultate nepublicate (prin ref.98).
105. F.Kober J.Org.Chem. 25, 1728 (1960); U.S.3.014907 C.A.56,
8731 (1962).
106. Pat.Jap. 7.031.300 (1971). C.A.74, 53.054 (1971); 74, 125.137(1971)
107. F.N.Boitsov și col. Optika i Spektroskopiya 9, 51 (1960).
108. R.C.Hirt și col. J.Chem and Eng.Data 6, 610 (1961)
109. A.Albert și col. J.Chem.Soc. 1948, 2240.
110. a). Ref.1 pag.12; b). Ibid.pag.179; c) Ibid.pag.48.
111. R.Dudley J.Amer.Chem.Soc. 73, 3007 (1951).
112. J.K.Dixon și col. J.Amer.Chem.Soc. 69, 599 (1947).
113. T.M.Vlotz și col. J.Amer.Chem.Soc. 69, 801 (1947).
114. R.C.Hirt și col. Spectochim.Acta (London) 12, 127 (1958).
115. M.Safta Studii și Cerc.Chim. 17,(2), 107 (1969).

116. J.B.Weber, Spectochim.Acta 23A (2), 452 (1967)
117. P.P.Welcher și col., J.Amer.Chem.Soc. 81, 5663 (1959).
118. Yu.J.Mishkin și col., Zhur.priklad.Spektrosk. 16 (4), 732 (1972).
119. T.Tashiro și col., Kobushi Kagaku 26 (1969), 253 (1969).
120. G.Morimoto, Nippon Kagaku Zasshi 87, 792 (1966); Id. Rev.Phys. Chem.Jap., 37 (1), 54 (1968).
121. Y.Fukushima și col., Bull.Chem.Soc.Jap. 44 (3), 792 (1971).
122. B.A.Korolev și col., Zhur.Obshchei Him. 43 (7), 1556 (1973).
123. F.Chattaway, J.Waldmore J.Chem.Soc. 81, 200 (1902)
124. W.Close J.Amer.Chem.Soc. 75, 3619 (1953).
125. a). C.Hands, F.Whitt, J.Soc.Chem.Ind. 67, 66(1949); b) C.Hands, F.Whitt, J.Phillips, Brit.Pat. 634.801(1950) prin C.A.44,7356 (1950).
126. B.Jenkins, T.Hardy PB.27306, OPRD = 6390, dec.31.1945
127. T.C.Frazier U.S.Pat. 3.124.458 (1965)
128. R.L.P.Bécaune, G.J.H.Terrand U.S.Pat. 3.189.609 (1968)
129. J.M.Murrin, R.A.Olson U.S.Pat. 3.453.274 (1969).
130. V.Ziegler și col. Ann 551, 80 (1942)
131. M.M.Smolin și L.Rapoport, s-Triazines and Derivatives Interscience Publ.Inc.New-York (1959) p.392-393.
132. A.Hobich, H.Lirpricht Ann.109, 101 (1859).
133. J.Ponomarew Ber.12, 3261(1885)
134. A.Ostrogovich Gazz.Chim.ital. 27 (2) 416 (1897).
135. A.Piskala și J.Gut Coll.Czech.Chem.Comm.29, 2794 (1964)
136. F.Fischer, F.Frank Ber.30, 2612 (1897)
137. M.M.Smolin și L.Rapoport "s-Triazines and Derivatives" Int.Publ. Inc.New York 1959 pag.397.
138. V.Slotta, R.Tschesche Ber.60, 301 (1927).
139. J.J.Tazuma, R.Willer U.S.Pat. 3.275.279 (1963); C.A.59,1664(1964)
140. F.Bloch,H.Schotka J.Am.Chem.Soc. 60, 1656(1938).
141. F.Palazzo, G.Scelsi Gazz.chi.ital. 38, 664 (1908)

142. A.Piskala, Coll.Czech.Chem.Comm.28, 2365 (1963)
143. G. Ostrogovich, M.Safta, Rev.Pouraine Chim.17, 2043 (1972)
144. G.S.Parry, F.Tate, J.H.Wild Brit.Pat. 927.173 (1963); C.A.59, 14009 (1963).
145. A.F.Kretov, E.R.Chertok Khim.Tekhnol. 1967, (9), 62.
146. P.A.Argabright et al. Fr.Pat. 1.582.372 (1969); C.A.73, 66627 (1970); P.A.Argabright, B.Philips, J.Heterocycl.Chem.1970, 7(3), 725; C.A. 73, 15472, (1970); J.Org.Chem. 1970, 35(7), 2253.
147. G.T.Fsayan, A.A.Balayan Arm.Khim.Zh.(Yerevan) 1971, 24 (10), 932
148. K. Sugai, I.Takeouki Jap.Pat.6.829.385(1968); Jap.Pat.6.892.146 (1968); C.A.70, 78014 (1969).
149. H.Higuchi, M.Ogawa, S.Hayashi, Jap.Pat. 7.003.220 (197).
150. H.Kitano, F.Tamimoto, Chem.Econ.Eng.Rev. 1971, 3(3) 142
151. F.Tamimoto, H.Kitano Jap.Pat. 7.222.588(1972); C.A.77, 88546(197
152. T.C.Frasien, E.D.Zittle, B.E.Lloyd: J.Org.Chem. 15, 1944 (1960)
153. A.Sadler U.S.Pat. 3.483.833 (1969)
154. Z.N.Pazenko si L.I.Chovnik: Ukr.Khim.Zh. 30 (2), 195 (1964); C.A.61, 1866 (1964)
155. Vl.Kabaivanov, Hr.Alamiov God.H.T.I. 1, 11 (1964)
156. Vl.Kabaivanov, Hr.Alamiov God. H.T.I., 2, 11 (1964)
157. A.Matsui, M.Maniwa Jap.Pat. 7.035.657 (1967)
158. K.K.Sinwui Brit.Pat. 1.241.100 (1971); C.A.75, 155.072 (1971)
159. J.Giles: Brev.Elvetian 512.480 (1969); Id.id. Brev.Elvetian 512.481 (1969); Id.id. Germ.Offen. 2.25.891 (1969); Id.id. Ger.Offen 1.953.100 (1970) C.A. 73, 2670 (1970); Id.id. Ger. Offen 1.953.143 (1970)
160. P.D.Smith, G.Kletecka Ger.Offen.2.25.860 (1970)
161. M.Buisson, D.Durant : Fr.Pat. 2.082.651 (1972)
162. H.Kitano, F.Tamimoto : Chem.Econ.Eng.Rev. 3 (3) 142 (1971); C.A. 74, 142691

163. F.Zinstein, E.Assmenn : Ger.Offen 2.209.114 (1972)
164. E.Zittle : U.S.Pat. 3.088.949 (1963); C.A. 60, 2984 (1964)
165. J.W.Churchill, R.C.East : U.S.Pat. 3.318.812 (1967)
166. Y.Sato et.al.: Kagakuto Kogyo (Osaka) 43 (8) 441 (1969); C.A. 71, 124.386 (1969)
167. M.Kaube et.al : Kagakuto Kogyo (Osaka) 43 (6) 323 (1969); C.A. 72, 12689 (1970)
168. Allied Chem.Corp.Fr.Pat. 1.565.591 (1969); C.A.72, 10.076 (1970)
169. B.A.S.F.,A.G.: Fr.Pat. 1.560.174 (1969); C.A.72, 55.517 (1970)
170. A.Sadler U.S.Pat. 3.660.392 (1970)
171. R.Formaini U.S. Pat. 3.554.496 (1970); C.A. 74, 55.296 (1971)
172. S.Horrobin J.Chem.Soc. 1963, 4130
173. G.Illuminati, in "Advances in Heterocycl.Chem" ed.A.R.Matritzky vol.3, Academic Press New York, 1964,p.285
174. A.F.Cockeril și colab. J.Chem.Soc. Perkin II, 1974, 723
175. R.Bacaloglu "Substituția nucleofilă în sisteme azinice. Mecanism și reactivitate" Studii și cerc.chim. 19, 829 (1971)
176. M.Calligani, P.Linda, G.Manno Tetrahedron 23, 813 (1967)
177. R.Bitter și H.Zollinger Angew.Chem. 70, 246 1958 ; Id.id. Helv. Chim.Acta 44, 812 (1961)
178. I.Iorga, C.Csunderlick, M.Safta și G.Ostrogovich "Studii în domeniul 1,3,5-Triazinelor XIX" sub tipar la Rev.Roum.Chim. .
179. E.Allenstein, W.Podszun și J.Weidlein: Z.Anorg.allg.Chem., 408, 53 (1974) .
180. De ex.: C.D.Nenitescu "Chimie organică" Ed.VII, Ed.Bid.și Ped., București (1974), vol.II.pag. 5-7 și edițiile anterioare
181. R.C.Fuson, B.A.Bull "Chemical Reviews" 15, 275 (1934)
182. a) M.H.Hashmi et al. Pakistan J.Sci.Res. 15 (1) 7-10 (1963)
b) M.G.Brown J.Chem.Soc. 1956, 2293,86.

183. E Smolin, F. Rappoport: "s-Triazines and derivatives" Intersc. Publ. Inc. New York, London (1954). p.149 + 152 și lit. aferentă
184. G. Ostrogovich, E. Catalina și I. Iorga: Bul. st. și tehn. al Inst. Polit. Timișoara 19 (33), 223 (1974)
185. Morgan, Bardwell, Cullis J. Chem. Soc. 1950, 3190
186. R. C. Fuson, Ch. W. Tullock J. Am. Chem. Soc. 56, 1638 (1934)
187. Koenigs Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2364 (1898).
188. C. F. Cullis, M. H. Hashmi J. Chem. Soc. 1956, 2512.
189. Dal Nogare, Norris și Mitchell, Anal. Chem. 23, 1473 (1951); S. Patay "The Chemistry of the Carbonyl Group" Inters. Publish. Comp. (1961), 407.
190. J. Adachi, Anal. Chem. 23, 1491 (1951); Houben Weyl, Meth. Org. Chem. II, 939, G. Thieme Verlag 1953.
191. K. Fujiwara, Sitz.-ber. Natur for. Ges. Rostock N. F. 6, 33 (1914); C. A. 11, 3201 (1917); R. Trubaut, Bull. de la Fed. internat. pharmaceutique, Amsterdam, 23, 432 (1949).
192. Chr. Grundmann, H. Schroeder, J. A. C. S. 78, 2447 (1950).
193. A. Pinner, Ber. 23, 2919 (1890); 28, 473 (1895)
194. K. Dachlauer, Ger. Pat. 671.705 (1939).
195. W. Klarer, F. Wrich: Helv. Chim. Acta 27, 1762 (1944)
196. Chr. Grundmann, L. Schweinicke, E. Reyer Ber. 87, 10 (1954).
197. Koji Nakanishi "Infrared absorption Spectroscopy - practical" Holden-Day, Inc., San Francisco & Nankodo Co. Ltd. Tokyo 1962; M. Avram și G. D. Mateescu "Spectroscopia I.R. Aplicații în Chim. Org." E. T. Buc. 1966.
198. R. P. Bell, H. C. Longuet-Higgins J. Chem. Soc. 1946, 436; C. A. 40, 6947 (1946).
199. C. F. Cullis, M. H. Hashmi J. Chem. Soc. 1957, 1548; Id. id., Ibid. 1957, 3080.

200. L. Pauling "Chimie generală" Ed. Stiint. Buc. 1972, pag. 472
201. C. Liteanu "Chimie Analitică cantitativă. Volumetria" Ed. Did. și Ped. București 1964, pag. 224.
202. R. P. Bell, O. M. Lidwell Proc. Roy. Soc. A., 176, 88 (1940);
J. C. Jungers, L. Sajus "L'analyse cinétique de la transformation chimique" Ed. Technip. Paris, 1967 vol. I. pag. 196.
203. J. R. Hulett J. Chem. Soc. 1965, 1166.
204. Lapworth J. Chem. Soc. 1904, 30
205. Rice, Fryling J. A. C. S. 47, 382 1925 .
206. R. P. Bell și K. Yates J. Chem. Soc. 1962, 1927.
207. R. P. Bell și Spiro J. Chem. Soc. 1953, 429
208. a/ P. D. Bartlett J. A. C. S. 56, 967 (1934).
b/ P. D. Bartlett și Vincent J. A. C. S. 57, 1596 (1935).
209. C. Rappe Acta Chim. Scand. 20, 1721 1966 ; 21, 357 (1967);
22, 219 (1968).
210. Swain și Dunlap J. A. C. S. 94, 7204 (1972)
Thorpe, Warketin Can. J. Chem. 50, 3279 (1972)
Cox, Warketin Can. J. Chem. 50, 3233 (1972)
Knipe, Cox J. Org. Chem. 38, 3429 (1973); J. Chem. Soc. Perkin
I, 1973, 139.
211. K. Schwetlick "Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen" VEB Dtsch. Verlag de Wiss. Berlin 1971
p. 914.
212. L. Pauling "Chimie generală" Ed. ști. București 1972, p. 472.
213. Pat. S. U. A. 2.884.383, C. A. 54, 1923 (1960).
214. Pat. RFG. 1.107.448, C. A. 56, 8731 (1962)
215. a/ Ko Wakabayashi et al. Yuki Gosei Kagaku Shi 27, 863 (1969)
[C. A. 72, 3469 (1970)]; b/ Ibid. 28, 333 (1970) [C. A. 72, 132679
(1970)].

216. Pat.Jap. 7.041.592, C.A. 75, 5964 (1971); Pat.Jap. 7.039.825, C.A. 75, 5961 (1971); Pat.Jap.7.102.026, C.A. 74, 125.737 (1971)
217. E.Kober, J.Org.Chem. 26, 2270 (1961).
218. Chr. Grundmann, Ber. 97, 3262 (1964).
219. a/. KoWakabayashi et al., Bull Chem.Soc.Jap. 42, 2924 (1969),
b/. Pat.Jap. 11.750, C.A. 68, 78.316 (1968); c/. Pat.Jap. 7.111.664, C.A. 75, 59.562 (1971).
220. J.v.Braun, W.Rudolf, Ber.67, 1769 (1934); Pat.ger. 694.479 (1942).
221. F.J.Stepanov, M.J.Shiroкова, J.Obs.Him. 35, 941 (1955);
Pat.S.U.A. 3.418.228, C.A. 70, 67.683 (1969).
222. Pat.S.U.A. 2.426.091 (1944); Pat.S.U.A. 2.375.545 (1945).
223. J.K.Chakrabarti et al. J.Chem.Soc.Perkin I.1973, 2499.
224. I.Iorga, R.Bacaloglu și G.Ostrogovich, Inst.Politehnic "Tr. Vuia" Timișoara, Lucrări tehnico-științifice, Chimie și Tehnol. Chimică sesiunea de com.șt. organizată în cadrul festivalului "Cântarea României" 13-15 mai 1977, p.121-128.
- 225.a/R.F.Collins Chem. & Ind. 22, 704 (1957); R.Foster, Ibid. 21, 1418 (1959).
b/. H.A.Benessi și H.Hildebrand, J.A.C.S. 71, 2703 1949 .
226. G.Ostrogovich, E.Flieggl și R.Bacaloglu, Bul.Șt.și tehn.I.P.T. Tom 18 (32), 105 (1973).
227. Frost-Pearson "Kinetics and Mechanism: a Study of Homogenous Chemical Reactions". J.Wiley 1956, p.48.
228. E.Catalina, I.Iorga și G.Ostrogovich, Bul.Șt.și Tehn.I.P.T. Tom 19 33 fasc.2/1974 Seria Chimie, p.223.
229. A.Ostrogovich, Gazz.Chim.Ital. 25,II,422 (1895).
230. G.Ostrogovich, date inedite.
231. G.Ostrogovich, I.Iorga și M.Nuțiu, Bul.Șt. și tehn.I.P.T. Seria Chimie, Tom 17 (31), Fasc. 2/1972 p.89.

232. A.Ostrogovich, Gazz.Chim.Ital. 26, II, 536 (1996); Ann.291, 337 (1896).
233. A.Ostrogovich și G.Ostrogovich, Gazz.Chim.Ital.68, I, 688 (1938).
234. A.Ostrogovich, Gazz.Chim.Ital a/ 41, II, 70 1911 ; b/ 44, II, 563 (1914) .
235. Ko Wakabayashi, Maseru Tsunoda și Yasushi Suzuki, Bull.Chem. Soc.Jap. 42, 10 (1969).
236. Pat.Jap. 6805752; C.A. 69, 96787 (1968).
237. Pat.S.U.A. 3.014.907; C.A. 56, 8730 (1962).
238. Pat. Jap. 15889 (1967); Pat.jap. 25170 (1967); Pat. jap. 5752 (1968).
239. Pat.Brit. 912.112; C.A.58, 10219.
240. Pat. Jap. 7102026.
241. Pat.Ger. 891.766 1938 ; Ullmann's Enzyklop.Tech.Chem.XII. 758; Sinnaker-Weingartner Tehnologie Organică IV, 535 F.T. Buc. 1959 .
242. Witold Witkowski, Biul.Inst.Ochr.Rosl. Pol. 1972, no.52, 249-74; C.A.79, 74867 (1973).
243. Pat.Ger. 2.243.621 (1973).
244. Pat.S.U.A. 3.275.578 (1966); C.A. 66, 34029,(1967).
Pat.Jap. 7.416.797 (1974); C.A.82, 58894 (1975).
Pat.Ger. 1.943.532 (1971); C.A.74, 126.727 (1971).
Pat.Jap. 7.100.999 (1970); C.A.73, 4829 (1970).
Pat.S.U.A. 3.823.176 (1974); C.A. 82, 17995 (1975).
Pat.olandez 6.516.834 (1966); C.A. 66, 3414 (1967).
Pat. spaniol 354.630 (1970); C.A. 73, 26.258 (1970)
Pat. francez 1.375.991 (1964); C.A.62, 14902 (1965).
245. Pat.ger. 2.251.649 (1973); C.A. 72, 19763 (1973).
Pat. jap. 7.013.713 (1970); C.A.73, 88601 (1970).
Pat. jap. 10.632(1963); C.A. 68, 30595 (1968).

- Pat.ger. 1.957.023 (1971); C.A. 72, 118.968 (1971).
- Pat.S.U.A. 3.662.030 (1972); C.A. 77, 62795 (1972).
246. H.Piechota, *Kunststoffkunstschau* 12 (4), 191 1965 ; C.A. 65, 10737 (1966).
- H.Piechota, *J.Cellular Plastics* 1(1), 186 (1965); C.A. 62, 2875 (1965);
247. Pat.S.U.A. 3.662.030 (1972); C.A. 77, 62,995 (1972).
- Pat.jap. 7.009.197 (1970); C.A. 73, 15798 (1970).
- Pat.jap. 7.103.397 (1971); C.A. 74, 126.813 (1971).
248. Pat.S.U.A. 3.700.739 (1972); C.A. 78, 30.723 (1972).
249. Lee Kindley, H.Pedali și N.Filipescu: *S.P.E.Trans.* 2, 122-5 (1962); C.A. 57, 4837 (1962).
250. Pat.S.U.A. 3.509.076; C.A. 73, 4535 (1970).
251. Pat.jap. 6.803.086 ; C.A. 69, 52793 (1968).
- Pat.brit. 927.175; C.A. 59, 5327 (1963).
252. Pat.ger. 2.238.568; C.A. 78, 125.333 (1973).
253. H.Piechota, *J.Cellular Plastics* 1 (1), 186 (1965); C.A. 62, 2875
254. Pat.S.U.A. 3.189.565; C.A. 63, 10.135 (1965).
255. Pat.span. 377.873; C.A. 137.427 (1973). Pat.jap.7.225.231. C.A. 78, 73.141 (1973).
256. Pat.brit. 1.211.206; C.A. 74, 43.110 (1971).
- Pat.S.U.A. 27.541; C.A. 78, 137.278 (1973).
257. Pat.franc. 2.116.176; C.A. 78, 125.450 (1973).
- Pat.S.U.A. 3.054.760; C.A. 57, 16.897 (1962).
258. Dosar OSIM Nr. 98.288/1979 "Ignifuganți pentru poliuretani pe bază de 2,4,6-trihaloalchil-1,3,5-triazine" R.Bacaloglu, I.Iorga L.Cotarcă et.al.
259. Dosar OSIM 98289/1979 "Procedeu pentru obtinerea 2,4,6-trihaloalchil-1,3,5-triazinelor" R.Bacaloglu, L.Cotarcă, I.Iorga et.al.
- 260 G.Ostrogovich și I.Iorga : "Asupra clorurării acetonitrilului".

Sesiunea de comunicări a lucrărilor științifice de colaborare cu producția, organizată în cinstea aniversării semicentenarului PCR, 24-25 aprilie 1971 .

261. L.Spiegel, B. 40, 1734.
E.T.McBee, O.R.Pierce și R.O.Bolt, Ind.Eng.Chem. 39, 391 (1947); C.A.41, 3470 (1947).
262. J.V.Korshun, Trud.Kharkov.Khim.Technol.Inst.Im.S.M.Kirova 4, 119 (1944); C.A. 42, 6050 (1948).
263. W.F.Edgell, Casper J.Ultee, J.Chem.Phys. 27, 543 (1957).
264. E.N.Zillberman, E.M.Mizinov, S.M.Danov, Izv.Vyssh.Ucheb.Zaved.Khim.Tekhnol. 17, (4), 586 (1974); C.A.81,25012 (1974).
265. A.V.Kirsanov, G.I.Derkash, Zhur.Obsch.Khim. 26, 2009 (1956); C.A.51, 1822 (1957).
266. J.v.Braun, W.Rudolph, Chem.Ber. 67, 1769 (1934).
267. Backurts, Ber. 9, 1954 (1878).
268. Pat.ger. 694.479 (1942).
269. M.Kosugi, H.Takeouki și T.Migita, Bull.Chem.Soc.Jap. 42, 30 (1969).
270. A.Bruylants, M.Tits, C.Dieu și R.Gauthier, Bull.Soc.Chim.Belge 61, 366 (1952).
271. Pat.engl. 750.712 ; C.2857 (1957).
272. BIOS Final Report 1480; Houben-Teyl 5/3, 634. (1962)
273. Pat.S.U.A. 3.418.228 (1968).
274. Pat.S.U.A. 2.425.091 (1947).
275. Ko Wakabayashi, M.Tsunoda și I.Suzuki, Bull.Chem.Soc.Jap. 44,(1) 148 (1971).
276. A.Ostrogovich, Bull.Soc.St.Cluj 4, 521 (1929); C.A. 24, 2120 (1933).
277. A.Ostrogovich și I.Tanislau Gazz.chim.ital.64, 824 (1934).
278. Pat.Franc. 785.458; Pat.fr. 790.454; Pat.brit. 533.386; C.A.

- 30, 488 2990, 3171 (1936).
279. E.Bloch, H.Sobotka, J. Am. Chem. Soc. 60, 1659 (1938).
280. P.Adams, D.W.Kaiser, G.N.Peters, R.L.Sperry și J.T.Thurston, J. Org. Chem. 17, 1162 (1952); Pat. brit. 691.606 (1953); C.A. 47, 68.741, 12.826 (1953).
281. G.Ostrogovich: rezultate inedite.
282. a/ K.B.Lynn, J. Phys. Chem. 69, 687 (1965).
b/ S.S.Bieschler și R.W.Taft, J. Am. Chem. Soc. 79, 4927 (1957).
c/ A.R.Ameli, J. Am. Chem. Soc. 77, 4729 (1955).
d/ M.I.Vinnik și Y.V.Moiseyev, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 138, 149 (1961); 143, 1127 (1962); Tetrahedron 19, 1441 (1963); Kinetica i Kataliz 5, 253 (1964).
283. a/A.Ostrogovich, Gazz. Chim. Ital., 26, II, 563 (1896); Ann. 291, 377 (1896);
b/ G.J.Burrows, L.E.Fawsitt J. Am. Chem. Soc. 105, 609 (1914).
c/ F.Kedzy, A.Bruylants, Bull. soc. chim. Belge 69, 602 (1960).
d/ G.Ostrogovich, R.Bacaloglu, Rev. Roumaine Chim. 10, 1111 (1965).
284. A.Ostrogovich Gazz. Chim. Ital., 44, 572 (1914).
285. a/ G.Ostrogovich și M.Safta Rev. Roumaine Chim., 15, 799 (1970); J. Chromatogr. 69, 219 1972 ; Rev. Roumaine Chim. 17, 2043 (1972).
b/ N.V.Hromov-Borisov, E.V.Kisareva, Zhur. Obščei Khim. 29, 3010 (1959).
286. G.Ostrogovich, R.Bacaloglu, Studii și Cerc. St. Chim. Acad. RPR. Baza Timișoara, 2, fasc. 3 - 4, 277 (1960).
287. Dosar OSIM nr. 90.220/4.05.1977: Procedeu de obținere a acidului cianuric, a 2,6-di-t-Bu-fenolului și a izocianuratului de tris 3,5-di-t-Bu-4-hidroxibenzil . G.Ostrogovich, R.Bacaloglu, I.Iorga, C.Csunderlick, Gr.Pop și I.Gross.

288. K.Fukui, T.Tanimoto, H.Kitano, Bull Chem.Soc.Jap. 38, 1586
1965 .
289. Pat.elv. 512.480 1969 .
290. Pat.brit. 1.076.143; C.A.68, 68673 1968 .
Ger.offen 1.953.143 1970; C.A.73, 99578.
291. Pat.S.U.A. 3.270.091 1966 .
292. Houben-Weyl: "Methoden der Org.Chem." G.Thieme Ver.Stuttgart
1962, vol.V/3, p.687.
293. N.N.Kalibabčik, V.D.Pohodenko, J.Org.Him.4, 329 1968 .
294. R.Bacaloglu: Teză de doctorat Inst.Politehnic "Tr.Vulia"
Timișoara, 1968.
295. a/ A.J.Kolka, J.P.Napolitano, A.H.Filbey și G.G.Ecke: J.Org.
Chem. 22, 642-6 1957 ; C.A. 52, 1946 1958 .
b/ R.Storch, R.Seydel: Angew.Chem. 69, 699 1957 .
c/ Pat.S.U.A. 3.051.762; C.A.56, 1402 1963 .
d/ A.A.Volodkin, V.V.Ershov: Izv.Ak.Nauk SSSR Ser.Khim.Nauk
1962, 342-5.
296. Meerwein și Bersin, Ann, 476, 113 1929 .
297. I.Iorga, D.Ciubctaru, I.Florea și I.Kaier: Cercetări în
curs de brevetare.
298. Pat.fr. 1.331.448 1963 .
299. Pat.fr. 1.344.909 1964 ; C.A. 60, 11944 1964 .
300. Pat.fr. 1.553.473 1969 ; C.A. 72, 66.634 1970 .
301. J.Kahovec, J.Pospisil: Coll.Czech.Comm. 33, 747, 1409 1968
302. Pat.fr. 1.553.473 1962 ; C.A.72, 66.639 1970 .
303. T.H.Coffield, A.H.Filbey, G.G.Ecke, A.I.Kolka: J.Chem.Soc.
72, 5019 1957 .
304. Pat.S.U.A. 3.000.900 1960 ; C.A.56, 423 1960 .
305. Pat.jap. C.A.83, 60609 1975 ; C.A.82, 31.928 1975 .

306. Pat.brit. 1.299.806; C.A.78, 137.360 (1973).
307. Pat.S.U.A. 3.270.091 (1966). Pat.S.U.A. 3.281.505 (1966).
308. Pat.S.U.A. 3.270.091 (1966).
309. Pat.S.U.A. 3.702.858 (1972); C.A.78, 85.353 (1973).
310. Pat.ger. 2.237.849 (1973); C.A.78, 125.337 (1973).
311. Pat.jap. C.A.82, 72.624 (1975).
312. F.Cramer, K.Pawelzik și J.Kupper: *Angew.Chem.*1956, 20, 649.
313. F.C.Schaefer și G.Peters: *J.Org.Chem.* 26, 2773 (1961).
314. A.Pinner: *Ber.* 25, 1625 (1892).
315. F.Kraft și A.Hansen: *Ber.* 22, 803 (1889). F.Kraft și E.König: *Ber.* 23, 2.388 (1890).
316. A.R.Ponzie și E.Keley în "Organic Synthesis vol. 1, pag.6.
317. R.Hirt, H.Niedecker și R.Berthold: *Helv.Chim.acta* 35, 1365 (1952).
318. H.Erdmann: în L.Vanino "Handbuch der Preparative Chemie II, pag.12 (1914).
319. Job și Reich: *Bull.Soc.Chim.France* 33, 1416 (1923).
320. Ch.Grundmann și V.Mini: *J.Org.Chem.* 29, 673 (1964).
321. G.Ostrogovich: rezultate inedite
322. G.Ostrogovich, R.Bacaloglu, A.Hemes și M.Poraru: *tudii de cerc.st.chimice*, Acad.R.P., R.Baza Timișoara, Tom VIII. 1-2 59 (1961).
323. G.Korndorfer: *Arch.der Pharm.* 241, 449-78; C.1903.I.938
324. Ch.Grundmann și E.Beyer: *Chem.Ber.* 83, 452 1950 ; C.1951. I.1448.
325. Pat.S.U.A. 1.390.116
326. G.Ostrogovich și Elena Catalina: *Bul.st.și tehnic al I.R.P. Seria Chimie*, Tom 19 33 , fasc.1/1974 p.7-12.

327. D.R.P. 689.391 /1939/; C.II.4355 /1939/.
328. G.Ostrogovich și R.Bacaloglu, Studii și Cerc.St.Chim:Acad.
RPR Basa Timișoara 7, fasc. 3-4, 277 /1960/.