

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ  
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ  
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ  
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

**ԽՄՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՂԻԱ**

Վ. Գ. Ազատյան (գիտ. քարտուղար), Ա. Հ. Ալլուջյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Քառայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մնջոյան (պատ. խմբագրի), Հ. Հ. Զարիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Բրմոյան:

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

*В. Д. Азатян (ученый секретарь), А. А. Алчуджян, А. А. Ароян, В. Г. Африкян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. Л. Минджоян (ответ. редактор), В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (зам. редактора), О. А. Чалтыкян.*

*Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամութեան, 24:*

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24.

---

ВФ 03115

Заказ 114

Изд. 1841

Тираж 600

---

Տպագրվել է նախընտրված 31/V 1960 թ. Ստորագրվել է տպագրության 10/VIII 1960 թ.

Объем 9 печ. л.

---

Типография издательства АН АрмССР, Ереван, Барекамутян, 24.

М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян

## Исследование электроосаждения металлического галлия из алюминатных растворов

С о о б щ е н и е I

Вопрос получения металлического галлия непосредственно электролизом из алюминатных растворов, наряду с получением его из чистых хлоридных и галлатных растворов, интересует многих авторов.

Однако в литературе в недостаточной степени освещаются вопросы напряжения разложения и потенциалов выделения в зависимости от плотности тока, концентрации растворов, температуры и материала катода. В качестве катода в основном применяется ртуть.

Сатман и Нахтриб [1] выделяли металлический галлий из раствора галлата 0,01 м. Ga в 2,5 н. NaOH при плотности тока  $D_k = 0,03 \text{ А/см}^2$  и напряжении 4—6 вольт на вольфрамовом катоде. В качестве анода использовалась платина. По данным авторов, получаются массивные поликристаллические осадки также из растворов 0,05 н. HCl и 0,003 м. Ga на платиновом катоде при плотности тока от 0,013 А/см<sup>2</sup> до 0,033 А/см<sup>2</sup>. Однако исследователей не интересовала природа покрытий, они использовали электроосажденный галлий с целью измерения потенциалов и при этом нашли, что стандартный электродный потенциал галлий-ион-галлия в водном растворе при 25°C равен  $0,550 \pm 0,005$  в.

Фрари [2] получал галлий 97% чистоты электролизом из щелочного раствора галлия, получаемого из смеси растворов алюмината и галлата щелочного металла на катоде из нержавеющей стали.

Получение галлия [3] при производстве глинозема по методу Байера основано на том, что окись галлия имеет более кислые свойства, чем окись алюминия. При фракционной карбонизации алюминатных щелоков содержание окиси галлия в окиси алюминия доходит до 3%. Затем осаждают смесь обеих гидроокисей и переводят их в хлориды. Разделение обоих хлоридов производится этиловым эфиром, в котором хлорид алюминия нерастворим. Металлический галлий получают электролизом чистого хлорида галлия.

Вальдо [4] предлагает раствор, направляемый на электролиз, с отношением растворимого алюминия к растворимому галлию не ниже 25:1 и не выше 100:1.

Гольдшмидт [5] считает возможным получать металлический галлий электролизом из смеси водных растворов алюмината и галлата натрия. В качестве катода используется ртуть как коллектор для получения металлического галлия.

Наконец, Бретек [6] извлекает галлий электролизом из алюминатных растворов, получаемых при производстве глинозема по способу Байера. Растворы берутся до или после декомпозиции по Байеру. Катод—ртуть; анод—никель. Температура 40—50°,  $D_k = 0,45 \text{ А/дм}^2$  или выше, лишь бы потенциал катода не превышал 1,9 вольта. Кроме галлия выделяются ванадий и кремний.

Папп, Хейя, Овер [7] осаждают галлий из смеси алюмината и галлата натрия, растворенного в 10—14% растворе едкого натра, при плотности тока 0,8 А/см<sup>2</sup>. При исходном отношении Al:Ga выше 100 электролиз практически не идет. Нижним пределом концентрации галлия при электролизе является 10 мг/л.

Настоящее исследование посвящается изучению электроосаждения галлия из щелочных алюминатных растворов, а также из растворов без алюминия с целью получения необходимых данных для изучения электроосаждения галлия из алюминатных растворов, полученных из нефелиновых снейнтов при их комплексной переработке.

### Экспериментальная часть

Раствор  $\text{GaCl}_3$  концентрации 0,003 м. Ga и 0,08 н. по  $\text{HCl}$  готовился растворением металлического галлия чистотой 99,99% по галлию в дважды перегнанной соляной кислоте, в колбе с обратным холодильником при нагревании [1].

Раствор  $\text{NaGa}(\text{OH})_4$  0,01 м. по Ga и 2,5—2,6 н. по  $\text{NaOH}$  готовился аналогично. Солянокислый раствор осаждался аммиаком. Полученный гидрат окиси галлия промывался горячей водой до исчезновения хлорид-иона, затем растворялся в 2,5 н.  $\text{NaOH}$ , не содержащем  $\text{CO}_2$ . Содержание Ga в растворах проверялось комплексометрическим методом [8]. При приготовлении щелочного раствора галлата с содержанием Al мы придерживались указаний авторов [4, 9], что лучше всего выделить галлий из растворов с отношением Al:Ga большим, чем 25:1, и меньшим, чем 100:1, и что в интервале концентраций от 1 до 5 н. по  $\text{NaOH}$  и отношении  $\text{Al}:\text{NaOH} = 1:3$  получают стойкие истинные растворы.

Для исследования служила установка (рис. 1), состоящая из двух частей: левая относится к цепи для проведения электролиза, правая — к компенсационной установке.

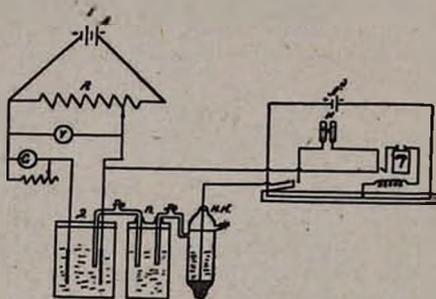


Рис. 1. Установка для проведения электролиза.

Измерение катодного потенциала производилось компенсационным методом при помощи потенциометра Рапса. Момент компенсации отмечался по нуль-гальванометру чувствительностью  $5 \cdot 10^{-6}$  А. Поляризуемое напряжение накладывалось при помощи движкового реостата. Измерение силы тока производилось по миллиамперметру марки М-45.

Электролитической ячейкой служил химический стакан емкостью 100 мл, а электродом сравнения — насыщенный каломельный электрод. Electroды предварительно обрабатывались шлифовкой наждачной бумагой, обезжиривались в растворе  $\text{NaOH}$ , травились в растворе  $\text{HCl}$ .

Выход по току определяли по весу осажденного галлия на электроде и по разности концентраций начального и конечного электролита.

Значение напряжения разложения получено нами экстраполяцией кривых  $J-V$  до тех пор, пока проведенная прямая не пересечет ось потенциала, при силе тока, равной нулю.

Таблица 1

Результаты измерения напряжения разложения и потенциалов выделения металлического галлия  
в зависимости от материала катода

Наименование раствора	и			н			О т н о ш е н и е			Материал катода	Напряжение разложения		Разность потенциала наблюдается.	Разность потенциала, найд. по кривой	Соотв. сила тока в амперах	Пл. электр. в см <sup>2</sup>	Д <sub>к</sub> = А/см <sup>2</sup>
	по Ga	по HCl	по NaOH	Ga(OH) <sub>3</sub> NaOH	Al NaOH	Al Ga	№ вольт	t°С									
GaCl <sub>3</sub>	0,003	0,08	—	—	—	—	платина гладкая	1,80 н	13	0,84	—	0,049	0,756	0,065			
HCl	—	—	—	—	—	2,30											
GaCl <sub>3</sub>	0,003	0,08	—	—	—	—	вольфрам	2,21	29	0,75	—	0,0023	0,63	0,036			
HCl	0,01	—	—	—	—	2,4											
NaGa(OH) <sub>4</sub>	—	—	2,5	0,004	—	—	платина	2,16	23	—	0,699	0,064	0,756	0,0085			
NaOH	—	—	2,5	—	—	2,37 н											
NaGa(OH) <sub>4</sub>	—	—	2,6	0,01	—	—	платина	2,46	17	—	0,706	0,010	0,756	0,013			
NaOH	—	—	2,6	—	—	2,65											
NaGa(OH) <sub>4</sub>	—	—	2,6	0,013	—	—	железо Армко	2,05	21	—	0,860	0,009	0,50	0,018			
NaOH	—	—	2,6	—	—	2,10 н											
Al—Ga	—	—	2,6	—	1,3	42:1	железо Армко	2,50	25—26	—	0,889	0,013	0,56	0,023			
NaOH	—	—	2,6	—	—	2,46											
Al—NaOH	—	—	2,6	—	1,3	—	железо Армко	2,05 н	25—26	—	0,889	0,013	0,56	0,023			
NaGa(OH) <sub>4</sub>	—	—	2,6	—	—	2,50											
NaOH	—	—	2,6	—	—	—	железо Армко	2,46	21	—	0,860	0,009	0,50	0,018			
Al—NaOH	—	—	2,6	—	1,3	2,10 н											
NaGa(OH) <sub>4</sub>	—	—	2,6	—	—	—	железо Армко	2,50	25—26	—	0,889	0,012	0,30	0,040			
NaOH	—	—	2,6	—	—	2,46											

### Результаты измерения

На рисунках 2—7 нами приведены кривые зависимости силы тока от напряжения ( $J-V$ ) для растворов  $\text{GaCl}_3$ , 0,003 м. по Ga и 0,08 н. по  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaGa}(\text{OH})_4$ , 0,01 м. по Ga и 2,5 н. по  $\text{NaOH}$ , для раствора Al—Ga с отношением Al:Ga = 42:1 и Al:NaOH = 1:3.

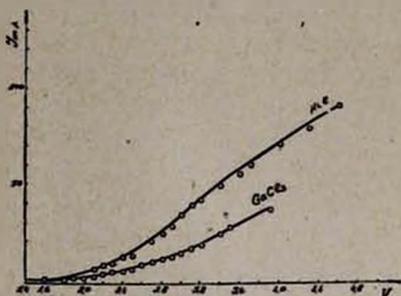


Рис. 2. Кривые  $J-V$  для растворов  $\text{GaCl}_3$ , 0,003 м. по Ga и 0,08 н.  $\text{HCl}$ . Катод—вольфрам, анод—платина.

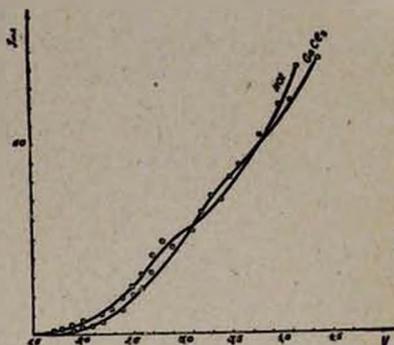


Рис. 3. Кривые  $J-V$  для растворов  $\text{GaCl}_3$ , 0,003 м. по Ga и 0,08 н.  $\text{HCl}$ . Катод и анод—платина.

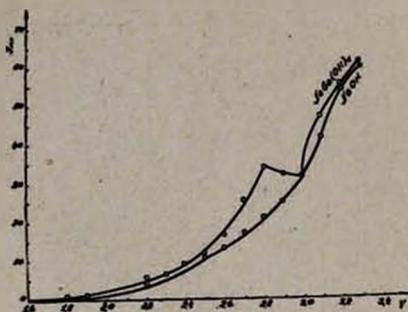


Рис. 4. Кривые  $J-V$  для растворов  $\text{NaGa}(\text{OH})_4$  и 2,5 н.  $\text{NaOH}$ . Катод—вольфрам, анод—платина.

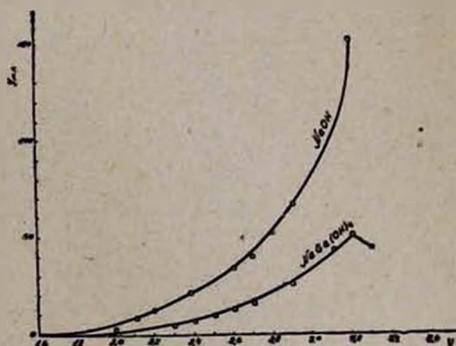


Рис. 5. Кривые  $J-V$  для растворов  $\text{NaGa}(\text{OH})_4$  и 2,5 н.  $\text{NaOH}$ . Катод и анод—платина.

для чистых растворов 0,08 н.  $\text{HCl}$  и 2,5 н.  $\text{NaOH}$ , а также для раствора Al—NaOH с отношением Al:NaOH = 1:3, на различных электродах (платине, вольфраме, железе Армко).

В таблице 1 приведены значения результатов измерения напряжения разложения, потенциалов выделения и плотностей тока.

### Обсуждение результатов

Из таблицы 1 видно, что напряжение разложения для раствора  $\text{GaCl}_3$ , 0,003 м. по Ga и 0,08 н.  $\text{HCl}$  на гладкой платине—1,8 и 2,3 вольта, а для чистого раствора 0,08 н.  $\text{HCl}$  2,21 вольта.

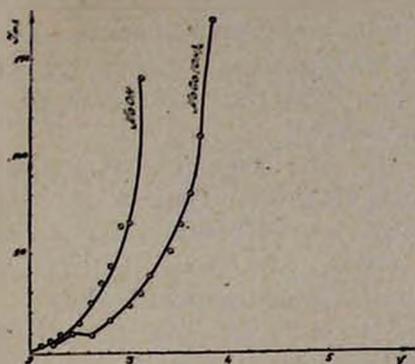


Рис. 6. Кривые  $J-V$  для растворов  $\text{NaGa}(\text{OH})_4$  и 2,5 н.  $\text{NaOH}$ . Катод—железо Армко, анод—платина.

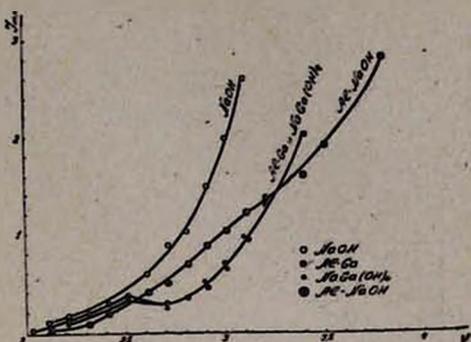


Рис. 7. Кривые  $J-V$  для растворов  $\text{Al-Ga}$ . Катод—железо, анод—платина.

Напряжение разложения для раствора  $\text{GaCl}_3$  0,003 м. Ga и 0,08 н. по  $\text{HCl}$  на вольфраме 2,23 и 2,4 в., а в растворе 0,08 н.  $\text{HCl}$  принимает значение 2,16 в. (рис. 2, 3).

Продуктами электролиза могут быть  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ , Ga, а также кислородные кислоты хлора.

Напряжение разложения для раствора галлата 0,01 м. по Ga и 2,5—2,6 н. по  $\text{NaOH}$  на вольфрамовом катоде 2,37 и 2,47 вольта, а соответствующее значение для чистого раствора 2,5 н.  $\text{NaOH}$  доходит до 2,65 в.

Напряжение разложения для раствора галлата 0,01 м. по Ga и 2,5—2,6 н. по  $\text{NaOH}$  на гладкой платине — 2,58 в., а для чистого раствора 2,6 н.  $\text{NaOH}$  2,05 в. (рис. 4, 5).

Напряжение разложения для раствора 0,01 м. по Ga и 2,6 н. по  $\text{NaOH}$  на железном катоде 2,10 и 2,50 в., а соответствующее значение для чистого раствора 2,6 н.  $\text{NaOH}$  2,46 в. (рис. 6).

Напряжение разложения для раствора  $\text{Al-Ga}$  с отношениями  $\text{Al:Ga} = 42$  и  $\text{Al:NaOH} = 1:3$  на катоде из железа Армко 2,05 и 2,50 в. аналогично чистому раствору галлата натрия той же концентрации (рис. 7). Продуктами электролиза могут быть  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2$ , Ga.

Значения напряжения разложения, полученные нами на основании экспериментальных данных экстраполированием кривых  $J-V$ , кажутся нам относительно высокими и недостаточно надежными.

Крмояном [10] в свое время было показано, что данные Леблана о напряжении разложения в случае растворов соляной кислоты ненадежны и что напряжение разложения может иметь реальный смысл только при определенной плотности тока, а следовательно, нельзя преуменьшать важности определения плотности тока при определении потенциала разложения.

Реальная величина потенциала разряда определяется нами методом поляризационных кривых для каждого электрода в отдельности.

На рисунках 8—13 представлены поляризационные кривые для тех же растворов при тех же условиях электролиза, откуда вычислены потенциалы выделения металлического галлия и плотности тока  $A/cm^2$  на вольфраме, платине и железе Армко.

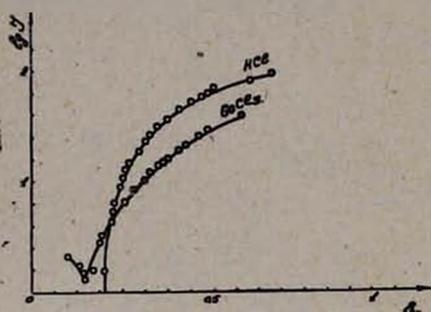


Рис. 8. Поляризационные кривые  $IgJ-E_x$  для раствора  $GaCl_3$ , 0,003 м. по Ga и 0,08 н.  $HCl$ .

Катод—вольфрам, анод—платина.

на вольфрамовом катоде при потенциале 0,75 в. и плотности тока  $0,036 A/cm^2$ , а на платиновом катоде при потенциале 0,84 в. и плотности тока  $0,065 A/cm^2$ .

На поляризационной кривой катода  $IgJ-E_x$  (рис. 10, 11, 12) при электролизе раствора галлата 0,01 м. по Ga и 2,5 н. по  $NaOH$  наблюдается резкое изменение потенциалов в зависимости от логарифма силы тока при выделении галлия как на катоде из вольфрама, платины, так и из железа Армко.

При повышении потенциала на величину, соответствующую некоторому отрезку на абсциссе, сила тока оказывается постоянной (предельный ток). При дальнейшем повышении потенциала сила тока вновь возрастает. Соответствующая ей плотность тока—та, при которой выделяется галлий.

Металлический галлий выделяется при потенциале 0,699 в. и плотности тока  $0,085 A/cm^2$  на вольфраме, на платине при потенциале 0,699 в. и плотности тока  $0,013 A/cm^2$ , а на железе Армко при потенциале 0,860 в. и плотности тока  $0,018 A/cm^2$ .

Наблюдается, что для установления потенциала выделения металлического галлия из растворов галлатов на вольфраме и платине требуется длительное время, как и в случае растворов  $GaCl_3$ , что, конечно, сказывается на выходе по току.

Из хода кривых поляризации катода  $IgJ-E_x$  (рис. 8, 9) при электролизе раствора 0,003 м. по Ga и 0,08 н. по  $HCl$  на катодах из платины и вольфрама наблюдается относительно плавное изменение разности потенциалов в зависимости от силы тока на катоде. В данном случае потенциал выделения мы определяем визуально, по появлению на электродах продуктов электролиза. Металлический галлий из раствора  $GaCl_3$ , 0,003 м. по Ga и 0,08 н. по  $HCl$  выделяется

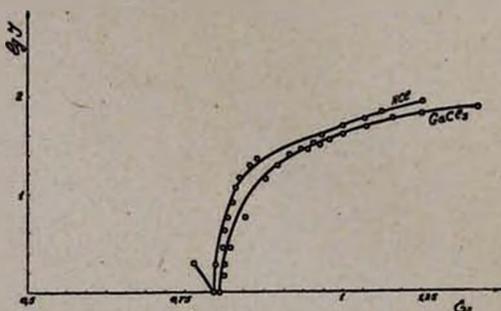


Рис. 9. Поляризационные кривые  $IgJ-E_x$  для раствора  $GaCl_3$ , 0,003 м. по Ga и 0,08 н.  $HCl$ .

Катод и анод—платина.

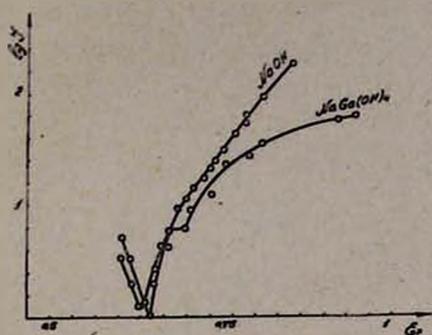


Рис. 10. Поляризационные кривые  $lgJ-E_x$  для растворов  $NaGa(OH)_4$  и 2,5 н.  $NaOH$ . Катод—вольфрам, анод—платина.

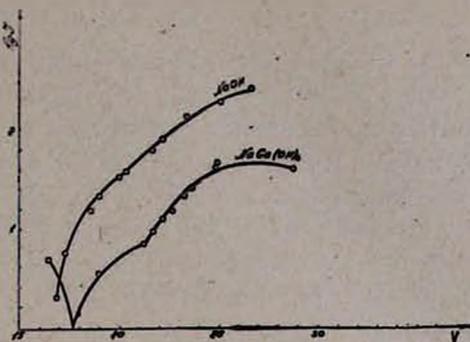


Рис. 11. Поляризационные кривые  $lgJ-E_x$  для растворов  $NaGa(OH)_4$  и 2,5 н.  $NaOH$ . Катод и анод—платина.

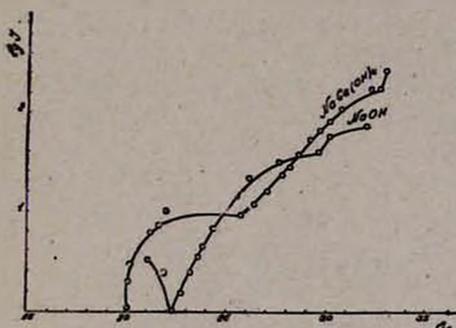


Рис. 12. Поляризационные кривые  $lgJ-E_x$  для растворов  $NaGa(OH)_4$  и 2,6 н.  $NaOH$ . Катод—железо, анод—платина.

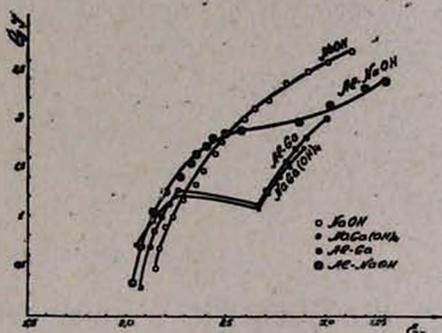


Рис. 13. Поляризационные кривые  $lgJ-E_x$  для растворов Al—Ga. Катод—железо, анод—платина.

Наибольший выход по току получается на железном катоде Армко из растворов галлатов при температуре 75—80°C. Замечается понижение выхода по току с понижением плотности тока и температуры.

На поляризационной кривой  $lgJ-E_x$  для щелочных алюминатных растворов (рис. 13) с содержанием Ga до 0,705 г/л, с отношением Al:Ga = 42:1 и Al:NaOH = 1:3 на железном катоде Армко резкому излому соответствует разность потенциалов 0,889 в. и плотность тока 0,023 А/см<sup>2</sup>, при которых выделяется галлий, равные потенциалу выделения галлия из чистого раствора галлата той же концентрации щелочи при одинаковых условиях электролиза. Присутствие алюминия не сказывается на осаждении галлия. Наблюдается понижение выхода по току от 3,24 до 1,6% с повышением отношения Al:Ga от 35:1 до 50:1.

## В ы в о д ы

1. Изучено электроосаждение галлия из растворов  $\text{GaCl}_3$  0,003 м. по Ga и 0,08 н. по HCl,  $\text{NaGa}(\text{OH})_4$  0,01 м. по Ga и 2,5—2,6 н. по NaOH и из щелочных алюминатных растворов с содержанием Ga при различных отношениях Al:Ga на вольфраме, платине и железе Армко при температурах 13—29° и 75—80°.

2. Определены напряжения разложения тех же растворов, и установлено, что напряжение разложения раствора Al:Ga соответствует напряжению разложения раствора галлата при тех же условиях электролиза на железном катоде Армко.

3. Определены потенциалы выделения и плотности тока в  $\text{A}/\text{см}^2$  металлического галлия из кислых, галлатных, а также из растворов Al—Ga на различных электродах. Установлено, что металлический галлий выделяется из раствора Al:Ga с содержанием Ga до 0,705 г/л. с отношением Al:Ga = 42:1 и Al:NaOH = 1:3 при потенциале 0,889 в. и плотности тока 0,023  $\text{A}/\text{см}^2$ , равных потенциалу выделения галлия из чистого раствора галлата при одинаковых условиях электролиза на железном катоде Армко.

4. Установлено, что при электролизе растворов Al—Ga выход по току уменьшается с увеличением отношения Al:Ga от 35:1 до 50:1

Институт химии  
Совнархоза АрмССР

Поступило 8 IV 1960

**Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Գ. Եղանյան**

### ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐԻՑ ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ԳԱԼԻՈՒՄԻ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻԿ ՆԱՏԵՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ ա ղ ո ղ ու մ 1

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա հետազոտությունը նվիրված է հիմնախին ալյումինատային լուծույթներից, ինչպես նաև ալյումինիում չպարունակող լուծույթներից Ga-ի էլեկտրոլիտիկ նստեցմանը, նպատակ ունենալով ստանալ նեֆելինային սի-նիտների կոմպլեքսային վերամշակման ժամանակ ստացվող ալյումինատային լուծույթներից Ga-ի էլեկտրոլիտիկ նստեցման ուսումնասիրության համար անհրաժեշտ տվյալներ:

Գրականության մեջ բավարար չեն լուսարանված քայքայման լարվածությունները և անջատման պոտենցիալները՝ կախված հոսանքի խտությունից, լուծույթի կոնցենտրացիայից, ջերմաստիճանից և կաթոդի նյութից: Որպես կաթոդ հիմնականում կիրառվել է սնդիկը:

Քայքայման լարվածության արժեքները մենք ստացել ենք J—V կորերի արտարկումով, մինչև տարված ուղին հատի պոտենցիալի առանցքը, որի ժամանակ հոսանքի ուժը՝ J=0-ի հետևյալ լուծույթների համար՝  $\text{GaCl}_3$ —0,003 մոլային ըստ Ga-ի և 0,08 ն. ըստ HCl-ի,  $\text{NaGa}(\text{OH})_4$ —0,01 մոլային ըստ Ga-ի և 2,5 ն. ըստ NaOH-ի գալիում-ալյումինատային

լուծույթների համար  $Al:Ga = 42:1$  և  $Al:NaOH = 1:3$  հարաբերություններով, 0,08 ն. HCl-ի, 2,5 ն. NaOH և  $Al:NaOH = 1:3$  մաքուր լուծույթների համար, տարբեր էլեկտրոդների վրա (պլատին, ուֆրամ և «Արմկո» երկաթ) 13—29° և 75—80°Ց ջերմաստիճաններում (աղյուսակ 1):

Հետազոտությունը կատարվել է մի սխեմայով (նկ. 1), որը բաղկացած է երկու շղթաներից՝ էլեկտրոլիզ կատարելու և կոմպենսացիոն մեթոդով (Ռապսի պոտենցիոմետրի միջոցով) կաթոդի պոտենցիալը չափելու համար: Որպես համեմատական էլեկտրոդ ծառայել է հագեցած կալոմելալին էլեկտրոդը, էլեկտրոդները (պլատին, ուֆրամ, «Արմկո» երկաթ) նախօրոք հղկվել են, լուղազրկվել և դաղվել:

Ելքն ըստ հոսանքի որոշվել է ինչպես նստած մետաղի կշռով, նույնպես և էլեկտրոլիտի սկզբնական և վերջնական կոնցենտրացիաների տարբերություններով:

Պեսք է նշել, որ  $Al:Ga = 42:1$  և  $Al:NaOH = 1:3$  հարաբերությամբ լուծույթի համար քալքայման լարվածությունը «Արմկո» երկաթե կաթոդի վրա 2,05 և 2,5 v է, որը համապատասխանում է նույն կոնցենտրացիայի մաքուր նատրիումի գալատալին լուծույթի քալքայման լարվածությանը: էլեկտրոլիզի պրոդուկտներ կարող են լինել  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2$  և Ga

Որովհետև քալքայման լարվածության տվյալները (աղյուսակ 1), որոնք ստացվել են J—V կորերի արտարկումով, մեզ թվում են համեմատաբար բարձր և ոչ այնքան վստահելի, այդ պատճառով քալքայման լարվածության որոշման համար դիմել ենք ավելի ուշալ մեթոդի՝ որոշակի հոսանքի խտության դեպքում քվեռացման կորերի մեթոդին, լուրաքանչյուր էլեկտրոդի համար առանձին—առանձին:

Այսպիսով որոշվել է մետաղական գալիումի անջատման պոտենցիալը և հոսանքի խտությունը  $A/cm^2$  թթվալին, գալատալին, ինչպես և ալյումինատալին լուծույթներից, տարբեր էլեկտրոդների վրա (պլատին, ուֆրամ, «Արմկո» երկաթ) միևնույն պայմաններում և հաստատվել է, որ մետաղական Ga-ը  $Al:Ga = 42:1$  և  $Al:NaOH = 1:3$  լուծույթից անջատվում է 0,889v պոտենցիալի և 0,023  $A/cm^2$  հոսանքի խտության դեպքում, որը համապատասխանում է մաքուր գալատալին լուծույթներից էլեկտրոլիզի միևնույն պայմաններում «Արմկո» երկաթե կաթոդի վրա Ga-ի անջատման պոտենցիալին և հաստատվել է, որ ելքը ըստ հոսանքի նվազում է  $Al:Ga$  հարաբերությունը 35:1-ից մինչև 50:1 մեծանալիս:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. M. Sattman, N. N. Nachtrieb, J. Electrochem. Soc. 100, 127 (1953).
2. Англ. пат. 674,036; Пат. США 2,582,376. 15/1 1952 (cl. 204—105); Official Gazette U. S. Patent Office, v. 654, 15/1, 3, p. 757 (1952).
3. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie 3 (1956), b. 7, s. 754.
4. Англ. пат. 674,036; 674,039; 674,104. 18/IV 1952 [C. A. 46, 8550a (1952)]; Пат. США 2,582,377; 2,582,378. 15/1 1952 (cl. 209—105); Official Gazette U. S. Patent Office, v. 654, 3, p. 757 (1952).
5. V. M. Goldschmidt, Geochemistry. Oxford University Press, London, 1954, 330.
6. P. La Breteque, These Université d'Aix Marseille Lausanne, Impr. Vandoise 1955, 151; P. La Breteque, De Journal of Metals 11, 1528 (1956); P. La Breteque C. r. 243, 258 (1956).

7. E. Papp, A. Hejja, J. Oveges, Acta Technica Acad. Sci. Hungar. 14, b. 1—2 (1956).
8. Черкашин, Зав. лаб. 3, 276 (1955).
9. М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян, Л. Г. Шагинян, Изв. АН АрмССР. ХН 10, 305 (1957).
10. Т. В. Крмоян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 7, 3 (1954).

М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян

## Катодная поляризация при осаждении галлия из галлатных растворов

С о о б щ е н и е II

Целью настоящего исследования является изучение характера катодной поляризации при осаждении галлия из щелочных галлатных растворов на различных электродах.

Как показывают многие авторы [1,2], при выделении ртути на ртутном катоде и галлия на жидком галлиевом электроде возникает только концентрационная поляризация, в то время как при выделении металлов на других электродах возникает также электрохимическая поляризация. На основании этого можно допустить, что электрохимическая поляризация в основном присуща только твердым электродам.

Делимарским и Городиским [2] перенапряжение при осаждении галлия изучалось при температуре 25°C в растворе  $\text{GaCl}_3$  на твердом галлиевом электроде, а характер катодной поляризации устанавливался только по внешнему виду поляризационных кривых и по наличию точек перегиба. В литературе не имеется систематического изучения вопроса электроосаждения галлия на различных электродах.

Для выяснения типа катодной поляризации при осаждении галлия из галлатных щелочных растворов нами выбран метод температурного влияния на скорость электролиза, предложенный Горбачевым и Измайловым [3].

### Экспериментальная часть

Влияние температуры на скорость электролиза определялось прямым методом, снятием поляризационных кривых. Для исследования служила установка, представленная на рисунке 1. Электролитическая ячейка имеет дополнительное колено для электрода сравнения. Диаметр трубки дополнительного колена равнялся 15 мм, а диаметр соединительного капилляра с коленом 3 мм. Анодное пространство отделяется от катодного стеклянным фильтром.

Измерение производилось под постоянным током азота, который проходил через нагретую до 350—400°C печь с медными стружками, затем над  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а потом через промывалку с изучаемым раствором, после чего подавался в ячейку снизу, через шоттовский фильтр. Объем электролита, подвергавшегося исследованию, равнялся 100 мл. В качестве катода и электрода сравнения применялись проволока из вольфрама, платины, никеля, железа Армко (диаметром

0,45—1,00 мм) и платиновая пластина. Рабочая поверхность электродов (площадью от 0,5 до 1 см<sup>2</sup>) предварительно подвергалась обезжириванию, травлению, затем электрополировке [4] в серной кислоте уд. в. 1,6 (за исключением железного катода). Затем на промытую

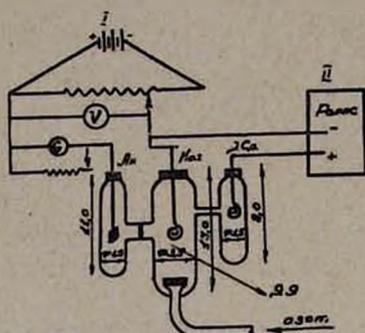


Рис. 1. Схема установки.

высушенную поверхность наносился по возможности ровный слой осадка галлия (из щелочного галлатного раствора содержанием Ga—0,651 г/л и концентрацией NaOH—2,6 н. при силе тока 200 мА для вольфрама и 400 мА при других электродах). Время покрытия во всех случаях бралось одно и то же. Электроды применялись в виде спиралей (платина, никель, железо). Вольфрамовые электроды применялись в виде стержня (их нельзя было согнуть ввиду хрупкости).

Такая предварительная обработка электродов давала возможность иметь одинаковую структуру металлического галлия как на катодной поверхности, так и на электроде сравнения, что должно было привести к одинаковому потенциалу равновесия этих электродов в одном и том же растворе.

Во избежание попадания линии тока в пространство, в котором находился электрод сравнения, катод помещался на 2—3 мм ниже капилляра, ведущего к электроду сравнения. Токоподводящая часть электродов помещалась в стеклянные трубки. В качестве анода применялась платиновая пластина размером 1,4 см<sup>2</sup>.

Измерение потенциала поляризованного катода проводилось по галлиевому электроду сравнения, сразу же после покрытия помещенному в тот же самый раствор, в дополнительное колено. Электрод сравнения находился в тех же температурных условиях, что и катод. Данный электрод сравнения при всех температурах давал непосредственно величину поляризации, что важно, так как в литературе нет достаточных данных о том, как изменяется поляризация катодов с температурой в изучаемых нами растворах.

Простейшим критерием обратимости галлиевых электродов сравнения мы приняли постоянство во времени и воспроизводимость его потенциалов, которые проверялись нами по насыщенному каломельному электроду при постоянной температуре. Результаты были вполне удовлетворительные.

Сатман и Нахтриб [5] нашли, что расплавленный галлиевый электрод необратим, но при гальваническом покрытии твердого электрода получают удовлетворительные результаты. В случае расплавленных жидких электродов наблюдались значительные скачки пассивности, но поведение твердых гальванически покрытых электродов было

таким, какого можно было ожидать от обратимых электродов. Электроды, изготовленные электроосаждением, дают воспроизводимые результаты.

Принимая во внимание низкую температуру плавления галлия и его растворимость в растворах щелочей [6], поляризационные кривые снимались в растворе 0,01 м. Ga концентрацией 2,6 н. по NaOH при температурах 7, 12, 18, 25° по вышеописанной методике.

Для создания разных температур исследованная система, т. е. поляризационная ячейка, помещалась в водяной термостат, снабженный электрической лампочкой и холодильником, а также контактным термометром (магнитным) и автоматическим реле. Температура в термостате могла изменяться от 5 до 60° и поддерживаться с точностью  $\pm 0,1^\circ$ .

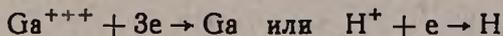
Поляризующее напряжение накладывалось на электроды при помощи движкового реостата. Измерение катодного потенциала проводилось компенсационным методом при помощи потенциометра Рапса. Момент компенсации отмечался по стрелочному нуль-гальванометру чувствительностью  $0,5 \cdot 10^{-6}$  А. Замеры проводились по достижении стационарного состояния, которое устанавливалось от 30 секунд до 1 минуты. Весь электролиз длился 15 минут.

Измерение силы тока проводилось по миллиамперметру.

### Результаты измерений

На рисунках 2–3 приведены поляризационные кривые зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока для платиновой проволоки и платиновой пластины при различных температурах. Характер этих кривых для вольфрама, никеля и железа Армко аналогичен кривым для платины.

Наличие перегиба на кривых указывает на протекание различных возможных процессов: процесса отдачи металлом электронов катионам, которые адсорбируются на катоде или находятся на таком близком расстоянии, с которого может состояться передача электрона, или процесса включения электронов в невозбужденные орбиты катионов. Эти процессы соответствуют уравнениям:



Возможно также протекание одновременно обоих процессов [7]. Графики показывают, что зависимость содержит в основном два участка, в каждом из которых выполняется уравнение Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i,$$

где  $i$  — плотность тока;  $a$  и  $b$  — постоянные; при  $i \cong 1 \text{ А/см}^2$   $\eta = a$ . Первый участок начинается при  $i \cong 1 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$ , а второй — при  $i \cong 1 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$ .

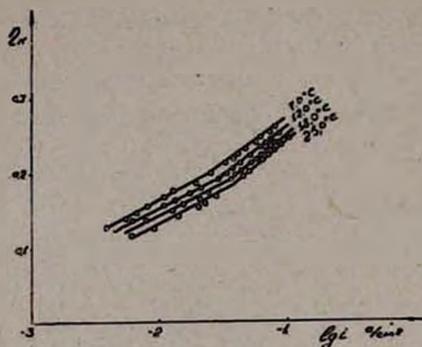


Рис. 2. Зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока в растворе 0,01 м. Ga и 2,6 н. NaOH при температурах 7, 12, 18 и 25,0°C. Катод—платиновая проволока, анод—платина.

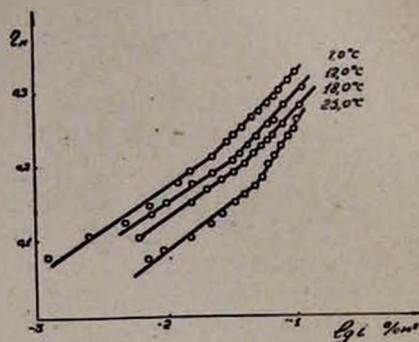


Рис. 3. Зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока в растворе 0,01 м. Ga и 2,6 н. NaOH при температурах 7, 12, 18 и 25°C. Катод—платиновая пластина, анод—платина.

В таблице 1 даются значения  $a$ , из которых видно, что  $a$  с ростом температуры падает. Однако проверенных методов подсчета значений  $a$  для разных температур в настоящее время нет [6].

В таблице 2 приведены значения  $b = \left( \frac{d\eta}{d \lg j} \right)_T$ , а также  $a = \frac{2,303 \cdot RT}{bF}$ .

Из таблицы видно, что величина коэффициента переноса электродного процесса  $a$  для первого участка лежит в пределах от 0,5 до 0,8 в зависимости от материала катода, а для второго участка—от 0,4—0,55, где наклон кривых больше, что достаточно хорошо согласуется с данными Делимарского и Городиского [8], полученными при электроосаждении металлов на твердых электродах, на основании теории замедленного разряда, с учетом концентрационной и электрохимической поляризации.

Для определения типа поляризации, т. е. природы медленной стадии, определяющей скорость электродного процесса, мы пользовались методом температурного влияния на скорость электрохимических реакций. Зависимость плотности тока можно выразить следующим уравнением [9]:

$$\lg J = \text{const} - \frac{A}{2,3RT},$$

где  $J$ —плотность тока,  $A$ —эффективная энергия активации данной электрохимической реакции,  $R$ —газовая постоянная,  $T$ —абсолютная температура.

Таблица 1

Постоянная  $\alpha$ , первый участок

Электроды	7°	12°	18°	25°
	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
вольфрам	0,300	0,290	0,280	0,270
платина (пластина)	0,420	0,393	0,380	0,350
платина (проволока)	0,350	0,330	0,320	0,310
никель	0,360	0,343	0,330	0,320
железо Армо	0,360	0,330	0,320	0,310

Постоянная  $\alpha$ , второй участок

Электроды	7°	12°	18°	25°
	вольфрам	0,410	0,390	0,380
платина (пластина)	0,500	0,480	0,460	0,530
платина (проволока)	0,400	0,393	0,387	0,380
никель	0,410	0,400	0,383	0,370
железо Армо	0,473	0,453	0,443	0,430

Таблица 2

Постоянная  $\beta$  и  $\alpha$ , первый участок для 0,01 м по Ga и 2,6 н. по NaOH

Электроды	7°		12°		18°		25°	
	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$
вольфрам	0,073	0,77	0,075	0,76	0,073	0,77	0,08	0,75
платина (пластина)	0,117	0,47	0,114	0,50	0,120	0,49	0,136	0,44
платина (проволока)	0,090	0,62	0,082	0,69	0,084	0,69	0,090	0,66
никель	0,090	0,62	0,110	0,51	0,090	0,64	0,086	0,69
железо Армо	0,070	0,80	0,070	0,81	0,079	0,74	0,08	0,74

Постоянная  $\beta$  и  $\alpha$ , второй участок

Электроды	7°		12°		18°		25°	
	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$
вольфрам	0,146	0,38	0,146	0,39	0,150	0,39	0,150	0,397
платина (пластина)	0,170	0,33	0,170	0,33	0,180	0,32	0,280	0,21
платина (проволока)	0,120	0,47	0,128	0,44	0,130	0,45	0,150	0,40
никель	0,130	0,43	0,123	0,46	0,104	0,55	0,190	0,31
железо Армо	0,140	0,4	0,150	0,38	0,159	0,36	0,180	0,33

Эффективная энергия активации может быть определена графически. Если откладывать по оси ординат  $\lg J$ , а по оси абсцисс  $\frac{1}{T}$ , то наклон дает  $\frac{A}{2,3R}$ . Так как наличие электрического поля поляризованного электрода сказывается на энергии активации, необходимо проследить влияние температуры на скорость электрохимического процесса при условии равенства поляризации.

В координатах  $\lg J - \frac{1}{T}$ , при постоянном потенциале, наблюдается определенная линейная зависимость в довольно широком интервале потенциалов, за исключением случая с железным катодом при электролитическом осаждении Ga из растворов 0,01 м. Ga концентрацией 2,6 н. NaOH.

Как видно из приведенной кривой (рис. 4), для вольфрама угол наклона прямых меняется и зависит от поляризации. Кривые имеют аналогичный характер и для других электродов, т. е. платины и никеля.

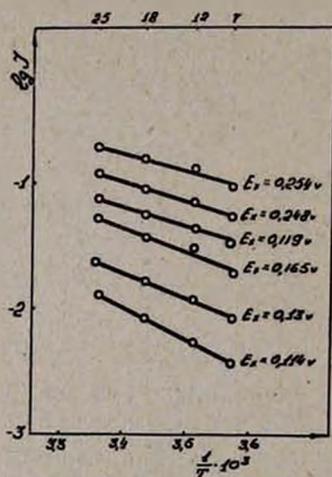


Рис. 4. Зависимость величины логарифма плотности тока от обратной температуры в растворе 0,01 м. Ga и 2,6 н. NaOH. Катод—вольфрам, анод—платина.

В случае вольфрама с изменением поляризации от 0,114 до 0,254 в. энергия активации понижается с 11316 до 5060 кал., в случае платиновой пластины с изменением поляризации от 0,1056 до 0,227 в. она меняется в пределах от 12420 до 5560 кал., в случае платиновой проволоки от 0,122 до 0,240 в. энергия активации снижается от 6440 до 2630 кал. и, наконец, в случае никеля при изменении поляризации от 0,1452 до 0,254 в. она уменьшается от 6440 до 4278 кал.

По мере роста поляризации энергия активации в основном уменьшается, но в различной мере для различных электродов, что свидетельствует об изменении механизма электродного процесса. Переход одного механизма электролиза к другому совершается постепенно, без резкой границы между ними. Участки кривых, где наблюдается сильная зависимость энергии активации от поляризации, свидетельствуют о том, что в данном интервале имеет место электрохимическая поляризация, где тормозящим процессом электролиза является замедленность разряда ионов, на что требуется дополнительная энергия силового поля электрода.

Участки кривых, где энергия активации изменяется не так сильно с поляризацией, свидетельствуют о том, что в данном интервале имеет

место больше концентрационная поляризация, где тормозящим процессом электролиза является скорость диффузии ионов. Следовательно, катодная поляризация при электроосаждении галлия на твердых электродах в растворе 0,01 м. Ga концентрацией по NaOH 2,6 н. обусловлена как химической, так и концентрационной поляризацией, что согласуется с мнением ряда авторов [2, 10, 11].

Иную картину мы наблюдаем в случае электролиза с железным катодом в том же растворе (см. рис. 5).

На графиках, выражающих зависимость логарифма силы тока от обратной температуры  $\lg J - \frac{1}{T}$ , получаются не

прямые линии, а кривые с максимумом, что можно объяснить, согласно литературным данным [12], возникновением новой фазы при электрокристаллизации; при этом поляризация ставится в связь с энергией образования этой фазы.

Следовательно, природа электродов играет большую роль при электроосаждении металлов, что согласуется с данными Ваграмяна и Попкова [13].

### Выводы

1. Исследовано перенапряжение при электроосаждении галлия из щелочных галлатных растворов на вольфраме, платине, никеле, железе Армко при температурах 7, 12, 18 и 25°.

2. Полученные графики зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока в основном содержат два участка, отвечающих уравнению Тафеля, с различными  $a$  и  $b$ , где предполагается замедленность разряда  $Ga^{+++} + 3e \rightarrow Ga$  или  $H^+ + e \rightarrow H$  или скорость протекания одновременно обоих процессов вместе.

3. Получены значения коэффициента переноса электродного процесса  $\alpha$  при электроосаждении металлического галлия на твердых электродах по методу влияния температуры на скорость электролиза, которые лежат в пределах 0,5—0,8 для первого участка и от 0,40—0,55 для второго участка.

4. Эффективные энергии активации, вычисленные по установленной линейной зависимости между логарифмом плотности тока и обратной температурой, свидетельствуют о том, что при электроосаждении из галлатных щелочных растворов на твердых электродах (вольфраме, платине, никеле) имеет место как концентрационная, так и электрохимическая поляризация.

Известия XIII, 2-3—7

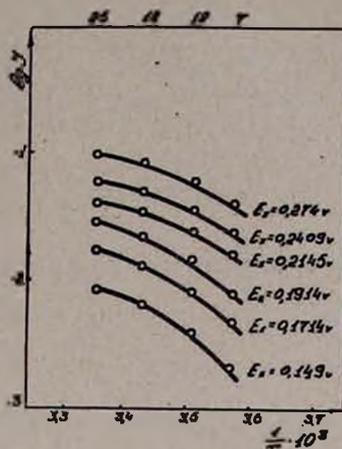


Рис. 5. Зависимость величины логарифма плотности тока от обратной температуры в растворе 0,1 м. Ga и 2,6 н. NaOH. Катод—железо Армко, анод—платина.

5. При электроосаждении галлия на железном катоде предполагается, из графика зависимости  $\lg J - \frac{1}{T}$ , образование новой фазы, где поляризация ставится в связь с энергией образования этой фазы.

Институт химии  
Совнархоза АрмССР

Поступило 8 IV 1960

Մ. Գ. Մանվելյան և Ա. Գ. Եգանյան

## ԿԱԹՈՂԱՅԻՆ ԲԵՎԵՆԱՑՈՒՄԸ ԳԱԼԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՅՆԵՐԻՑ ԳԱԼԻՈՒՄԻ ՆՍԵՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Հ ա դ ո ղ ու մ II

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է հիմնալին լուծույթներից գալիումի էլեկտրոլիտիկ նստեցման ժամանակ կաթոդալին բևեռացման բնույթը 0,01 M Ga-ի լուծույթում (որի հիմնալուծույթում ըստ NaOH-ի 2,6 ն. է): Ուլտրամե, պլատինե, նիկելե, «Սումո» երկաթե էլեկտրոդների վրա, 7, 12, 18 և 25°C շերմաստիճաններում, Գորբաչովի առաջարկած՝ էլեկտրոլիզի արագության վրա շերմաստիճանի ազդեցության մեթոդով:

էլեկտրոլիզի արագության շերմաստիճանի ազդեցությունը որոշվել է ուղղակի մեթոդով՝ բևեռացման կորերը հանելով Ռապսի պոտենցիոմետրի օգնությամբ:

Բևեռացման կաթոդի պոտենցիալի չափումը կատարվել է գալիումի համեմատական էլեկտրոդի միջոցով, որն ընկղմված է հղել միևնույն լուծույթի մեջ, նույն շերմաստիճանի պայմաններում ինչ որ կաթոդը (մաքուր և չոր ազոտի միջավայրում) և որը տալիս է բոլոր շերմաստիճաններում բևեռացման ուղղակի մեծությունը:

Կաթոդը և համեմատական էլեկտրոդը (ուլտրամից, պլատինից, նիկելից) նախօրոք լուղազրկվել են, դաղվել, ենթարկվել էլեկտրահղման 1,6 տ. կշ. ունեցող ծծմբական թթվի մեջ, որից հետո էլեկտրոլիտիկ եղանակով պատվել են մետաղական գալիումով:

Որպես գալիումական համեմատական էլեկտրոդի դարձելության ստացման պարզ ապացույց (պարզ չափանիշ) մենք ընդունել ենք նրա պոտենցիալի մեծության կալուսությունը ժամանակի ընթացքում և պոտենցիալի վերարտադրելությունը, որն ստացվել է հազեցած համեմատական կալումելալին էլեկտրոդի միջոցով:

Հոսանքի խտության լոգարիթմից գերլարման կախվածության ստացված կորերը հիմնականում պարունակում են երկու հատված, որոնք համապատասխանում են Տաֆելի հավասարմանը՝  $\eta = a + b \lg i$ , տարբեր  $a$  և  $b$ -ով, որտեղ ենթադրվում է  $\text{Ga}^{+++} + 3e \rightarrow \text{Ga}$  կամ  $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$  ցքաթափման դանդաղեցում, կամ ալդ երկու պրոցեսների միաժամանակյա ընթացքը:

Ստացվել են էլեկտրոդալին պրոցեսի փոխանցման գործակից  $\alpha$ -ի արժեքները պինդ էլեկտրոդների վրա մետաղական գալիումի էլեկտրոլիտիկ

նստեցման ժամանակ, էլեկտրոլիզի արագութիւնը վրա ջերմաստիճանի ազդեցութիւնը մեթոդով, որը գտնվում է 0,5—0,8 սահմաններում՝ առաջին հատվածի համար և 0,40—0,55 սահմաններում՝ երկրորդ հատվածի համար:

էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիաները, որոնք հաշվված են հոսանքի խտութիւնը և հակադարձ ջերմաստիճանի միջև հաստատված գծային կախման հիման վրա, վկայում են այն մասին, որ հիմնային գալատային լուծույթներից պինդ էլեկտրոդների (ոլֆրամ, պլատին, նիկել) վրա գալիումի էլեկտրոլիտիկ նստեցման ժամանակ տեղի են ունենում ինչպես կոնցենտրացիոն, նույնպես և էլեկտրաքիմիական բևեռացումներ:

Երկաթե կաթոդի վրա գալիումի էլեկտրոլիտիկ նստեցման ժամանակ  $\lg j - \frac{1}{T}$  դրաֆտիկից ենթադրվում է նոր ֆազի առաջացում, որտեղ բևեռացումը կապի մեջ է դրվում այդ ֆազի առաջացման էներգիայի հետ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Самарцев, Труды II конференции корр. мет. АН СССР, М.-Л., 1940, 133; А. М. Левин, ЖФХ 15, 948 (1941); М. Фольмер, ЖФХ 5, 319 (1924); М. Le Blanc, Z. phys. Chem. 8, 299 (1891); О. А. Есин, А. М. Левин, ЖОХ 6, 1539 (1936); О. А. Есин, М. А. Лошкарёв, ЖФХ 13, 186 (1936).
2. Ю. К. Делимарский, О. В. Городиский, ДАН УССР 5, 462 (1955).
3. С. В. Горбачев, А. В. Измайлов, ЖФХ 25, 1384 (1951).
4. Справочник машиностроителя, Б. Машгиз, Москва, 1956, 634.
5. W. H. Sattman, N. H. Nachtrieb, Electr. Soc. 100, 127 (1953).
6. С. В. Геворкян, Диссертация „О поведении окиси галлия в водных растворах едкого натра и в серной кислоте“. Москва, 1958.
7. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии. Госхимиздат, М.—Л., 1951, 335; О. Stelling, Z. für Electrochem. und angew. phys. Chemie 41, 712 (1935).
8. Ю. К. Делимарский, О. В. Городиский, ЖФХ 32, 1348 (1958).
9. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии. Госхимиздат, М.—Л., 1951, 317.
10. В. А. Ройтер, Б. С. Полуян, В. А. Юза, ЖФХ 13, 805 (1939).
11. В. А. Юза, А. Д. Копыл, ЖФХ 14, 1074 (1940).
12. С. В. Горбачев, ЖФХ 24, 888 (1950).
13. А. Т. Ваграмян, А. П. Попков, Реферат доклада на VIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. АН СССР, 13, 87 (1958).

М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Г. С. Папян,  
Н. М. Григорян, Р. Л. Мирумян

## Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами

Сообщение IV. Поглощение гидроокисью магния

Ранее нами были сообщены результаты исследования по кинетике окисления  $\text{SO}_3^-$  в  $\text{SO}_4^-$  при совместном поглощении низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов суспензией гидроокиси кальция (поглотитель и образующиеся сульфит-сульфаты трудно растворимы) [1].

В данном сообщении рассматривается кинетика окисления  $\text{SO}_3^-$ -иона при поглощении сернистых и нитрозных газов суспензией гидроокиси магния (поглотитель и сульфит трудно растворимы, а сульфат хорошо растворим).

При магниезитовом способе очистки дымовых газов от сернистого ангидрида окисляется лишь 15% образующегося сульфита магния [2].

В связи с возможностью применения сульфата магния для производства сульфатов калия и аммония и ценностью получаемых при этом побочных продуктов ( $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) сульфат магния находит широкое применение [3].

Попытки полного окисления сернистых газов при их поглощении магниезитальным молоком с получением концентрированного раствора сульфата магния не дали положительных результатов. Поэтому в данной работе рассматривается также возможность полного окисления  $\text{SO}_3^-$ -иона и получения концентрированных растворов сульфата магния при совместном поглощении низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов суспензией гидроокиси магния.

Кинетика процесса превращения  $\text{SO}_3^-$  в  $\text{SO}_4^-$  изучалась на крупнолабораторной установке [1]. Реактором для поглощения служила трехгорлая колба емкостью 5 л. В качестве поглотителя использовалась суспензия гидроокиси магния, приготовленная из окиси ( $\text{MgO}$  ЧДА—ГОСТ 4526—48).

Измерялось количество образующегося раствора сульфата магния, определялись его удельный вес и концентрация по  $\text{MgO}$  фосфатным методом и  $\text{SO}_4^-$ -иону методом осаждения. Анализ сернистого газа производился методом эвакуированных колб, а количество расходуемой окиси азота определялось по расходу воды из сосуда Мариотта. Изучалось влияние концентрации окислов азота, сернистого газа и сульфата магния, температуры и объемной скорости газовой смеси на процесс превращения  $\text{SO}_3^-$  в  $\text{SO}_4^-$ .

Концентрация окислов азота изменялась от 0 до 0,045%. Результаты экспериментов представлены в таблице 1 и на рисунке 1. Суспензия сульфита магния, полученная при поглощении 39 мл  $\text{SO}_2$  гидроокисью магния (75 г  $\text{MgO}$  в 1500 мл воды), окисляется воздухом

Таблица 1

Зависимость степени окисления сульфита магния от концентрации окислов азота

Время окисления в минутах	Кол-во $\text{NO}, \text{NO}_2$ в л	Концентрац. окисл. азота в исх. газе в %	Степень окисл. $\text{SO}_2$ в %	Кол-во $\text{SO}_2$ , превративш. в $\text{SO}_4^{2-}$ , в л	Молекулярное соотношение $\text{SO}_4^{2-}$ к $\text{NO}, \text{NO}_2$	Концентрация полученного раств. $\text{MgSO}_4$ в %
310	—	—	25,6	10,0	—	3,42
220	0,250	0,0055	97,5	38,0	152	12,08
180	0,580	0,0155	98,6	38,4	66,3	13,5
170	1,23	0,038	98	38,2	28,7	13,3
180	2,06	0,045	98	38,2	18,5	14,3

Расход воздуха 20,8 л/мин., т. опыта 35°, объем суспензии 1500 мл,  $\text{MgO}$ —75 г, количество сульфита в пересчете на  $\text{SO}_2$ —39 мл.

за 46 часов 30 минут только на 47,7%. При этом в течение первых пяти часов окисляется 25,6% сульфита. Сильное снижение скорости окисления сульфита магния со временем связано с повышением концентрации сульфата (от 1 до 6%) и уменьшением концентрации  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов в растворе.

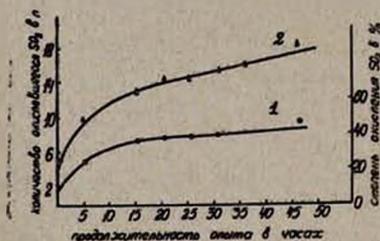


Рис. 1. Зависимость степени окисления и количества окислившегося сернистого газа от продолжительности опыта.

1—степень окисления  $\text{SO}_2$ , 2—количество окислившегося  $\text{SO}_2$ .

Подача воздуха, при прочих равных условиях, с 0,0052% окислов азота в течение 3 часов 40 минут приводит к почти полному окислению сульфита. Увеличение концентрации окислов азота до 0,0155% сокращает время окисления лишь на 50 минут, т. е. на 22%. При этом каждая молекула окислов азота инициирует окисление до 150 молекул сернистого газа (иона  $\text{SO}_3^{2-}$ ).

Совместная подача сернистого газа (до 0,6%) и следов окислов азота (от 0,0049 до 0,038%) приводит к превращению  $\text{SO}_3^{2-}$  в  $\text{SO}_4^{2-}$  в среднем на 98%. Снижение концентрации окислов азота до 0,0027% понижает степень окисления лишь до 96,7%. В этом случае каждая молекула окислов азота инициирует окисление свыше 200 молекул сернистого газа (табл. 2). Таким образом, сульфит магния окисляется кислородом воздуха без окислов азота очень медленно. Незначительное количество окислов азота инициирует процесс окисления. В условиях проведенных опытов скорость окисления не отставала от скорости поглощения сернистого газа гидроокисью магния.

Таблица 2

Зависимость степени превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_4$  от концентрации окислов азота

Количество поглощенного $\text{SO}_2$ в л	Расход $\text{NO}$ во время опыта в л	Концентр. окисл. азота в исх. газе в %	Концентр. получаемого сульфата в % (анализ по $\text{MgO}$ )	Концентрац. сульфата в % (анализ по $\text{SO}_4$ )	Колич. $\text{SO}_2$ , превращен. в $\text{SO}_4$ в л	Степень превращ. в %	Молекул. соотнош. $\text{SO}_2$ к $\text{NO}$ , $\text{NO}_2$
39,6	2,58	0,0382	13,78	13,70	39,4	99,6	15,36
35,5	1,28	0,020	13,40	12,15	35,5	100,0	27,8
36,6	0,64	0,070	12,11	12,16	36,2	98,9	56,6
37,6	0,315	0,0049	12,15	12,35	36,8	98,2	116,8
36,3	0,166	0,00226	11,80	11,92	35,1	96,7	211
36,3	—	—	—	4,48	12,9	35,6	

Совместная подача, расход воздуха 20,8 л/мин., концентрация сернистого газа—0,61%; т. опыта—35°, продолжительность опыта 300—325 минут, объем суспензии—1500 мл,  $\text{MgO}$ —75 г.

Температура процесса окисления сульфита магния изменялась от 21 до 80°C. С повышением температуры степень окисления сульфита повышалась, доходя до максимума при 35—50°. Дальнейшее повышение температуры приводило к снижению степени окисления (см. рис. 2). Максимум степени окисления, по мере снижения рН раствора, сдвигался в сторону повышенных температур и при рН 5—7 доходил до 50°.

Аналогичная зависимость степени окисления от температуры нами наблюдалась в опытах по окислению сульфита кальция. Это явление нами объясняется гибелью радикал-ионов  $^*\text{SO}_3^-$  при повышенных температурах [1].

Концентрация сернистого газа и объемная скорость газовой смеси. Концентрация сернистого газа в газовой смеси изменялась от 0,6 до 2,2%; при этом наблюдалось снижение степени окисления от 98 до 60% (см. табл. 3).

Изменение объемной скорости воздуха от 20,8 л/мин. до 4,17 (при постоянстве количества поглощаемого сернистого газа) не привело к значительному изменению степени превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_4$  (см. табл. 4).

Из этого следует, что в единицу времени можно окислять лишь определенное количество сернистого

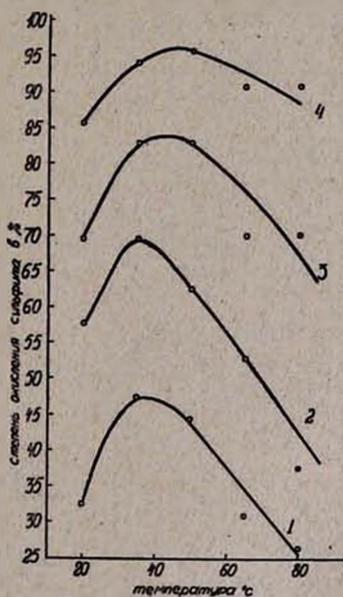


Рис. 2. Зависимость степени окисления сульфита от температуры. 1, 2, 3, 4—продолжительность окисления соответственно один, два, три, четыре часа.

газа. Количество кислорода воздуха в условиях опыта не лимитировало процесса окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_4$ .

Таблица 3

Зависимость степени превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_4$  от концентрации сернистого газа в исходном газе

Продолж. опыта в мин.	Конц. $\text{SO}_2$ в газовой смеси в %	К-во поглощенного $\text{SO}_2$ в л	Расход $\text{NO}$ во время опыта в л	Концентр. окислов азота в исх. газе в %	Концентр. получаемого раст. $\text{MgSO}_4$ в % (анал. по $\text{SO}_4$ )	Концентр. получ. раст. в % (анализ по $\text{MgO}$ )	Концет. $\text{SO}_2$ претив. в $\text{SO}_4$ в л	Степень превращ. $\text{SO}_2$ в $\text{SO}_4$ в %	Молекул. соотнош. $\text{SO}_4$ к $\text{NO}$ , $\text{NO}_2$
310	0,61	37,6	0,315	0,0049	12,15	12,35	36,8	98	116,8
85	2,20	29,8	0,274	0,0155	6,52	9,12	17,85	60	65

Совместная подача, расход воздуха 20,8 л/мин., т. опыта—35°, объем суспензии—1500 мл,  $\text{MgO}$ —75 г.

Таблица 4

Зависимость степени превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_4$  от объемной скорости воздуха

Расход воздуха в л/мин.	Концентр. $\text{SO}_2$ в газовой смеси в %	Кол-во поглощ. $\text{SO}_2$ в л	Расход $\text{NO}$ во время опыта в л	Концентр. окислов азота в исх. газе в %	Концентр. получ. раст. $\text{MgSO}_4$ в % (анализ по $\text{SO}_4$ )	Концентр. получаем. $\text{MgSO}_4$ в % (анализ по $\text{MgO}$ )	Кол-во $\text{SO}_2$ претрат. в $\text{SO}_4$ в л	Степень превращ. в %	Молекул. соотнош. $\text{SO}_4$ к $\text{NO}$ , $\text{NO}_2$
20,8	0,61	37,6	0,315	0,0049	12,35	12,15	36,8	98,0	117
8,34	1,34	35,7	0,141	0,00545	11,55	13,15	34,7	97,2	246
4,17	2,65	31,4	0,133	0,010	9,93	11,52	29,1	92,7	219

Совместная подача, продолжительность опыта—310 мин., т. опыта—35°, объем суспензии—1500 мл,  $\text{MgO}$ —75 г.

**Концентрация сульфата магния.** По литературным данным [2], при окислении сульфита магния в сульфат с повышением концентрации образующегося сульфата магния скорость окисления сильно падает. Это подтвердилось и нашими опытами (см. рис. 1).

С целью выявления влияния концентрации образующегося сульфата магния на скорость окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_4$  кислородом воздуха в присутствии окислов азота, а также возможности получения высококонцентрированных растворов сульфата магния были проведены опыты по совместному и отдельному улавливанию газов суспензией гидроокиси магния различной концентрации. Из результатов опытов следует, что образующийся при поглощении газов сульфат магния не оказывает существенного воздействия на степень превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_4$ . Например, если для окисления 37,6 л  $\text{SO}_2$  требуется 310 минут, то для окисления 71,7 л  $\text{SO}_2$  требуется 645 минут (см. табл. 5).

Получение концентрированных растворов сульфата магния (20—23%  $MgSO_4$ , безводный) при окислении  $SO_2$ -иона кислородом воздуха в присутствии следов окислов азота не представляет трудности (см. табл. 5, 6).

Таблица 5

Зависимость скорости окисления  $SO_2$  в  $SO_3$  от концентрации полученного раствора сульфата магния

Продолжительность опыта в минутах	Концентр. $SO_2$ в газовой смеси в %	Кол-во поглощенного $SO_2$ в л	Расход $NO$ во время опыта в л	Концентр. полученного р-ра $MgSO_4$ в % (анализ по $SO_4$ )	Концентр. получ. р-ра $MgSO_4$ в % (анализ по $MgO$ )	Кол-ч. $SO_3$ преобразованного в $SO_4$ в л	Степень превращ. в %	Молекулярное соотношение $SO_2$ к $NO, NO_2$	Кол-ч. исходного $MgO$ в г
310	0,61	37,6	0,315	12,35	12,15	36,8	98,2	116,8	75
470	0,61	56	0,481	17,55	17,54	54,3	97,0	113,0	113
645	0,61	71,7	0,664	22,54	21,9	71,4	99,5	107,5	150
1320	0,31	58,2	1,61	23,0	23,6	56,5	97,2	35,0	150
1320	0,31	67,7	1,635	22,0	21,8	65,6	97,0	40,0	150
1320	0,31	65,3	1,59	20,12	20,2	64,5	98,6	40,5	150

Совместная подача, расход воздуха 20,8 л/мин., концентрация окислов азота — 0,005%, т. опыта — 35°.

Таблица 6

Зависимость скорости окисления сульфита магния от концентрации полученного раствора сульфата магния

Количество сульфита в пересчете на $SO_2$ в л	Время окисл. в минутах	Количество $NO, NO_2$ в л	Молекулярное соотношение $SO_2$ к $NO, O_2$	Концентрация полученного р-ра $MgSO_4$ в %	Т. опыта в °C
18,4	85	0,655	27,0	7,1	35
36,8	170	1,330	27,0	13,3	35
55,2	270	1,750	31,4	18,1	35
70,5	300	1,820	38,0	22,0	50

Расход воздуха 20,8 л/мин., концентрация окислов азота — 0,03%, объем суспензии — 1500 мл, степень окисления 98—99%.

### Выводы

1. Показано, что при окислении сульфита магния кислородом воздуха в присутствии следов окислов азота каждая молекула окислов азота инициирует окисление 150—200 ионов  $SO_3$ . Оптимальная температура окисления сульфита 40—50°.

2. Образующийся при окислении сульфат магния не оказывает существенного воздействия на дальнейший процесс окисления сульфита.

3. Показана возможность получения концентрированных растворов сульфата магния (20—23%, безводный) при окислении  $\text{SO}_2$ -нона кислородом воздуха в присутствии следов окислов азота (0,002%).

Институт химии  
Совнархоза АрмССР

Поступило 21 IX 1959

Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Ն. Գրիգորյան, Ս. Ա. Դազարյան, Ն. Ս. Պապյան,  
Ն. Մ. Գրիգորյան, Ռ. Լ. Միրումյան

### ՓՈՔՐ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԾԾՄԲԱՅԻՆ ԵՎ ՆԻՏՐՈՉԱՅԻՆ ԳԱԶԵՐԻ ԿԼԱՆՈՒՍԸ ՀԻՄՔԵՐՈՎ ԵՎ ԿԱՐԲՈՆԱՏՆԵՐՈՎ

Հաղորդում IV. Կլանումը մագնեզիումի հիդրօքսիդով

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է փոքր կոնցենտրացիայի ծծմբային և նիտրոզային գազերի միատեղ և անջատ կլանումը մագնեզիումի հիդրօքսիդով, ինչպես նաև ալդ գազերի կոնցենտրացիաների, ծավալային արագության և պրոցեսի ջերմաստիճանի փոփոխության ազդեցությունը  $\text{SO}_2$  գազի կլանումից առաջացած  $\text{SO}_3$ -իոնի օքսիդացման աստիճանի վրա:

Ցույց է տրված, որ ազոտի օքսիդների (ինիցիատոր) առկայության դեպքում հնարավոր է օդի թթվածնով մեծ արագությամբ օքսիդացնել  $\text{SO}_2$ -իոնը և ստանալ անջուր մագնեզիումի սուլֆատի 22—23%-անոց կոնցենտրիկ լուծույթներ: Ինիցիատորի բացակայության դեպքում, փորձի միևնույն պայմաններում, օքսիդացման պրոցեսն ընթանում է դանդաղ, իսկ ստացված լուծույթը լինում է նոսր:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Изв. АН АрмССР, ХИ 12, 249 (1959).
2. И. Л. Пейсахов, Б. А. Чертков, Хим. пром. 17, 6 (1940); Э. П. Розенкноп, Извлечение двуокиси серы из газов. Госхимиздат, М.—Л., 1952.
3. К. Sashadri, J. Gupta, J. Scient. and Industr. Res., 13, 11, 788 (1954).

С. Н. Авакян

## Исследование некоторых физико-химических свойств дипиридин- и дианилинхлорида кадмия

Анилиновые и пиридиновые комплексные соединения галогенидов кадмия до настоящего времени не были предметом систематических физико-химических исследований при помощи различных методов.

Как показали опыты Ределиена [1], анилиновые комплексные соединения галогенидов кадмия обладают каталитическим действием. В настоящей работе мы поставили цель изучить поведение дипиридинового и дианилинового комплексных соединений хлорида кадмия при нагревании, их кристаллооптические свойства, молекулярную электропроводность, определить плотность в твердом состоянии, вычислить молекулярную рефракцию и молярный объем.

### Экспериментальная часть

*Дипиридинхлорид кадмия* синтезирован по описанному Лангом способу [2].

Нами изучены ранее не исследованные его физико-химические свойства.

*Кристаллические свойства.* Под микроскопом дипиридинхлорид кадмия представляет собой одну фазу без примесей. Кристаллы имеют игольчатую форму; угол погасания  $18^\circ$ ; наблюдалось также и прямое погасание, что дает основание отнести кристаллы к моноклинной сингонии.

Плотность кристаллов по толуолу  $d^{25} = 1,92 \text{ г/см}^3$  — меньше плотности исходного  $\text{CdCl}_2$  ( $4,047 \text{ г/см}^3$ ). Рассчитанный из значения плотности молярный объем  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$  ( $174,25 \text{ см}^3$ ), напротив, больше (для  $\text{CdCl}_2$  молярный объем  $= 45,25 \text{ см}^3$ ).

*Молекулярная рефракция*  $95,68 \text{ см}^3$ .

Далее нами была сделана попытка рассчитать значение рефракции радикала  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ . Если вычесть из рефракции дипиридинхлорида кадмия рефракцию ионов хлора [3], то для радикала  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$  получаем ориентировочное значение рефракции  $45,93 \text{ см}^3$ .

*Определение молекулярной электропроводности* дипиридинхлорида кадмия проведено на свежеприготовленных растворах в течение первых 10 минут с момента приготовления раствора при температуре  $25^\circ\text{C}$ .

## Молекулярная электропроводность

V	$\mu$
1000 л/мол	217 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ через 10 минут
2000 л/мол	232 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ через 30 минут
4000 л/мол	246,8 „ „ „

Полученные данные приводят нас к заключению, что это соединение в водном растворе быстро распадается на три иона.

*Синтез дианилинхлорида кадмия* осуществлен по известному способу [4]. Химический анализ синтезированного таким образом препарата показал, что мы имели дело с практически чистым веществом.

Под микроскопом вещество представляет собой одну фазу. Кристаллы имеют форму очень тонких иголочек с прямым логасанием; знак удлинения положительный; можно полагать, что кристаллы относятся к ромбической сингонии.

Показатели преломления:  $N_g = 1,710$ ;  $N_p = 1,602$ ; плотность кристаллов по толуолу  $d^{25} = 2,33 \text{ г/см}^3$ .

Плотность исходного хлорида кадмия значительно выше.  $M R_D 75,94 \text{ см}^3$ .

Рефракция радикала  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$ , рассчитанная по вышеуказанному методу,  $58,6 \text{ см}^3$ .

Получены следующие результаты молекулярной электропроводности:  $V = 2000 \text{ л/мол}$ ;  $t = 10 \text{ минут}$ ;  $\mu = 251 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ .

Кривая нагревания соединения, приведенная на рисунке 1, характеризуется четырьмя эндотермическими эффектами: при 193, 220, 237, 277°.

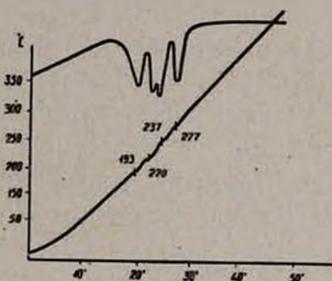


Рис. 1.

Изучение этих эффектов показывает, что каждый из них связан с потерей части анилина, однако четких стехиометрических количеств его, отвечающих отдельным ступеням разложения, установить не удалось. На основании экспериментальных данных (потеря в весе и данные химического анализа) можно

утверждать, что после нагревания дианилинхлорида кадмия до 288° удаляется весь анилин, в результате чего остается хлорид кадмия.

Таким образом, из кривой рисунка 1 видно, что дианилинхлорид кадмия начинает разлагаться при температуре 193° и что разложение заканчивается при 277°; при этом из образца удаляется весь анилин.

## В ы в о д ы

1. Определен ряд неизвестных в литературе физико-химических констант для  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ : показатели преломления, плотность кристаллов, молекулярная рефракция, электропроводность водных растворов, кривые нагревания.

2. Оба соединения при нагревании разлагаются ступенчато и до достижения их точки плавления. Температура первого термического эффекта на кривых нагревания изученных соединений является началом их термической диссоциации.

3. Оба исследованных соединения в воде распадаются на три иона.

Ереванский государственный университет  
Кафедра неорганической химии

Поступило 1 X 1959

**Ս. Ն. Ավագյան**

**ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԴԻՊԻՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԵՎ ԴԻԱՆԻԼԻՆԱՅԻՆ  
ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ  
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ա մ փ ո փ ո լ մ

$Cd(C_5H_5N)_2Cl_2$  և  $Cd(C_5H_5NH_2)_2Cl_2$  միացությունների համար որոշված են բեկման ցուցիչները, բյուրեղների խտությունը, մոլեկուլային էլեկտրահաղորդականությունը, մուլային ռեֆրակցիան. հանված են նրանց տաքացման կորերը:

Ինչպես կարելի էր սպասել,  $Cd(C_5H_5N)_2Cl_2$ ,  $Cd(C_5H_5NH_2)_2Cl_2$  միացությունների բյուրեղների խտություններն ավելի փոքր են, քան  $CdCl_2$ -ինը:

Թերմիկ ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ երկու միացություններն էլ դիսոցվում են աստիճանաբար, առանց հալվելու:

Մուլային էլեկտրահաղորդականության տվյալները ցույց են տալիս, որ նրանք ջրային միջավայրում տրոհվում են երեք իոնի:

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. G. Redellen, Lieb. Ann. 338, 196 (1912).
2. N. Lang, Ber. 21, 1584 (1888).
3. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов, Вестник московского университета 2, 152 (1952).
4. H. M. Schiff, С. r. 5, 269 (1863).



М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабалян, Р. С. Едоян и С. С. Восканян

## Изыскание путей получения гидрометасиликата натрия с пятью молекулами воды

Несмотря на то, что гидрометасиликат натрия, содержащий пять молекул воды, имеет определенные преимущества по сравнению с девятиводным (меньшее содержание воды, высокая температура плавления), однако до настоящего времени отсутствуют удобные методы его получения.

Литература данного вопроса нами уже ранее рассматривалась [1]. Здесь следует лишь указать на два патента [2], которые были опубликованы в последнее время. Первый связан с получением  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  путем смешивания частично обезвоженного гидрометасиликата натрия с рассчитанным количеством расплавленного девятиводного метасиликата натрия, второй—с получением расплава состава  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  путем нагревания  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в автоклаве при  $160^\circ\text{C}$  с последующим испарением избытка воды.

### Вакуумобезвоживание $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Исследование процесса нагревания  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [1] показало, что обезвоживание происходит через стадию плавления при  $40^\circ$  и разложения с образованием расплава кристаллогидрата с меньшим содержанием воды в выделившейся кристаллизационной воде. В результате образуется жидкая вязкая масса, которая сохраняется в таком виде вплоть до содержания воды около 1,9 молей на моль  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Следовательно, надо было создать условия, при которых частичная дегидратация  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  произошла бы раньше, чем плавление, или выделившаяся вода (после плавления) быстро удалялась бы из зоны нагрева.

Исходным продуктом исследования был гидрометасиликат натрия марки „ЧДА“ с содержанием воды в пределах 58—60%.

### Изучение процесса вакуумобезвоживания на кварцевых весах

Описание кварцевых весов приводилось нами ранее [1]. Средняя скорость нагрева печи была равна  $10^\circ$  в минуту. Исследование велось при 380, 280, 171 и 17 мм Hg в неравновесных условиях. Определялось изменение веса при нагреве, а также фиксировалось состояние соли (внешний вид). Понижение давления (рис. 1) приводит к значительному повышению скорости обезвоживания: так, например, если при 380 мм и температуре  $72^\circ$  в соли остается еще 54,06%  $\text{H}_2\text{O}$ , то при

17 мм и той же температуре —45,61%, при этом соль сохраняет кристаллическое состояние. Из этих данных видно, что можно при температуре 85—90° и давлении 17 мм получить пятиводный гидрометасиликат натрия в кристаллическом состоянии. На кварцевых весах также было исследовано вакуумобезвоживание при равновесном состоянии для каждой температуры (50, 100° и конечная температура удаления воды при 300, 200, 100, 50 и 17 мм). Кривые обезвоживания (рис. 2) располагаются одна под другой с понижением давления

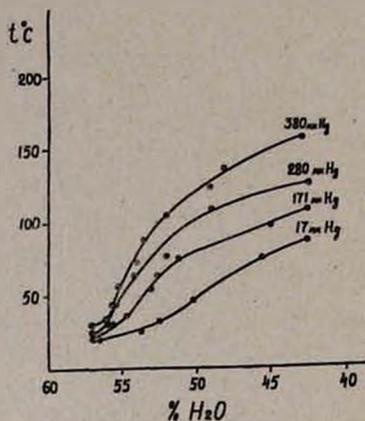


Рис. 1.

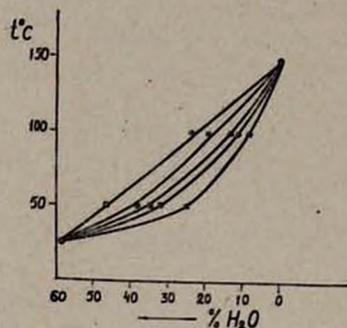


Рис. 2.

Характерно, что окончательное обезвоживание во всех случаях происходит почти при одной и той же температуре. Это косвенно подтверждает результаты ранее проведенной работы [1] по полному обезвоживанию  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , согласно которой часть воды более прочно связана с молекулой  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Проведенное в статических условиях исследование показало, что во всех случаях происходит быстрое плавление всей массы вследствие затрудненного удаления влаги из всей массы соли и только при 17 мм кристаллическое состояние сохраняется до конца. В связи с этим необходимо обезвоживание производить при интенсивном перемешивании и при пропускании тока воздуха через массу соли.

#### Изучение процесса обезвоживания при интенсивном перемешивании

Воздух, проходя через серную кислоту (1), раствор едкого натра (2), стеклянную вату (3) и реометр (4), попадал в сосуд (5), где производилась сушка (рис. 3). Сосуд представлял собой стеклянную трубку длиной 30 см, снабженную тремя отверстиями для ввода гидрометасиликата натрия, создания вакуума и подачи воздуха. Прибор был укреплен на рычаге кривошипа, при помощи мотора (6) ему придавалось вертикальное поступательно-возвратное движение, в результате чего происходило интенсивное перемешивание. Нижняя часть прибора

обогревалась при помощи печи (7), температура контролировалась термометром (8). Вакуум в системе измерялся ртутным манометром (9).

Во всех опытах количество гидрометасиликата натрия было равно 5 г, количество проходящего воздуха — 0,15 л/мин. В системе поддерживался вакуум, равный 75 мм, частота колебания 255 в минуту. При первой серии опытов обезвоживание осуществлялось при 40° (в табл. 1 приведены средние результаты двух опытов); при этом регулярно отбиралась проба соли для анализа.

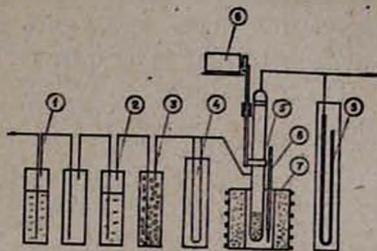


Рис. 3.

Согласно данным опыта, через 30 минут соль содержала 53%  $H_2O$ , через 60 минут—49,23, через 90 минут—45,65, через 120 минут—42,5, через 150 минут—40,96 и через 180 минут—40,36.

Таблица 1  
Результаты термического обезвоживания при 75 мм Hg и температуре 40°

Т. в °С	Время в минутах	Содержание воды в соли в %	Состояние соли
40	30	53,0	кристаллическое
.	60	49,23	.
.	90	45,65	.
.	120	42,50	.
.	150	40,96	.
.	180	40,36	.

Как видно из этих данных, через 120 минут удавалось получить  $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$  (содержащий 42,45% воды) в кристаллическом состоянии в основном в виде гранул (5% соли оставалось в виде порошка). Диаметр гранул колебался в среднем от 2 до 3 мм. При повышении температуры до 50° было установлено, что если соль содержит воды больше, чем девять молекул, то происходит ее плавление, но если предварительно при 40° высушить

ее до состояния  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ , а затем нагреть до 50°, то для получения  $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$  уже требуется 60—70 минут, включая время высушивания при 40° (в таблице 2 приведены средние данные трех опытов).

Таблица 2  
Результаты термического обезвоживания при 75 мм, 40 и 50°

Т. в °С	Время в минутах	Содержание воды в соли в %	Состояние соли
—	—	57,06	кристаллическое
40	30	53,21	.
50	30	49,81	.
.	60	42,92	.
.	90	41,77	.
.	120	40,23	.
.	150	38,35	.

Если же соль содержит точно девять молекул воды, то можно обезвоживание вести при  $50^{\circ}$ ; при этом пятиводный гидрометасиликат получается уже через 45—50 минут (в табл. 3 приведены средние результаты трех опытов).

Таблица 3  
Результаты термического обезвоживания  
при 75 мм и  $50^{\circ}$

Т. в $^{\circ}\text{C}$	Время в ми- нутах	Содержание воды в соли в %	Состояние соли
—	—	57,0	кристал- лическое
50	30	46,24	.
.	40	43,91	.
.	45	42,77	.
.	50	40,79	.

#### Получение $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ путем кристаллизации из расплавов

Гидрометасиликат натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) марки „ЧДА“ в количестве 5,0—10,0 г вводился в печь с температурой  $300^{\circ}$ . Согласно диаграмме состояния системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ — $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [1], при равновесных условиях и этой температуре в соли должно остаться 0,8 молей воды, но при малой выдержке происходит плавление  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и, в зависимости от времени, удаляется определенная часть воды (табл. 4). При содержании воды, равном 1,9—8 молям, обра-

Таблица 4  
Результаты обезвоживания при различной про-  
должительности нагревания в печи

На- веска в г	Т. в $^{\circ}\text{C}$	Время в ми- нутах	Содержа- ние $\text{H}_2\text{O}$ в %	Моли воды	Состояние соли
10	300	3	50,40	7	расплав
.	.	4	47,37	6	.
.	.	5	44,28	5,4	.
.	.	5,5	40,59	4,63	.
.	.	6,0	36,61	3,90	.
.	.	6,5	33,15	3,34	.
.	.	7,0	32,80	3,28	.

зуются густые жидкие расплавы, из которых путем затравки кристаллов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=5, 6, 7, 8$ ) удается осадить кристаллогидрат с меньшим содержанием воды. Так, если взять расплав, содержащий 44,28% воды, то добавка затравки (количество которой рассчитывалось в процентах от веса вещества) в виде мелкоизмельченного порошка приводит к быстрой кристаллизации всей массы (табл. 5), в

то время как контрольный образец остается в виде жидкости в течение нескольких дней.

**Таблица 5**  
Влияние количества затравки на кристаллизацию гидрометасиликата натрия

Количество затравки в %	Время кристаллизации в минутах
4	40
3	40
2	43
1	45
0,5	450
0,2	540

Все осадки просматривались под микроскопом. Установлено, что форма кристаллов хорошо совпадает с описанными в литературе [3]. Таким образом, применяя затравку, можно выделить из расплава кристаллогидрат желаемого состава.

### Выводы

1. Изучен процесс обезвоживания  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в вакууме; показано, что:

а) В статических условиях удается получить  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в кристаллическом состоянии только при 17 мм Hg и 85--90°.

б) При интенсивном перемешивании, температуре 50°, давлении 75 мм и количестве проходящего воздуха, равном 0,15 л/мин, через 45—50 минут получается кристаллический гидрометасиликат натрия.

2. Разработаны условия получения  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  путем кристаллизации из расплава.

Институт химии  
Совнархоза АрмССР

Поступило 27 III 1960

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան, Ռ. Ս. Եզոյան, Ս. Ս. Ոսկանյան

**ՋՐԻ ՀԻՆԳ ՄՈԼԵԿՈՒԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ  
ՍՏԱՑՄԱՆ ՈՒՂԻՆԵՐԻ ՈՐՈՆՈՒՄ**

Ա մ փ ո փ ու մ

Չնայած որ ջրի հինգ մոլեկուլ պարունակող նատրիումի հիդրոմետասիլիկատը արժեքավոր պրոդուկտ է ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ի հետ համեմատած քիչ ջուր է պարունակում և հալման կետը բարձր է), մինչև արժմս չկան նրա ստացման հարմար եղանակներ:

Այդ պատճառով մենք կատարել ենք  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ից վակուում-շերմային շրագրկման ճանապարհով  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ստանալու փորձեր:

Պարզել ենք, որ՝

ա) Ստատիկ պայմաններում՝  $85-90^\circ$ -ում և 17 մմ վակուումում կարելի է ստանալ շրի հինգ մոլեկուլ պարունակող նատրիումի հիդրոմետասիլիկատ բյուրեղային վիճակում:

բ) Հավասարակշռված պայմաններում, անկախ վակուումի աստիճանից՝ (17—300 մմ Hg սահմաններում),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ի վերջնական վակուում-շերմային շրագրկումը կատարվում է համարյա միևնույն շերմաստիճանում:

գ) Խնտենսիվ խառնելու 255 տատանում/րոպե, սարքի միջոցով օդ անցկացնելու 0,15 լիտր/րոպե,  $50^\circ$ -ի, 75 մմ Hg վակուումի դեպքում և 45—50 րոպե ժամանակամիջոցում ստացվում է բյուրեղային վիճակում հիդրոմետասիլիկատ՝ շրի հինգ մոլեկուլով:

2. Ուսումնասիրված է բյուրեղային վիճակում շրի հինգ մոլեկուլ պարունակող նատրիումի հիդրոմետասիլիկատի ստացումը նրա հալույթից՝ բյուրեղային կենտրոններ ստեղծելու պայմաններում:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 159 (1958).
2. Патент США 2.860,033 (1958) [С. А. 5, 4673 (1959)]; Патент США 2,823,097 (1958) [Р. Ж. 22, 341 (1959)].
3. J. G. Vall, Soluble Silicates, v. 1, 1952, 29, 147, 148.

М. Г. Манвелян, А. Г. Саядян, А. А. Абрамян, Дж. А. Микаелян и  
 Э. Е. Капанцян

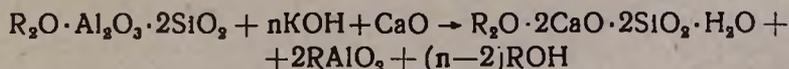
## Способ разложения щелочно-кальциевого осадка, полученного переработкой нефелиновых пород методом Пономарева и Сажина

Сообщение I

Одним из способов переработки нефелиновых пород на глинозем и побочные продукты является гидрохимический—щелочной способ Пономарева и Сажина [1,2], в основе которого лежит полное разложение нефелиновых пород при высоких давлениях ультраконцентрированным (500—650 г/л) раствором NaOH в присутствии CaO для связывания SiO<sub>2</sub>.

Имеются некоторые неразрешенные вопросы, которые в определенной степени умаляют эффективность этого способа. Одним из основных вопросов является регенерация щелочи из автоклавного осадка.

По данным Пономарева и Сажина, автоклавный осадок—щелочной гидросиликат кальция—образуется в силу взаимодействия щелочи с алюмосиликатом и CaO по следующему уравнению [3]:



По нашему мнению, исходя из данных проведенных опытов, взаимодействие по этому уравнению происходит в первом цикле выщелачивания, когда щелочной раствор содержит только NaOH. Согласно предложенному Пономаревым и Сажиним способу, для выщелачивания новых порций породы используется обратный щелочной раствор, который содержит наряду с NaOH и KOH. По нашим данным, в случае выщелачивания алюмосиликатной породы раствором NaOH+KOH по мере увеличения содержания KOH резко снижается извлечение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в раствор) и в осадке, кроме указанных по реакции, образуются новые фазы. Наконец, при очень большом содержании KOH в растворе извлечение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из породы сводится почти на нет, а щелочной гидросиликат почти что не образуется, что показано кристаллооптическими и рентгеноскопическими данными.

Регенерацию щелочи (разложение щелочного гидросиликата кальция) из автоклавного осадка можно осуществить, согласно предложенному способу, двумя путями:

1. *Автоклавной водной обработкой осадка при добавке извести.* Известь дозируется на получение 2CaO·SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O. Давление водяных паров 18 атм., температура 210°C, продолжительность 1 час. Концентрация полученных при такой обработке растворов примерно 70—75 г/л Na<sub>2</sub>O.

Автоклавная водная обработка с добавкой извести с расчетом 1 моль  $\text{CaO}$  на 1 моль  $\text{SiO}_2$  в осадке вызывает значительные технологические затруднения (приготовление большого количества пульпы на тонну глинозема, ведение процесса при высоких температурах, фильтрация новой пульпы, долгая промывка и пр.).

2. *Автоклавной водной обработкой осадка без добавки извести.* Давление водяных паров 30 атм., температура  $235^\circ$ , продолжительность 2 часа. Концентрация полученного раствора 20—25 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ .

При таком варианте отпадает необходимость добавки извести. Тем не менее основные недостатки—повторный автоклавный процесс и другие вышеуказанные операции—не устраняются. Полученный щелочной раствор имеет весьма низкую концентрацию.

Смирнов и Выдревич [4] предлагают безавтоклавное гидрохимическое разложение указанного осадка с применением щелочного раствора с концентрацией 60 г/л по  $\text{Na}_2\text{O}$  при  $T:Ж=1:6$ . Процесс ведется при  $100^\circ$ , продолжительность 10 часов. Обработанный осадок промывается горячей водой. При этом примерно 50% щелочи переходит в раствор, а остальное количество удаляется долгой промывкой. Концентрация полученного крепкого раствора поднимается с 60 г/л (взятых) до 70 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ .

При таком подходе исключается необходимость повторного автоклавного процесса. Недостатком же является ведение процесса при  $100^\circ$ , так как это связано с нагреванием очень больших количеств пульпы и с продолжительным перемешиванием (10 часов), что осложняет аппаратное оформление способа и, следовательно, снижает производительность аппаратов.

Такое положение вопроса диктует изыскание других, более простых и эффективных способов регенерации щелочи из автоклавного осадка.

Полученный при гидротермальной обработке нефелиновых пород способом Пономарева—Сажина автоклавный осадок—натрий-кальциевый гидросиликат—носит характер щелочного соединения. Нам представлялось, что его возможно будет легко разложить весьма слабыми кислотами. Опыт Института химии СНХ АрмССР показывает, что метасиликат кальция при комнатной температуре хорошо подвергается карбонизации, и этот процесс является экзотермичным. Поэтому мы считали целесообразным полученный автоклавный осадок обрабатывать карбонизацией в водной или содовой взвеси при более простых условиях.

### Исходные материалы

Исследовались автоклавные осадки, полученные обработкой Ужурских нефелиновых сиенитов способом Пономарева—Сажина. Процесс разложения сиенитов проводился при условиях, указанных Пономаревым и Сажиним; дозировка извести 1 моль  $\text{CaO}$  на 1 моль  $\text{SiO}_2$  в породе; температура  $260^\circ\text{C}$ , концентрация щелочного раствора 500 г/л  $\text{NaOH}$ ,

$T:Ж=1:3$ ; продолжительность 1; 5 минут; при этих условиях извлеченное  $Al_2O_3$ —90%.

Исследуемый автоклавный осадок имел следующий средний химический состав (в процентах):

$SiO_2$	32,41—32,84
$TiO_2$	0,55— 0,58
$Al_2O_3$	1,25— 1,97
$Fe_2O_3$	8,78— 8,78
$P_2O_5$	0,58— 0,60
$CaO$	30,69—31,44
$MnO$	0,06— 0,067
$MgO$	0,61— 0,74
$R_2O$	16,60—16,63
ппп	6,79— 6,80
влажн.	0,52— 0,67

В качестве карбонизирующего реагента использовался углекислый газ из баллона (100%).

#### Методика проведения опытов

Исследования проводились в лабораторном масштабе в полулитровом трехтубусном реакторе, снабженном ртутным затвором на шлифе со стеклянной шлифованной пробкой, механической стеклянной мешалкой и термометром. Углекислый газ подавался через специальную стеклянную трубку, излишек выходил через другую. Измерение скорости подаваемого  $CO_2$  осуществлялось реометром. Смеси готовились на дистиллированной воде или на содовом растворе концентрацией 30 г/л  $Na_2O$  (содержащем 1,5 г/л  $SiO_2$  или без содержания  $SiO_2$ ), с отношением  $T:Ж=1:(1-4)$ , продолжительность карбонизации 15, 30, 60 минут. При всех случаях обеспечивался постоянный ток  $CO_2$  со скоростью 1 л/мин. Опыты проводились при непрерывном токе  $CO_2$  и перемешивании смеси без обогрева, при комнатной температуре. По окончании карбонизации обработанные смеси тут же при температуре 25—27° подвергались фильтрации на стеклянном фильтре с водяным отсосом. Промывка осадков осуществлялась на фильтре порциями дистиллированной 50°-ной воды, при постоянном  $T:Ж=1:6$  (в пересчете на взятую твердую фазу) для каждой порции.

Полученные продукты в отдельности подвергались химическому и кристаллооптическому анализам.

#### Результаты регенерации щелочи из автоклавного осадка карбонизацией

Наблюдения показали, что при подаче  $CO_2$  в суспензию (взвесь) автоклавного осадка происходит экзотермическое взаимодействие, причем температура пульпы достигает 40° (начальная 20—21°). Результаты опытов карбонизации автоклавного осадка при смеси  $T:Ж=1:(1-3)$ , с одинарной промывкой приведены в таблице 1.

Таблица 1

Условия опытов			Переходы $\text{Na}_2\text{O}$ в %			Концентрация р-ра в г/л	
продолжит. в мин.	Т:Ж пульпы	Т:Ж пром. воды	в фильтрат	в пром. воды	общее	в фильтрате	в пром. водах
60	1:1	1:6	3,36	18,65	22,01	18,41	4,18
.	1:2	.	19,76	33,45	53,21	30,50	13,19
.	1:3	.	50,07	30,23	80,30	31,05	7,63
30	1:1	.	2,45	11,79	14,19	11,70	2,99
.	1:2	.	10,60	34,30	44,90	23,25	8,37
.	1:3	.	31,65	26,23	57,88	17,17	7,44
15	1:1	.	1,83	7,96	9,74	7,62	1,47
.	1:2	.	8,54	21,66	30,20	17,00	6,10
.	1:3	.	17,44	15,88	33,32	13,30	5,17

Из данных таблицы 1 явствует, что при карбонизации автоклавного осадка в отдельных случаях основная часть щелочи переходит в раствор, что с уменьшением отношения Т:Ж от 1:3 до 1:1 переход щелочей в раствор заметно уменьшается: при 15-минутной выдержке от 3,33 до 9,7%, при 30-минутной от 57,88 до 14,19% и при 60-минутной от 80 до 22%.

Максимальное общее извлечение щелочей порядка 80% имеет место в случае обработки автоклавного осадка при Т:Ж=1:3, продолжительности карбонизации 60 минут, причем 50% щелочи диффундирует в раствор в ходе процесса, остальное количество извлекается промывкой. Концентрация щелочи в фильтратах при всех случаях больше, чем в промывных водах. Соответствующие максимальные концентрации щелочи имеют фильтраты, полученные обработкой смесей, где Т:Ж=1:3. Максимальную концентрацию—30 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ —имеет фильтрат, полученный при Т:Ж=1:3 и продолжительности 60 минут. При отношении Т:Ж=1:3 в фильтрат переходит больше щелочи, чем в промывные воды. С сокращением продолжительности карбонизации при всех случаях общее извлечение щелочей падает. Пульпы, полученные при Т:Ж=1:3, быстро осветляются, хорошо фильтруются, и осадки хорошо промываются. В случае отношений Т:Ж=1:1 или 1:2 пульпы получают кашицеобразные, хорошо фильтруются и промываются, но при стоянии не осветляются, и фильтраты имеют низкие концентрации по щелочи.

В таблице 1 дается также влияние продолжительности процесса на извлечение щелочей. Из данных видно, что при увеличении продолжительности опыта от 15 до 60 минут при однократной промывке извлечение щелочей повышается от 33 до 80%.

Результаты опытов карбонизации при Т:Ж=1:4 и при пятикратной промывке осадка приведены в таблице 3. Из данных таблицы видно, что при указанных условиях обработки извлечение щелочи

достигает 94—96%  $\text{Na}_2\text{O}$ , причем основная часть щелочи в пределах 50% переходит в раствор—фильтрат. Концентрация в среднем равна 33 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Промывными водами извлекается оставшая часть щелочи в следующем порядке: первой промывкой 30—34%  $\text{Na}_2\text{O}$ , а остальными промывками 10—12%; при этом процент извлечения соответственно падает: так, например, при 1 промывке извлекается 32%, при 2 промывке—4, при 3 промывке—3, при 4 промывке—2, при 5 промывке—1,3%.

Обработанные смеси—типичные взвеси, быстро осветляются, фильтруются и промываются.

Изучение химических составов всех растворов, полученных после фильтрации карбонизированной смеси, и промывных вод, полученных после промывки осадков, показало, что при обработке автоклавного осадка как в случае Т:Ж=1:3, так и в случае Т:Ж=1:4 и при высоких извлечениях щелочей растворы практически не содержат  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В раствор переходит в этих случаях незначительная часть  $\text{SiO}_2$ : в фильтрат—максимум 0,15%, что соответствует концентрации 0,5 г/л  $\text{SiO}_2$ , в промывные воды, после третьей промывки,—3%  $\text{SiO}_2$ , после пятой промывки—4,5%  $\text{SiO}_2$ , что отвечает максимальной концентрации 1,5 г/л  $\text{SiO}_2$ . Отдельные опыты по карбонизации автоклавного осадка, когда смесь с дистиллированной водой бралась в соответствии Т:Ж=1:3, при прочих равных условиях, показали, что фильтрат содержит 30—35 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ , т. е. отвечает 50—51% извлечению. Продолжительная промывка полученного после фильтрации осадка дала примерно такую картину (см. табл. 2).

Из этих данных видно, что при увеличении количества промывных вод до Т:Ж=1:42 (в пересчете на взятое количество осадка) возможно извлечь практически полностью всю щелочь (98%). Повышение извлечения  $\text{Na}_2\text{O}$  достигается увеличением количества промывок. Однако все вышеприведенные данные в целом показывают, что при оптимальных условиях обработки автоклавного осадка уже третья промывка обеспечивает 90% извлечения  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Приведенные данные показывают, что при повышении Т:Ж=1:3 до 1:3,3 или 1:4 и при этапной промывке обработанного осадка можно достичь 90 и более процентов извлечения щелочей; фильтраты имеют концентрацию  $\text{Na}_2\text{O}$  в среднем 30 г/л, причем в фильтрат и промывные воды переходит уже незначительное количество  $\text{SiO}_2$ .

Таблица 2

Количество промывок	Концентрация в 1 г/л	Извлечение в % от содержания в исходном осадке
1	18,63	30,33
2	1,52	6,50
3	1,11	4,12
4	0,83	3,36
5	0,55	2,02
6	0,37	1,34
7	0,20	0,73

Результаты опытов карбонизации автоклавного осадка, когда в качестве жидкой фазы взят раствор соды с концентрацией 30 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$  (с содержанием 1,5 г/л  $\text{SiO}_2$  и без содержания  $\text{SiO}_2$ ), приведены в таблице 4.

Из таблицы видно, что карбонизацией щелочной взвеси автоклавного осадка можно после третьей промывки достичь 92% извлечения  $\text{Na}_2\text{O}$ , после пятой промывки извлечение составляет 96%. Концентрация фильтрата примерно 60 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ . Содержание  $\text{SiO}_2$  в фильтрате и промывных водах не изменяется. Таким образом, наличие  $\text{SiO}_2$  во взятом содовом растворе не влияет на процесс обработки осадка. Вышеприведенные данные показывают, что содовый раствор низкой концентрации, содержащий  $\text{SiO}_2$ , не тормозит процесса извлечения щелочи; при этом повышается концентрация полученного фильтрата до 60 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ . Приведенные для сравнения в таблице 3 данные карбонизации взвеси автоклавного осадка в промывной воде (с максимальным содержанием  $\text{SiO}_2$ ) показывают, что содержание  $\text{SiO}_2$  в последнем также не влияет на ход процесса регенерации щелочи. Следовательно, фильтраты после карбонизации осадка смеси и все промывные воды возможно полностью и эффективно использовать в процессе обработки автоклавного осадка. Содержание  $\text{SiO}_2$  по сравнению с начальным не повышается, несмотря на сильное повышение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  в получаемых фильтратах.

Шламы, полученные при оптимальных условиях регенерации щелочи из автоклавного осадка, имели следующие примерные химические составы: шлам карбонизации автоклавного осадка в воде: ппп — 26,10%,  $\text{CaO}$  — 32,30,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 8,70,  $\text{SiO}_2$  — 29,39,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0,96; шлам карбонизации в содовом растворе концентрацией 30 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$  карб.: ппп — 26,19%,  $\text{CaO}$  — 31,04,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 8,78,  $\text{SiO}_2$  — 29,10,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 1,10. Шлам карбонизации автоклавного осадка в растворе, аналогичном фильтрату (по содержанию  $\text{Na}_2\text{O}$ ) и промывным водам (по максимальному содержанию  $\text{SiO}_2$ ), т. е. концентрацией 30 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$  и 1,5 г/л  $\text{SiO}_2$ , имеет следующий состав: ппп — 26,38%,  $\text{CaO}$  — 31,42,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 8,70,  $\text{SiO}_2$  — 29,87,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0,61.

Из приведенных данных видно, что шламы, полученные при различных условиях карбонизации автоклавного осадка, содержат значительно меньше щелочи, чем в случаях обработки автоклавного осадка при высоких давлениях и добавке извести.

Указанные шламы по своим составам могут служить сырьем для производства цемента.

Кристаллооптическое исследование полученных осадков показало, что все карбонизированные автоклавные осадки представляют собой смесь  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (гидратная форма) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ \*. Исходный щелочной гидросиликат кальция в них не обнаружен. В обработанном осадке

\* Кристаллооптические анализы проведены в лаборатории оптических измерений НИИ химии СНХ АрмССР.

Таблица 3

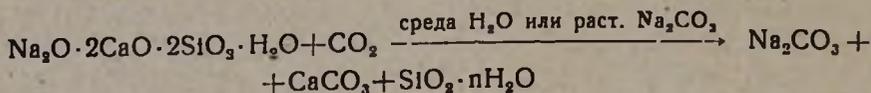
продолж. в млн.	Условия опытов		Переходы $\text{Na}_2\text{O}$ в % от содержания во взятом осадке					общее	Концентрация $\text{Na}_2\text{O}$ в г/л						
	Т : Ж		в филь- тратах	в промывные воды					в филь- тратах	в промывных водах					
	пульпы	промывн. воды		1	2	3	4			5	1	2	3	4	5
60	1:4	1:6	52,48	34,45	4,42	2,97	1,36	1,1	96,79	32,67	9,64	1,30	0,69	0,50	0,41
.	.	.	52,21	32,00	4,01	2,70	1,96	1,28	94,16	31,12	8,58	1,14	0,74	0,51	0,33
.	.	.	47,79	34,29	6,10	3,60	2,06	1,90	96,37	30,70	9,70	0,96	1,10	0,51	0,23
.	1:3,3	.	50,20	30,92	4,80	3,71	3,61	1,30	94,43	95,83	8,74	1,42	1,02	0,55	0,41

Таблица 4

продолж. в млн.	Условия опытов				Общий переход $\text{Na}_2\text{O}$ в раст. в %	Состав полученного раствора в г/л											
	Т : Ж		состав взятого р-ра в г/л			$\text{Na}_2\text{O}$					$\text{SiO}_2$						
	смеси	пром. воды	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$		в филь- тратах	в промывных водах					в филь- тратах	в промывных водах				
							1	2	3	4	5		1	2	3	4	5
60	1:4	1:6	30,18	—	96,0	60,3	17,3	2,16	1,05	0,62	0,37	0,26	1,21	1,52	0,92	0,72	0,28
.	.	.	31,43	1,5	95,26	59,21	17,23	2,01	0,99	0,55	0,31	0,30	1,1	1,61	0,88	0,90	0,49
.	.	.	0,96	1,5	96,51	33,29	7,50	1,42	0,80	0,52	0,37	0,15	0,36	1,68	0,91	0,57	0,37

$\text{CaCO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  очень гомогенно размешаны. В случае максимальных условий извлечения щелочей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в смеси почти отсутствует. В случае невысоких извлечений  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  представляется отдельными флуктуациями. Остальные примеси не подвергаются каким-либо изменениям.

Исходя из вышеизложенного, надо полагать, что карбонизацией автоклавный осадок полностью разлагается. Разложение, по всей вероятности, протекает по схеме:



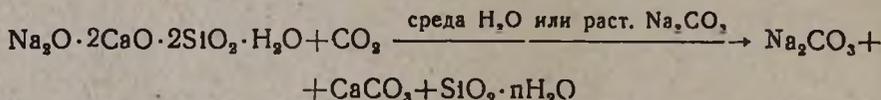
Образовавшийся  $\text{CaCO}_3$  и силикагель в раствор практически не переходят.

Проведенные отдельные укрупненные опыты по карбонизации автоклавного осадка в аппарате непрерывного действия, созданном НИИ химии СНХ АрмССР, показали, что продолжительность карбонизации при максимальном извлечении  $\text{Na}_2\text{O}$  можно сократить в четыре раза, т. е. до 15 минут.

### В ы в о д ы

1. Регенерацию щелочи из автоклавного осадка, полученного при гидрохимической обработке Ужурских нефелиновых сиенитов способом Пономарева—Сажина, можно осуществить без нагревания, исключая применение автоклавов, добавки извести или десятичасового нагревания и применения щелочного раствора.

2. Автоклавный осадок карбонизацией разлагается по следующей примерной схеме:



Карбонизированный осадок состоит из гомогенной смеси  $\text{CaCO}_3$ , силикагеля и исходных примесей.

3. Карбонизацией водной взвеси автоклавного осадка можно достичь 90% извлечения  $\text{Na}_2\text{O}$  (в раствор), причем отношение Т:Ж = 1:6 можно понизить до 1:3 (3, 3; 4), а продолжительность без автоклавного процесса сократить в десять раз.

С применением непрерывной карбонизации в аппарате, созданном Институтом химии СНХ АрмССР, продолжительность процесса регенерации щелочи в 40 раз меньше, чем при способе Смирнова и Выдревича.

В указанных условиях карбонизации водной суспензии автоклавного осадка получается раствор, содержащий 30—35 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ .

4. Автоклавный осадок возможно карбонизировать в содовом растворе концентрацией 30 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$  (с содержанием 1,5 г/л  $\text{SiO}_2$  и без

содержания  $\text{SiO}_2$ ) при условиях  $T:Ж = 1:4$ , без нагревания, с продолжительностью 60 минут. При этом извлечение  $\text{Na}_2\text{O}$  составляет 90—96%. Концентрация полученного фильтрата—60 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ .

5. Полученные при карбонизации водной суспензии автоклавного осадка фильтраты и промывные воды можно использовать для обработки новых порций автоклавного осадка.

Максимальное содержание (1,5 г/л)  $\text{SiO}_2$  в растворах не препятствует процессу регенерации щелочи, и при повторном использовании состав раствора по содержанию  $\text{SiO}_2$  почти не меняется.

Концентрированный раствор, полученный при карбонизации смеси автоклавного осадка в содовом растворе—фильтрат концентрацией порядка 60 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ , можно выпарить и при надобности каустифицировать.

6. Полученные при оптимальных условиях обработки автоклавного осадка пульпы представляют собой типичные взвеси, легко осветляются, фильтруются и промываются.

7. Полученный после карбонизации автоклавного осадка шлам по своему составу пригоден для переработки на цемент и содержит значительно меньше щелочи, чем двукальциевый силикат, полученный при переработке автоклавного осадка с добавкой извести под высоким давлением.

Институт химии  
Совнархоза АрмССР

Поступило 19 I 1960

Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Գ. Սայազյան, Հ. Ա. Աբրահամյան  
Զ. Ա. Միրանյան, Է. Ե. Ղափանցյան

## ՊՈՆՈՍԱՐՅՈՎ — ՍԱԺԻՆԻ ՄԵԹՈԴՈՎ ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄԻՑ ԱՌԱՋԱՑԱԾ ՀԻՄՔԱ-ԿԱԼՑԻՈՒՄԱԿԱՆ ՆՍՏՎԱԾՔԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նեֆելինային ապարների կոմպլեքսային մշակման վերջերս առաջարկված եղանակներից մեկը Պոնոսարյովի և Սաժինի եղանակն է:

Այս եղանակի էությունը կայանում է նեֆելինային ապարը  $\text{CaO}$ -ի առկալությամբ ուտրակոնցենտրիկ  $\text{NaOH}$ -ի լուծույթով բարձր ճնշման տակ մշակելու մեջ: Այդպիսով արտածվում է լուծույթ միայն  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ը, գոյանում է նստվածք՝ հիմքա-կալցիումական սիլիկատ: Ըստ գոյուլթյուն ունեցող մեթոդների այդ նստվածքից, հիմքի ռեգեներացիայի նպատակով, վերջինս ենթարկվում է ավտոկլավային մշակման ջրով, լրացուցիչ քանակով  $\text{CaO}$ -ի առկալությամբ կամ առանց  $\text{CaO}$ -ի: Հետևապես հիշյալ մեթոդով ապարի մշակման դեպքում կարիք է լինում երկու անգամ դիմել ավտոկլավային պրոցեսին: Ավտոկլավային մշակման պրոցեսի կրկնակի կիրառումը որոշ չափով իջեցնում է առաջարկված եղանակի արդյունավետությունը:

Մսիրնովը և Վիդրեկիչը հետազոտելով այդ հարցը, առաջարկում են ավտոկլավային նստվածքը մշակել  $100^{\circ}$ -ում հիմնային լուծույթով, 10 ժամ տևողությամբ: Պրոցեսի տասը ժամվա տևողությունը նկատելիորեն արդյունավետ չի դարձնում եղանակը և չի փոխում իրերի դրությունը:

Ներկա աշխատանքով նպատակ ենք ունեցել առաջարկել ավտոկլավային նստվածքից հիմքի ռեզիներացիայի նոր, ավելի էֆեկտիվ եղանակ:

Նլնելով միացության հիմնային բնույթից, ինչպես նաև Պոնոմարյով—Սափինի առաջարկած եղանակի ընդհանուր սխեմայից, մեր կողմից առաջին անգամ կատարվել են ավտոկլավային նստվածքի ուսումնասիրություններ ածխաթթու գազի ոգությունով:

Ուժուրի նեֆելինային սինեիտից պատրաստել ենք Պոնոմարյով—Սափինի եղանակով ստացվող նստվածքը և ենթարկել ածխաթթու գազի ազդեցությանը:

Փորձերը կատարվել են սենյակի շերմաստիճանում,  $\text{CO}_2$ -ի հոսանքի և անընդհատ խառնման թալամաններում: Պինդ և հեղուկ ֆազերի հարաբերությունը եղել է 1:1 (2, 3, 4):

$\text{CO}_2$ -ը տրվել է 1 լ/ր արագությամբ: Խառնուրդները ֆիլտրվել են վակուումում ապակյա ծակոտկեն ֆիլտրով:

Կարբոնիզացիայից ստացված նստվածքները լվացվել են ձագարի վրա՝ տաք ջրով:

Գոյացած նյութերը ուսումնասիրել ենք քիմիական և օպտիկական մեթոդներով:

Ավտոկլավային նստվածքի կարբոնիզացիայի հետազոտությունները բերել են հետևյալ եզրակացություններին.

1. Հաստատված է, որ սենյակի շերմաստիճանում հիմքա-կալցիումական սիլիկատը հնարավոր է ամբողջությամբ քայքայել, այն ենթարկելով ածխաթթու գազի ազդեցությանը, լուծույթ անցկացնելով նստվածքում եղած համարյա լամբողջ  $\text{R}_2\text{O}$ -ն:

Ջրի կամ սոդայի (30 գ/լ ըստ  $\text{NaO}_2$ -ի) լուծույթի միջավայրում, երբ  $\text{Q} : \lambda = 1:3$  (4), հիմքա-կալցիումական սիլիկատը կարբոնիզացնելով հնարավորություն է ստեղծվում հիմքի անցումը լուծույթ հասցնել  $90-96\%$ -ի ըստ  $\text{NaO}_2$ -ի, որից  $50\%$ -արտածվում է պրոցեսի ընթացքում, իսկ մնացածը լվացմամբ: Ստացված ֆիլտրատները (ջրային միջավայրի դեպքում) ունեն 30 գ/լ խտություն ըստ  $\text{N}_2\text{O}$ -ի, իսկ սոդայի լուծույթով պրոցեսը կատարելիս՝ 60 գ/լ ըստ  $\text{Na}_2\text{O}$ -ի:

Բոլոր դեպքերում կարբոնիզացիայի պրոցեսում լուծույթ է անցնում աննշան քանակով  $\text{SiO}_2$ , որի խտությունը հասնում է մոտ 1,5 գ/լ:

Ավտոկլավային նստվածքի մյուս բաղադրիչ մասերը որևէ փոփոխության չեն ենթարկվում:

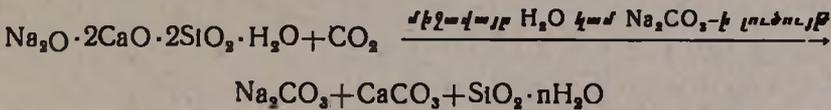
2. Ուսումնասիրված է կարբոնիզացիայի պլամաններում  $\text{R}_2\text{O}$ -ի լուծույթ անցման ու պինդ և հեղուկ ֆազաների հարաբերության, ինչպես նաև  $\text{R}_2\text{O}$ -ի լուծույթ անցման ու պրոցեսի տևողության առնչությունը: Պարզված է, որ պինդ և հեղուկ հարաբերության փոքրացման, ինչպես նաև պրոցեսի տևողության կարճացման հետ  $\text{R}_2\text{O}$ -ի անցումը լուծույթ պակասում է:

3. Ապացուցված է, որ ավտոկլավային նստվածքի կարճոնիզացմամբ ստացված ֆիլտրատները և լվացման ջրերը կարելի է նորից պրոցեսում օգտագործել ավտոկլավային նստվածքի նոր քանակ մշակելիս: Այս դեպքում  $\text{SiO}_2$ -ի պարունակությունը լուծույթում համարյա չի փոխվում և ֆիլտրատի ու լվացման ջրերի օգտագործումը հիմքի արտածման պրոցեսի վրա չի ազդում: Ստացված 60 գ/լ  $\text{Na}_2\text{O}$ -ի լուծույթը կարելի է խտացնել և հարկ եղած դեպքում կառուտիֆիկացիայի ենթարկել:

4. Ռեզեներացիայից ստացված նստվածքն իրենից ներկայացնում է  $\text{CaCO}_3$ -ի և  $\text{SiO}_2$ -ի (հիդրատային ձև) հոմոգեն խառնուրդ և պիտանի է որպես հումք՝ ցեմենտի արդյունաբերություն համար:

5. Հաստատված է, որ  $\text{CO}_2$ -ի հետ ավտոկլավային նստվածքի փոխազդեցությունը էկզոթերմիկ պրոցես է:

Հիմքա-կալցիումական սիլիկատի  $\text{CO}_2$ -ով քայքայման պրոցեսն ընթանում է ըստ հետևյալ հավասարության.



Այս նստվածքի հետ, խառնուրդի ձևով, գտնվում են նաև ապարի չքայլված բաղկացուցիչ մասերը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. С. Сажин, Переработка нефелинов мокрым щелочным способом на глинозем и каустические щелочи. Диссертация, Казахский горно-металлургический институт, Алма-Ата, 1955.
2. В. Д. Пономарев, В. С. Сажин, Цветные металлы 12, 45 (1957).
3. В. Д. Пономарев, В. С. Сажин, ЖПХ 8, 1143 (1958).
4. М. Н. Смирнов, Е. З. Выдревич, Цветные металлы 8, 39 (1959).



Л. З. Казарян, С. Г. Аветикян

## К синтезу некоторых многоатомных ацетиленовых спиртов\*

### Сообщение IV

Получению ацетиленовых спиртов посвящено множество сообщений.

Синтез ацетиленовых спиртов, гликолей и многоатомных ацетиленовых спиртов, заключающийся в конденсации альдегидов, кетонов или оксикетонов с ацетиленом и его однозамещенными гомологами в виде алкил- или арилацетилена или одноатомными ацетиленовыми спиртами, был осуществлен разными путями.

Многообразие существующих способов синтеза различных ацетиленовых спиртов можно свести к следующим двум типам: конденсация альдегидов, кетонов и оксикетонов с ацетиленовыми углеводородами [1] или ацетиленовыми спиртами [2] в виде их металлических производных [3] и конденсация карбонильных соединений с приведенными выше ацетиленами или оксиацетиленами в присутствии щелочных металлов [4] или щелочей [5].

Другой путь синтеза ацетиленовых спиртов и гликолей, предложенный нами [6], заключался в этинировании альдегидов и кетонов смесью порошкообразных гидроокиси калия и карбида кальция.

Этим способом были синтезированы 3-метилбутин-1-ол-3, 2,5-диметилгексин-3-диол-2,5 из ацетона, 2,5-дифенилгексин-3-диол-2,5 из ацетофенона, 1,1,4,4-тетрафенилбутин-2-диол-1,4 из бензофенона, бис-(1-оксциклогексил)ацетилен из циклогексанона, октин-4-диол-3,6 из пропионового альдегида, децин-5-диол-4,7 из масляного альдегида, 2,7-диметилоктин-4-диол-3,6 из изомасляного альдегида и 2,9-диметилдецин-5-диол-2,9 из валерианового альдегида.

В настоящей работе взаимодействием вышеописанной смеси с метилэтилкетонем, пинаколином и диацетоновым спиртом соответственно получены 3,6-диметилоктин-4-диол-3,6; 2,2,3,6,7,7-гексаметилоктин-4-диол-3,6 и 2,4,7,9-тетраметилдецин-5-тетраол-2,4,7,9.

Синтезом перечисленных соединений была показана общность предложенного способа этинирования кетонов, альдегидов, столь склонных к осмолению в присутствии щелочей, а также оксикетонов, приводящего соответственно к образованию дувторичных, дувтретичных ацетиленовых гликолей и четырехатомных ацетиленовых спиртов.

\* Доложено на IX научной конференции ВТУЗ-ов Закавказья 28 ноября 1958 г.



Выход бесцветных кристаллов с т. пл. 65—66° [8], представляющих 2,2,3,6,7,7-гексаметилоктин-4-диола-3,6,—6 г или 53,0% от теории.

*Получение 2, 4, 7, 9-тетраметилдецин-5-тетраола-2, 4, 7, 9.* К смеси порошкообразных карбида кальция (0,2 моля) и гидроокиси калия (0,2 моля), суспензированной в 100 мл абсолютного эфира, в течение часа прикапывается 46,4 г (0,4 моля) диацетонового спирта. Для регулирования скорости реакции реакционная смесь при взбалтывании охлаждается водой; затем, набухшая после двухдневного стояния, разлагается 50 мл воды и отфильтровывается. После отделения эфирного слоя водный слой 3—4 раза экстрагируется небольшими порциями эфира. Объединенные вместе эфирные вытяжки сушатся над прокаленным сульфатом натрия. Желтый маслянистый остаток, полученный после отгонки эфира, через три-четыре дня закристаллизовывается в слегка желтоватые кристаллы весом 26,75 г. Выход перекристаллизованного из петролейного эфира кристаллического продукта с т. пл. 88—89° 23,3 г или 45,1% от теории.

Найдено %: С 64,88; Н 10,25

$C_{14}H_{26}O_4$ . Вычислено %: С 65,08; Н 10,15.

**В ы в о д ы**

1. Ранее нами предложенный способ этинирования альдегидов и кетонов смесью порошкообразных КОН и  $CaC_2$  распространен на метилэтилкетон и пинаколин, что приводит к образованию соответственно 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6 и 2,2,3,6,7,7-гексаметилоктин-4-диола-3,6.

2. Этинированием диацетонового спирта тем же способом получен неописанный в литературе 2,4,7,9-тетраметилдецин-5-тетраол-2,4,7,9.

3. Хорошие выходы синтезированных двуторичных, двутретичных ацетиленовых гликолей и четырехатомного ацетиленового спирта говорят об общности предложенного нами способа этинирования.

Ереванский политехнический институт  
им. К. Маркса

Кафедра общей и физической химии

Поступило 22 II 1960

**Լ. Զ. Ղազարյան, Ս. Գ. Ավետիսյան**

**ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԲԱԶՄԱՏՈՄ ԱԼԿՈՂՈԼՆԵՐԻ ՍՍԱՅՈՒՄԸ**

Հ ա ղ ո ղ ո լ Վ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Փոշիացված կալցիումի հիդրօքսիդի և կալցիումի կարբիդի խառնուրդով ալդեհիդների և կետոնների էթինման նախկինում մեր մշակած եղանակը տարածելով մեթիլէթիլկետոնի և պինակոլինի նկատմամբ, սինթեզել ենք 3,6-դիմեթիլօկտին-4-դիոլ-3,6 և 2,2,3,6,7,7-հեքսամեթիլօկտին-4-դիոլ-3,6: Բացի այդ, նույն եղանակով էթինելով դիացետոննալին ալկոհոլը, նկարագրված է 2,4,7,9-տետրամեթիլդեցին-5-տետրաոլ-2,4,7,9-ի սինթեզը:

Այսպիսով, ցույց է տրված, որ դեռ 1935 թ. մեր առաջարկած էթինման եղանակը պիտանի է ալիֆատիկ, ալիֆատիկ-արոմատիկ, արոմատիկ, կարբոցիկլիկ և օքսիկետոններից ացետիլենային միատոմ, երկատոմ և բազմատոմ երկերկրորդային և երկերրորդային ացետիլենային ակոհոլների ստացման համար:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Фаворский, А. С. Онищанко, ЖОХ 11, 1111 (1941); А. С. Онищанко, ЖОХ 13, 613 (1943).
2. М. Gouge, Ann. Chim. 6, 648 (1951); J. Colonge, G. Clerk, Bull. Soc. Chim. 11—12, 1454 (1954).
3. А. Е. Фаворский, ЖРХО 37, 643 (1905), U. Nef, Ann. 308, 264 (1899); Ж. И. Иоцич, ЖРХО 34, 100 (1902); Ю. С. Залькинд, В. К. Тетерин, ЖОХ 3, 369 (1933).
4. K. Hess, H. Munderloh, Ber. 51, 377 (1918).
5. А. Е. Фаворский, сов. пат. 31,017 (1933) [С. А. 28, 3425 (1934)]; А. Т. Бабалян, ЖОХ 8, 602 (1938).
6. Լ. Յ. Կազարյան, ЖОХ 4, 1347 (1935); 7, 956 (1937); Լ. Յ. Կազարյան, Ս. Օ. Տափոնձյան, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 3, 269 (1948).
7. Ж. И. Иоцич, ЖРФХО 35, 1273 (1903).
8. Ж. И. Иоцич, ЖРФХО 34, 243 (1902); 35, 1278 (1903).

С. А. Вартанян и Ш. О. Баданян

### Химия винилацетиленов

Сообщение XX. Присоединение аминов и аммиака к винилацетиленовым тетрагидро-4-пиранолам и тетрагидро-4-тиопиранолам

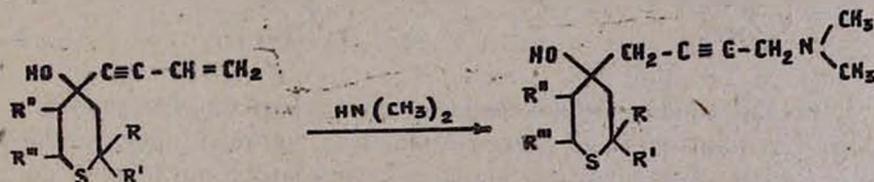
Ранее нами было установлено [1], что при нагревании винилацетиленовых пиперидолов с водными растворами аминов в закрытой металлической бомбе амины присоединяются к винилэтинильному радикалу в положении 1,4 с образованием алленовых аминокспиртов, которые в условиях опыта изомеризуются и дают соответствующие ацетиленовые аминопиперидолы.

В настоящей статье мы описываем реакцию присоединения аминов к винилацетиленовым спиртам, содержащим тетрагидротиопирановые и тетрагидропирановые кольца.

Аминоацетиленовые тетрагидротиопиранолы и тетрагидропиранолы могут явиться как активаторами вулканизации, так и хорошими исходными соединениями для синтеза самых разнообразных физиологически активных веществ.

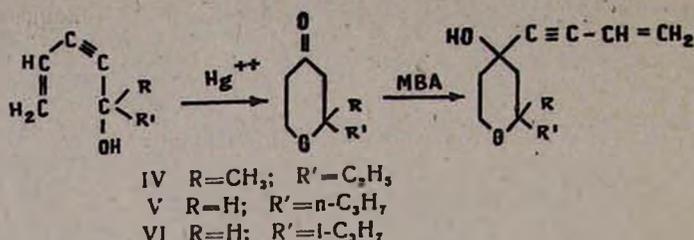
Исходные винилацетиленовые спирты синтезированы по методу Назарова [2].

Присоединение аминов к 4-винилэтинил-4-тетрагидротиопиранолам проводилось нагреванием смеси 25%-ного водного раствора диметиламина и винилацетиленовых тетрагидротиопиранолов в закрытой металлической бомбе на кипящей водяной бане в течение 30—35 часов. При этом образуются 4-(4'-диметиламино-2'-бутинил)-тетрагидро-4-тиопиранолы соответственно (I—III):

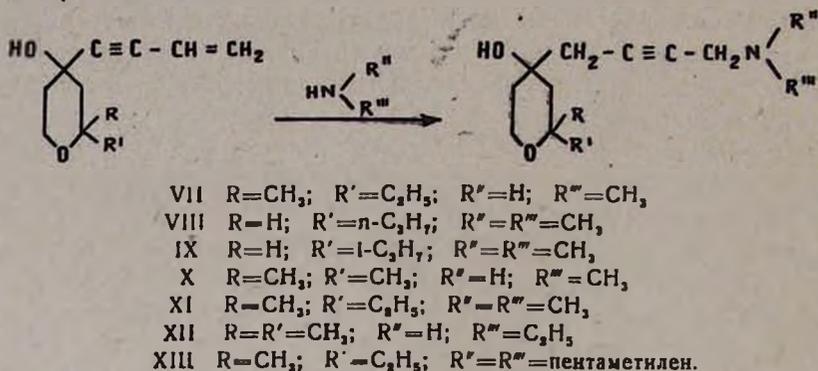


- I  $R=R'=\text{CH}_3$ ;  $R''=R'''=\text{H}$   
 II  $R=R'=\text{CH}_3$ ;  $R''=R'''=\text{H}$   
 III  $R=R''=R'''=\text{CH}_3$ ;  $R'=\text{H}$

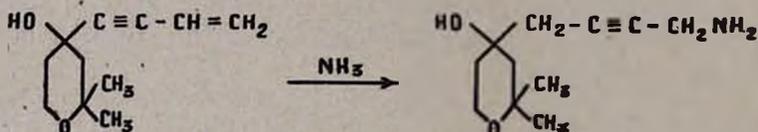
Аналогично протекает реакция присоединения аминов к винилацетиленовым тетрагидро-4-пиранолам. Винилацетиленовые пиранолы (IV-VI) получены путем конденсации винилацетилена с тетрагидро-4-пиранонами [3]. Последние в свою очередь получены гидратацией соответствующих винилацетиленовых спиртов в среде 7%-ной серной кислоты в присутствии сернокислой ртути:



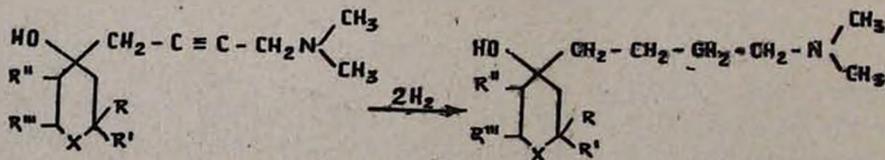
При нагревании водных растворов метил- и этиламинонов, а также диметиламина и пиперидина с вышеописанными 4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранолами получают соответствующие аминокетиленовые пиранолы (VII—XIII):

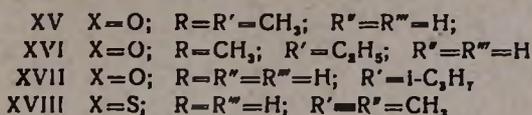


Присоединение аммиака к 2,2-диметил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранолу протекает аналогично вышеописанному и приводит к образованию 4-(1'-амино-2'-бутинил)-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола (XIV):



Синтезированные аминокетиленовые тетрагидро-4-пиранолы, тетрагидро-4-тиопиранолы в среде этилового спирта в присутствии незначительного количества платинового катализатора поглощают по две молекулы водорода и превращаются в соответствующие предельные соединения (XV—XVIII):





При этом чувствуется запах диметиламина, по-видимому, в результате частичного расщепления образовавшегося предельного амина.

В случае гидрирования 4-(1'-амино-2'-бутирил)-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола (XIV) расщепление этого амина идет до конца. В результате вместо ожидаемого аминопиранола выделен 4-бутил-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранол. Гидрирование тиопиранолов протекает трудно; по-видимому, происходит отравление катализатора.

### Экспериментальная часть

Исходные 4-винилэтинилтетрагидро-4-тиопиранол и 2,2-диметил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранол синтезированы известным способом; константы совпали с литературными данными [2]. Синтез 2-пропил-, 2-изопропил- и 2-метил-2-этилтетрагидро-4-пиранолов осуществлен нами по методу Назарова—Фаворского—путем конденсации винилацетилена с соответствующими тетрагидро-4-пиранонами. Последние получают с намного большим выходом, чем указано в литературе [4]. Гидратация осуществлена по прописи [4], но прибавлено больше катализатора, например, 10—15 г  $\text{HgSO}_4$  на 100 г карбинола.

*2-Метил-2-этил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранол (IV).* В литровую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещено 500 мл сухого эфира, 150 г порошкообразного едкого кали, затем при охлаждении ( $-2, -5^\circ$ ) и непрерывном перемешивании постепенно внесено 100 г винилацетилена и 140 г 2-метил-2-этилтетрагидро-4-пиранона в течение 3 часов. Перемешивание продолжалось еще 4 часа. Реакционная масса промыта 200 мл воды, отделен эфирный слой, водный слой экстрагирован эфиром. Эфирные экстракты соединены, нейтрализованы 8%-ной соляной кислотой и высушены сульфатом магния. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 108 г 2-метил-2-этил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранола. Т. кип.  $114-116^\circ$  при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,5058;  $d_4^{20}$  0,9999.  $M_{RD}$  найдено 57,62, вычислено 56,11.

Найдено %: С 74,50; 74,61; Н 9,58; 9,63

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 74,22; Н 9,20.

*2-Пропил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранол (V).* Синтез осуществлен аналогично вышеописанному. Из 25 г 2-пропилтетрагидро-4-пиранона в растворе 150 мл сухого эфира и 15 г порошкообразного едкого кали получено 26 г 2-пропил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранола. Т. кип.  $109^\circ$  при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4994,  $d_4^{20}$  0,9863.  $M_{RD}$  найдено 57,79, вычислено 56,11.

Найдено %: С 74,39; 74,29; Н 9,50; 9,59  
 $C_{12}H_{18}O_2$ . Вычислено %: С 74,22; Н 9,20.

*2-Изопропил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранол (VI)*. Аналогично из 25 г 2-изопропилтетрагидро-4-пиранона в растворе 150 мл сухого эфира и 15 г порошкообразного едкого кали получено 25 г 2-изопропил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранола. Т. кип. 109—110° при 2,5 мм;  $n_D^{20}$  1,5008;  $d_4^{20}$  0,9864.  $MR_D$  найдено 57,92, вычислено 56,11.

Найдено %: С 74,17; 74,63; Н 9,53; 9,45.  
 $C_{12}H_{18}O_2$ . Вычислено %: С 74,22; Н 9,20.

*Синтез аминокетиленовых 4-тетрагидротиопиранолов и 4-тетрагидропиранолов*. Смесь винилацетиленового тетрагидротиопиранола и водного раствора соответствующего амина нагрета в запаянной ампуле в течение 30—35 часов на кипящей водяной бане. Избыток амина удален в слабом вакууме на водяной бане при 45°. Раствор подкислен соляной кислотой до кислой реакции, нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Из водного раствора солей органические основания высалены поташом, экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния и перегнаны в вакууме. Аминокетиленовые пиранолы синтезированы аналогично вышеописанному.

Константы полученных аминокетиленовых спиртов приведены в таблице.

*4-(1'-Аминобутинил-2')-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранол (XIV)*. Смесь 0,1 моля 2,2-диметил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранола и 0,7 моля водного раствора аммиака нагревалась в закрытой металлической бомбе на кипящей водяной бане в течение 40 часов. Избыток аммиака удален в слабом вакууме, остаток нейтрализован соляной кислотой, нейтральные продукты экстрагированы эфиром, водный слой высален поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получено 9 г 4-(1'-аминобутинил-2')-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола. Т. кип. 112° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,5048;  $d_4^{20}$  1,0552.  $MR_D$  найдено 55,35, вычислено 55,39.

Найдено %: N 7,75; 7,68  
 $C_{11}H_{19}O_2N$ . Вычислено %: N 7,10.

*Гидрирование 4-(1'-диметиламинобутинил-2')-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола [5]*. 3 г гидрировалось в присутствии платинового катализатора в 10 мл абсолютного спирта. Поглощено теоретическое количество водорода, требующееся для одной тройной связи. Получено 2,5 г 4-(1'-диметиламинобутил)-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола (XV). Т. кип. 123—125° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4730,  $d_4^{20}$  0,9660.  $MR_D$  найдено 66,50, вычислено 67,14.

Найдено %: N 6,41 6,14  
 $C_{12}H_{21}O_2N$ . Вычислено %: N 6,11.

RV

X	R	RI	RII	RIII	RIV	RV	К-во исх. вещества	
							винил-ацет. карб. в г	амин 25%-ный в мл
O	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	13	65
.	.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	.	.	.	.	13	50
.	.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	.	.	15	60
.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	.	.	.	.	20	80
.	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	.	.	.	.	.	19	60
S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	.	CH <sub>3</sub>	.	.	15	80
.	.	.	H	.	CH <sub>3</sub>	.	20*	100
.	.	.	.	.	.	.	15**	80
.	.	.	.	.	.	CH <sub>3</sub>	10	50
O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	7	40
.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	изо-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	.	.	20	80
.	.	.	.	изо-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	.	.	20	80

\* Из кристаллического карбинола.

\*\* Из жидкого карбинола.



Время нагрев. в часах	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ на N в %	
						найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
27	40	126—128	2—3	1,5115	1,0230	63,01	60,18	5,94 6,01	6,54
30	39	133—135	2	1,5072	1,0071	65,37	64,70	5,89 5,96	6,22
30	41	135—138	4	1,5095	1,0246	68,86	64,70	6,06 6,22	6,07
30	83	135—136	2	1,4981	1,0026	69,88	69,76	6,28 6,37	5,85
20	43	165—167	2	1,5128	—	—	—	4,92 4,95	5,01
38	49	144—145	5	1,5085	1,0295	69,61	71,18	5,58 5,84	5,83
38	51	147—148	2	1,5308	1,0250	72,71	71,18	6,32 6,25	5,83
39	54	137—140	1,5	1,5265	1,0275	71,49	71,18	5,82 6,03	5,83
35	53	137—139	2	1,5138	—	—	—	6,07 6,02	5,45
30	26	137—138	3	1,5000	1,0049	69,95	69,32	5,55 5,48	5,85
31	75	127	2	1,4985	1,9883	70,96	69,76	6,16 6,20	5,85
32	78	126—128	2	1,4930	1,9848	70,52	69,76	6,25 5,90	5,85

*Гидрирование 4-(1'-диметиламинобутирил-2')-2-метил-2-этилтетрагидро-4-пиранола (XI).* 2,5 г 4-(1'-диметиламинобутирил-2')-2-метил-2-этилтетрагидро-4-пиранола гидрировалось в растворе 10 мл спирта. Получено 2 г 4-(1'-диметиламинобутил)-2-метил-2-этилтетрагидро-4-пиранола (XVI). Т. кип. 128—131° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4756;  $d_4^{20}$  0,9646.  $MR_D$  найдено 71,06, вычислено 71,76.

Найдено %: N 5,10; 5,11

$C_{14}H_{20}O_2N$ . Вычислено %: N 5,76.

*Гидрирование 4-(1'-диметиламинобутирил-2')-2,5-диметилтетрагидро-4-тиопиранола (II).* 2 г 4-(1'-диметиламинобутирил-2')-2,5-диметилтетрагидро-4-тиопиранола (т. кип. 147—148° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5308) гидрировалось аналогично вышеописанному. Поглощено рассчитанное количество водорода. Получено 1,5 г 4-(1'-диметиламинобутил)-2,5-диметилтетрагидро-4-тиопиранола (XVIII). Т. кип. 140° при 5 мм;  $n_D^{20}$  1,5114.

Найдено %: N 5,72; 5,81

$C_{13}H_{27}SNO$ . Вычислено %: N 5,71.

*Гидрирование 4-(1'-диметиламинобутирил-2')-2-изопропилтетрагидро-4-пиранола (IX).* 2,5 г 4-(1'-диметиламинобутирил-2')-2-изопропилтетрагидро-4-пиранола гидрировалось аналогично вышеописанному. Поглощено 0,5 л водорода. По теории требуется 0,47 л. Получено 1,8 г 4-(1'-диметиламинобутил)-2-изопропилтетрагидро-4-пиранола (XVII). Т. кип. 126° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4705;  $d_4^{20}$  0,9447.  $MR_D$  найдено 72,08, вычислено 71,76.

Найдено %: N 5,58; 5,46

$C_{14}H_{20}O_2N$ . Вычислено %: N 5,76.

*Гидрирование 4-(1'-аминобутирил-2')-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола (XIV).* 6 г 4-(1'-аминобутирил-2')-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола (т. кип. 112° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,5048) гидрировалось аналогично вышеописанному.

Получено 4 г 4-бутил-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола с т. кип. 95° при 5 мм;  $n_D^{20}$  1,4662 [6].

## В ы в о д ы

1. Показано, что при нагревании смеси водных растворов аминов и винилацетиленовых тетрагидро-4-пиранолов, тетрагидро-4-тиопиранолов в металлической бомбе происходит присоединение аминов к винилэтинильному радикалу и образуются 4-(1'-алкиламино-2'-бутирил)-тетрагидро-4-пиранолы, 4-(1'-диметиламино-2'-бутирил)-тетрагидро-4-тиопиранолы соответственно.

2. Установлено, что аммиак также способен к присоединению к винилацетиленовым спиртам, в частности к 2,2-диметил-4-винилэтинил-

4-пиранолу. При этом образуется 4-(1'-амино-2'-бутинил)-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранол.

3. Показано, что описанные аминопиранолы и тиопиранолы в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора гидрируются; при этом получают предельные аминопиранолы и тиопиранолы. При гидрировании 4-(1'-амино-2'-бутинил)-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола происходит расщепление амина до конца, и вместо ожидаемого предельного аминопиранола получается 4-бутил-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранол.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 21 XII 1959

**Ս. Հ. Վարդանյան և Շ. Հ. Բաղանյան**

**ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ**

Հաղորդում XX. Ամինների և ամոնիակի միացումը վինիլացետիլենային տետրահիդրո-4-պիրանոլների և տետրահիդրո-4-թիոպիրանոլների

**Ա մ փ ո փ ո լ մ**

Նախորդ հաղորդման մեջ [1] մենք ցույց էինք տվել, որ ամինները հեշտությամբ միանում են վինիլացետիլենային-4-պիպերիդոլներին, առաջացնելով ացետիլենային ամինապիպերիդոլները:

Ներկա աշխատանքով նպատակ էր դրված ուսումնասիրել ամինների ու տետրահիդրո-4-պիրանոլների և տետրահիդրո-4-թիոպիրանոլների փոխազդեցության ռեակցիան:

Պարզվեց, որ ինչպես առաջնային, նույնպես և երկրորդային ամինների ջրային լուծույթների ու համապատասխան տետրահիդրո-4-պիրանոլների կամ տետրահիդրո-4-թիոպիրանոլների խառնուրդը փակ բալոնում (ամպուլում) եռացող ջրային բաղնիքի վրա տաքացնելիս 40—80 °/0 ելքերով առաջացնում է համապատասխան ամինացետիլենային տետրահիդրո-4-պիրանոլներ (VII, VIII, IX) և տետրահիդրո-4-թիոպիրանոլներ (I, II, III):

Ցույց է տրված, որ ամոնիակը ևս միանում է վինիլացետիլենային տետրահիդրո-4-պիրանոլներին: Այսպես, ամոնիակի ջրային լուծույթի և 2,2-մեթիլ-4-վինիլէթինիլտետրահիդրո-4-պիրանոլի խառնուրդը փակ ամպուլում տաքացնելիս ստացվում է համապատասխան ամինտետրահիդրո-4-պիրանոլ (X):

Պարզվել է, որ երկրորդային վինիլացետիլենային կարբինոլները, ինչպես նաև մեթիլէթիլվինիլէթինիլ կարբինոլը, երկարժեք սնդիկի ներկայությամբ 70%-անոց ծծմբական թթվում տաքացնելիս, դիմեթիլվինիլէթինիլ կարբինոլի նման [3] առաջացնում են տետրահիդրո-4-պիրանոլներ: Չոր եթերում կալիումի հիդրօքսիդի փոշու ներկայությամբ վինիլացետիլենի հետ վերջիններիս կոնդենսումով ստացվում են վինիլացետիլենային տետրահիդրո-4-պիրանոլներ (IV, V, VI):

Վերը նկարագրված ամինաացետիլենային տետրահիդրո-4-պիրանոլները և տետրահիդրո-4-թիոպիրանոլները պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելիս կլանում են ջրածնի երկու մոլեկուլ և առաջացնում համապատասխան հազեցած ամինատետրահիդրո-4-պիրանոլներ և տետրահիդրո-4-թիոպիրանոլներ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 37, 367 (1959).
2. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гуревич, ЖОХ 20, 376 (1950); 18, 2148, 2164 (1949).
3. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 129; И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Л. П. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 50.
4. И. Н. Назаров, И. И. Зарвцкая, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 200.
5. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 337 (1957).
6. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ 18, 1338 (1948).

С. А. Вартанян и Ш. О. Баданян

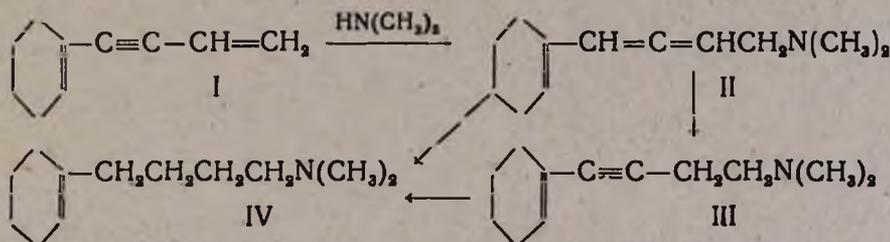
### Химия винилацетиленов

Сообщение XXI. Синтез и превращения винилацетиленовых аминов

В предыдущих сообщениях установлено, что амины легко присоединяются как к винилацетиленовым спиртам [1], так и к дивинилацетиленовым углеводородам [2] с образованием соответствующих аминоцетиленовых соединений.

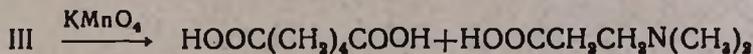
Продолжая исследования, в настоящей статье мы описываем результаты изучения реакции присоединения диметиламина к трем дивинилацетиленовым системам, у которых одна винильная группа находится в алициклическом или пирановом кольцах.

Оказалось, что при нагревании смеси водного раствора диметиламина и винил- $\Delta'$ -циклогексенил-1-ацетиленов в закрытой ампуле на кипящей водяной бане происходит присоединение диметиламина к диенину с образованием алленового (II) и винилацетиленового аминов (III):



При гидрировании аминов (II) и (III) в растворе этанола в присутствии платинового катализатора они поглощают по три молекулы водорода с образованием одного и того же амина (IV), что соответствует изомерному строению аминов (II) и (III).

При окислении винилацетиленового амина (III) получены адипиновая и  $\beta$ -диметиламинопропионовая кислоты, что подтверждает структуру амина:



Кроме того, по данным спектрального анализа в области инфракрасных лучей, амин (II) имеет область частот алленовой группировки 1960  $\text{cm}^{-1}$ , амин же (III) имеет область частот сопряженной двойной и тройной связей 1622  $\text{cm}^{-1}$ , 2225  $\text{cm}^{-1}$  (спектры сняты на приборе ИКС-12 в лаборатории ИОХ АН АрмССР Мушегяном).

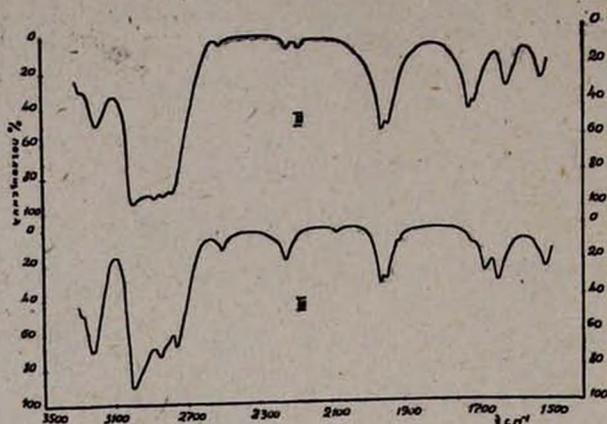
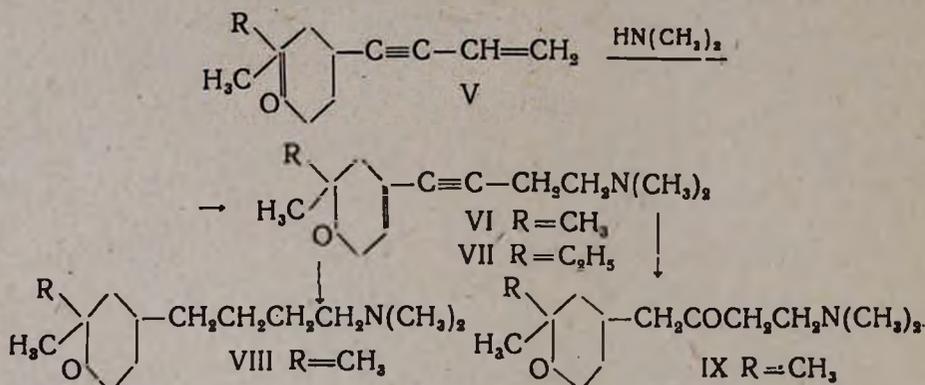
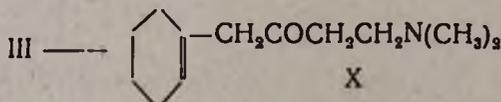


Рис. 1.

Аналогично идет реакция присоединения диметиламина к дивинилацетиленовым системам, содержащим пирановые кольца (V). При этом с хорошими выходами получают амины (VI, VII). Гидрирование амина (VI) приводит к присоединению двух молекул водорода (VIII):



При гидратации полученных винилацетиленовых аминов (III) и (VI) в растворе 10%-ной серной кислоты в присутствии сернистой ртути образуются соответствующие  $\beta, \gamma$ -ненасыщенные  $\beta'$ -аминокетоны (IX, X):



### Экспериментальная часть

Исходные диеныны (I и V) получены известным способом [3]; их константы совпали с литературными данными.

*2-Метил-2-этил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидропиренил-4-винилацетилен.* В трехтубусную круглодонную колбу, снабженную механической ме-

шалкой и обратным холодильником, помещено 18 г 2-метил-2-этил-4-винилэтинитетрагидро-4-пиранола [4], 40 мл бензола и 40 г 40%-ной серной кислоты. При непрерывном перемешивании реакционная смесь нагревалась при 60—65° в течение 4-х часов, затем после охлаждения к смеси добавлено 100 мл бензола. Бензольный слой отделен, нейтрализован раствором поташа, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 8 г диенина (V,  $R=C_2H_5$ ), т. кип. 76° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,5260;  $d_4^{20}$  0,9367.  $MR_D$  найдено 57,64, вычислено 54,12.

Найдено %: С 81,49; 81,40; Н 9,66; 9,60

$C_{12}H_{16}O$ . Вычислено %: С 81,84; Н 9,89.

*Присоединение диметиламина к  $\Delta'$ -циклогексенилвинилацетилену.* Смесь 52,4 г  $\Delta'$ -циклогексенилвинилацетилену и 200 мл 25%-ного раствора диметиламина нагревалась в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 32 часов. Затем избыток диметиламина отогнан на водяной бане при умеренном вакууме. Остаток нейтрализован соляной кислотой до кислой реакции. Из реакционной смеси нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Водный раствор хлоргидрата органического основания высален поташом и экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния, после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получена смесь продуктов (12 г) с т. кип. 88--122° при 2 мм. При повторной перегонке выделены две фракции:

I—2,8 г — диметиламинометил- $\Delta'$ -циклогексенил-1-аллен (II), т. кип. 89—91° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5114;  $d_4^{20}$  0,9165.  $MR_D$  найдено 57,84, вычислено 57,97.

Найдено %: N 7,75; 7,60

$C_{12}H_{16}N$ . Вычислено %: N 7,90

Пикрат, т. пл. 111—112° (из спирта).

II—9 г — диметиламиноэтил- $\Delta'$ -циклогексенил-1-ацетилен (III), т. кип. 117—119° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5066;  $d_4^{20}$  0,9669.  $MR_D$  найдено 54,45, вычислено 55,15.

Найдено %: N-8,01; 8,16

$C_{12}H_{16}N$ . Вычислено %: N 7,90.

Пикрат, т. пл. 107—108° (из спирта).

*Окисление диметиламиноэтил- $\Delta'$ -циклогексенил-1-ацетилену.* 15,5 г винилацетиленового амина смешано со 140 мл воды, при непрерывном перемешивании в течение 3 часов небольшими порциями прибавлен 21 г мелко растертого перманганата калия. Затем реакционная масса оставлена на ночь. На следующий день она перемешивалась еще 1 час. Перекись марганца отфильтрована, многократно промыта горячей водой. Водный раствор солей выпарен досуха на водяной бане, и остаток солей подкислен концентрированной соляной кислотой (10 мл); кислота тщательно экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния. После выпаривания эфира выпали белые кристаллы с т. пл. 151°, что соответствует адипиновой кислоте [5].

Смешанная проба с адипиновой кислотой не дает депрессии. Водный раствор солей после экстракции органической кислоты снова высушен на водяной бане, и из сухого остатка сухим спиртом экстрагирован хлоргидрат аминокислоты. После выпаривания основной части спирта выпали белые кристаллы; т. пл. 190°; β-диметиламинопропионовая кислота плавится при 191—192° [6].

*Гидрирование диметиламиноэтил-Δ'-циклогексенил-1-ацетилен*. 5 г диметиламиноэтил-Δ'-циклогексенилацетилен гидрировалось в среде 12 мл этилового спирта в присутствии платинового катализатора. Поглощено 1,9 л водорода, требовалось 2,03 л. Получено 4,8 г 1-циклогексил-4-диметиламинобутана (IV); т. кип. 104—105° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4620;  $d_4^{20}$  0,8310.  $MR_D$  найдено 60,33, вычислено 59,35.

Найдено %: N 7,98; 7,63

$C_{12}H_{25}N$ . Вычислено %: N 7,65.

Пикрат, т. пл. 92--93° (из спирта).

*Гидрирование диметиламинометил-Δ'-циклогексенил-1-аллена*. 2,5 г диметиламинометил-Δ'-циклогексинилаллена гидрировалось аналогично вышеописанному. Поглощено 0,9 л водорода, требовался 1 л. Получено 2,4 г 1-циклогексил-4-диметиламинобутана (IV), т. кип. 104° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4615.

Пикрат, т. пл. 92—93°. Смешанная проба его с предыдущим образцом не дает депрессии.

*1-Диметиламино-4-Δ'-циклогексенил-1-бутанон-3 (X)*. Смесь 5 г диметиламиноэтил-Δ'-циклогексенилацетилен, 4,5 г серной кислоты, 30 мл воды и 1 г сернокислой ртути при непрерывном перемешивании нагревалась при 60—65° в течение 4—5 часов. Реакционная масса нейтрализована поташом, экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 4 г 1-диметиламино-4-Δ'-циклогексенилбутанона-3, т. кип. 117—118° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4951;  $d_4^{20}$  0,9576.  $MR_D$  найдено 59,38, вычислено 57,80.

Найдено %: N 6,73; 6,75

$C_{12}H_{21}ON$ . Вычислено %: N 7,07.

*Диметиламиноэтил-2, 2-диметил-Δ<sup>4,5</sup>-тетрагидропиренил-4-ацетилен (VI)*. Из 16,2 г 2,2-диметил-Δ<sup>4,5</sup>-тетрагидропиренил-4-винилацетилен и 70 мл 25%-ного раствора диметилamina аналогично вышеописанному получено 15 г диметиламиноэтил-2,2-диметил-Δ<sup>4,5</sup>-тетрагидропиренил-5-ацетилен. Т. кип. 116—117° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,5012;  $d_4^{20}$  0,9422.  $MR_D$  найдено 64,44, вычислено 63,15.

Найдено %: N 7,07; 7,16

$C_{12}H_{21}ON$ . Вычислено %: N 6,77.

*Диметиламиноэтил-2-метил-2-этил-Δ<sup>4,5</sup>-тетрагидропиренил-4-ацетилен (VII)*. Из 5 г 2-метил-2-этил-Δ<sup>4,5</sup>-тетрагидропиренилвинил-

ацетилена и 25 мл 25%-ного водного раствора диметиламина вышеописанным способом получено 3 г диметиламиноэтил-2-метил-2-этил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидропиренилацетилена. Т. кип. 112—113° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,5045;  $d_4^{20}$  0,9438.  $MR_D$  найдено 68,65, вычислено 67,77.

Найдено %: N 6,80; 7,03

$C_{14}H_{23}ON$ . Вычислено %: N 6,73.

*Гидрирование диметиламиноэтил-2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидропиренил-4-ацетилена.* 4 г диметиламиноэтил-2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидропиренил-4-ацетилена гидрировалось вышеописанным способом. Поглощено 1,25 л водорода, требовалось 1,29 л. Получено 3,6 г 2,2-диметил-4-(1'-диметиламинобутил) тетрагидропирена (VIII). Т. кип. 114—115° при 9 мм;  $n_D^{20}$  1,4610;  $d_4^{20}$  0,8915.  $MR_D$  найдено 65,58, вычислено 65,62.

Найдено %: N 6,05; 6,31

$C_{13}H_{21}ON$ . Вычислено %: N 6,22.

*Гидратация амина (VI).* Смесь 4 г диметиламиноэтил-2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -тетрагидропиренил-4-ацетилена гидратирована аналогично вышеописанному в растворе 4,6 г серной кислоты в 26 г воды в присутствии 0,5 г сернокислой ртути. Получено 2,3 г  $\beta$ -аминокетона (IX). Т. кип. 133—134° 9 мм;  $n_D^{20}$  1,4820;  $d_4^{20}$  0,9878.  $MR_D$  найдено 65,42, вычислено 63,43.

Найдено %: N 6,75; 6,65

$C_{13}H_{23}O_2N$ . Вычислено %: N 6,57.

Пикрат, т. пл. 118—119° (из спирта).

## В ы в о д ы

1. Показано, что диметиламин присоединяется к дивинилацетиленовым системам (I, V) с образованием соответствующих винилацетиленовых аминов (III, VI, VII).

Строение полученных аминов доказано окислением, гидрированием и спектральным анализом в области инфракрасных лучей.

2. Установлено, что винилацетиленовые амины (III, VI) гидратируются в растворе 10%-ной серной кислоты в присутствии сернокислой ртути, и образуются  $\beta$ -аминокетоны (IX, X).

3. Гидрированием полученных непредельных аминов (II, III, VI) получают соответствующие предельные амины.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 8 IV 1960

## Ս. 2. Վարգանյան և Շ. 2. Բազանյան

## ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXI. Վինիլացետիլենային ամինների սինթեզը և փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ հաղորդումներում ցույց էինք տվել, որ ամինները հեշտությամբ միանում են ինչպես վինիլացետիլենային, նուրնպես և դիվինիլացետիլենային ածխաջրածիններին, գոյացնելով համապատասխան ամինաացետիլենային միացություններ: Ներկա աշխատանքում ապացուցված է, որ ամինները հեշտությամբ միանում են նաև այնպիսի դիվինիլացետիլենային սիստեմներին, որոնցում վինիլ խմբերից մեկը գտնվում է ալիցիկլիկ (I) կամ տետրահիդրոպիրանային (V) օղակում: Ապացուցված է, որ նշված փոխազդեցության ռեակցիայի ժամանակ առաջանում են համապատասխան վինիլացետիլենային ամիններ (III, VI, VII): Անշատված է նաև ալլենային ամինամիացությունը (I'): Ալլենային (II) և ացետիլենային (III) (իզոմեր) միացությունների կառույցը հաստատված է ինչպես (III) միացության օքսիդացմամբ, նուրնպես և այդ միացությունների սպեկտրալ անալիզով:

Պարզվել է, որ պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ (II) և (III) միացությունների հիդրոմով առաջանում է միևնույն հազեցած ամինամիացությունը (IV): Հիդրված է նաև (VI) վինիլացետիլենային ամինը: Ցույց է տրված, որ (III) և (IV) վինիլացետիլենային ամինները նոսր ծծմբական թթվում սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ հիդրատացնելիս տալիս են  $\beta$ -ամինակետոններ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 9, 107 (1956); СХН 10, 347 (1957); ДАН АрмССР 12, 37 (1958).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 343 (1958).
3. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 635; И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 21, 374 (1956).
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 133 (1960).
5. Словарь орг. соединений, 1. ИЛ, Москва, 1949, 31.
6. T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, R. A. Bankert, F. T. Fiedorek, J. Am. Chem. Soc. 73, 3168 (1951).

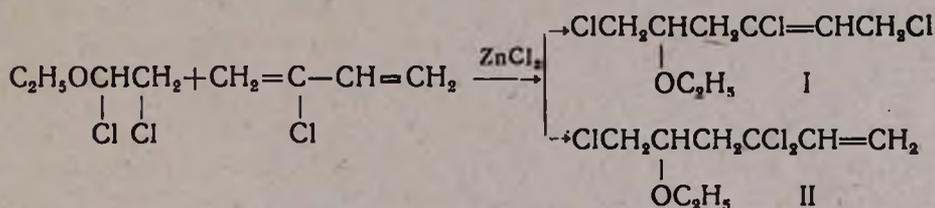
С. А. Варганиян, А. О. Тосунян и Л. Г. Месропян

### Химия винилацетилена

Сообщение XXII. Присоединение  $\alpha,\beta$ -дихлорэтилового эфира к 2-хлорбутadiену-1,3 и превращения полученных трихлоридов

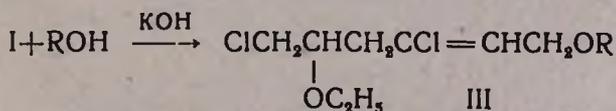
Ранее нами показано, что хлорметилловые эфиры гладко присоединяются к 2-хлорбутadiену-1,3 в присутствии хлористого цинка в растворе сухого эфира [1].

Известно, что  $\alpha,\beta$ -дихлорэтиловый эфир присоединяется к дивинилу в положении 1,2 и 1,4 [2]. Нам представлялось интересным изучить порядок присоединения  $\alpha,\beta$ -дихлорэтилового эфира к 2-хлорбутadiену-1,3 и изучить превращения полученного трихлорида. Оказалось, что  $\alpha,\beta$ -дихлорэтиловый эфир, в отличие от  $\alpha$ -хлорэфиров, в тех же условиях присоединяется к 2-хлорбутadiену-1,3 как в положении 1,2, так и 1,4; при этом получают 1,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексен (I) и 3,3,6-трихлор-5-этокси-1-гексен (II):



В присутствии свежеплавленного хлористого цинка (II) при стоянии в течение 60 часов при комнатной температуре изомеризуется в (I).

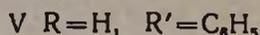
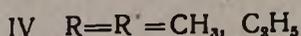
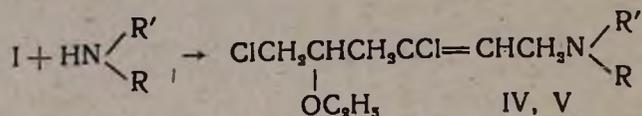
Интересно отметить, что реакционная способность двух первичных атомов хлора в 1,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексене совершенно разная. Так, например, в присутствии порошкообразного едкого кали он вступает в реакцию с одной молекулой спирта или фенола; при этом образуется только 1-алкокси(фенокси)-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексен (III):



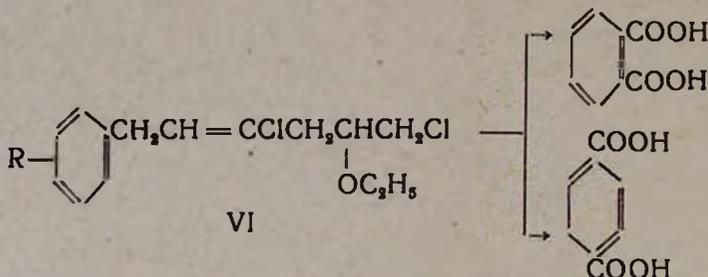
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5.$

При окислении 1-фенокси-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексена с помощью перманганата калия выделены феноксипукусная и  $\beta$ -этокси- $\gamma$ -хлормасляная кислота. 1,3,6-Трихлор-5-этокси-2-гексен вступает в

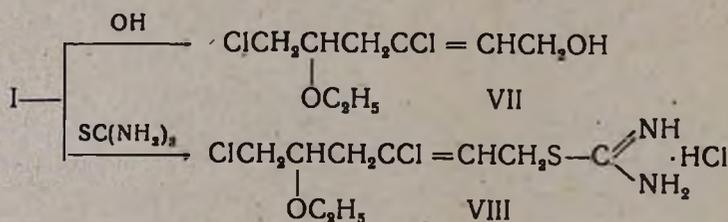
реакцию с одной молекулой диметил- и диэтиламина, а также с анилином и дает соответствующие амины (IV, V):



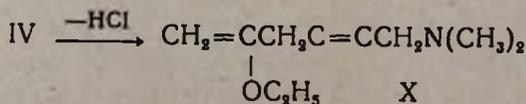
Бензол и толуол алкилируются с помощью трихлорида (I) в присутствии безводного хлористого алюминия с образованием 1-арил-3,6-дихлор-4-этоксигексена. При этом в случае толуола (VI, R=CH<sub>3</sub>) получают *n*-, *o*-производные, что доказано путем окисления продуктов реакции с помощью перманганата калия и получением при этом фталевой и терефталевой кислот:

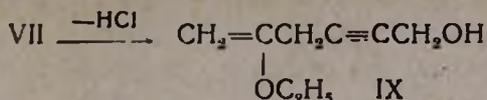


При нагревании трихлорида (I) с 15%-ным водным раствором карбоната натрия в течение 12 часов подвергается гидролизу один первичный атом хлора и образуется 1-окси-3,6-дихлор-5-этоксигексен (VII), а со спиртовым раствором тиомочевины трихлорид дает хлоргидрат соответствующей изотиомочевины (VIII):



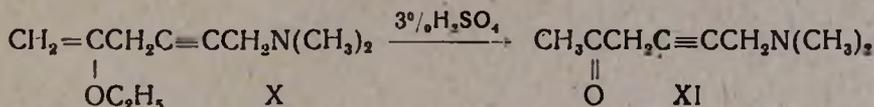
Интересно отметить, что при отщеплении хлористого водорода с помощью спиртового раствора едкого кали как от 1-окси-3,6-дихлор-5-этоксигексена (VII), так и от 1-амино-3,6-дихлор-5-этоксигексена, в отличие от вышеописанных реакций, отщепляются две молекулы хлористого водорода. При этом получают соответствующие непредельные спирт (IX) и амин (X):





Аналогичные результаты были получены при изучении реакции 1,6-дихлор-5-алкокси-2-гексена [2].

При взаимодействии 1-диметиламино-5-этокси-5-гексен-2-ина (X) с 3%-ной серной кислотой получен 1-диметиламино-3-гексен-5-он (XI):



### Экспериментальная часть

*Взаимодействие  $\alpha$ ,  $\beta$ -дихлорэтилового эфира с 2-хлорбутадиевом-1,3.* К смеси 40 мл сухого эфира, 38 г 2-хлорбутадиева-1,3 и 2 г свежеплавленного порошкообразного хлористого цинка при перемешивании, по каплям, в течение 30 минут прибавлено при 20—22° 62 г  $\alpha$ ,  $\beta$ -дихлорэтилового эфира. Реакционная масса перемешивалась еще 6 часов, затем была промыта водой, высушена хлористым кальцием. После отгонки эфира получено 64,6 г (выход 65%) продуктов реакции с т. кип. 90—109° при 3 мм.

После двукратной перегонки выделены две фракции: I—(42,7%) 3,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексен (II); т. кип. 95—97° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4709;  $d_4^{20}$  1,1650.  $M_{RD}$  найдено 55,42, вычислено 54,92.

Найдено %: Cl 45,72

$C_8H_{13}OCl_3$ . Вычислено %: Cl 46,00.

II—(57,3%)—1,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексен (I); т. кип. 108—109° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4901;  $d_4^{20}$  1,2133.  $M_{RD}$  найдено 55,13, вычислено 54,92.

Найдено %: Cl 45,65

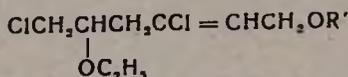
$C_8H_{13}OCl_3$ . Вычислено %: Cl 46,00.

*Изомеризация 3,3,6-трихлор-5-этокси-1-гексена в 1,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексен.* Смесь 7 г 3,3,6-трихлор-5-этокси-1-гексена и 0,2 г свежерасплавленного порошкообразного хлористого цинка оставлена на 60 часов при комнатной температуре, затем промыта водой, высушена хлористым кальцием и перегнана. Получено 5 г (выход 71%) 1,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексена, т. кип. 105—107° при 3 мм,  $n_D^{20}$  1,4899.

*1,5-Диалкокси-3,6-дихлор-2-гексены (III).* После растворения определенного количества (см. таблицу 1) порошкообразного едкого кали, а в случае фенола—поташа в соответствующем спирте, в течение 30—45 минут был добавлен по каплям 1,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексен. Смесь кипятилась на водяной бане 5—8 часов. Затем продукт

реакции экстрагировался эфиром и высушивался сульфатом магния. Константы полученных 1,5-диалкокси-3,6-дихлор-2-гексенов приведены в таблице 1.

Таблица 1



R'	Колнч. иск. веш.			Выход в %	Т. кип. в °С	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MRD		% Cl	
	спирт в мл	KOH в г	трихло-рид в г					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH <sub>3</sub>	20	4.9	10	83,6	88 — 90°/1 мм	1.4681	1,1101	56,84	56,32	31,48	31,27
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	.	4,9	.	76,9	104 — 6°/3 мм	1.4671	1,0838	61,59	61,03	29,01	29,46
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	30	3	.	71,8	133 — 35°/6 мм	1.4663	1,0827	65,71	65,55	27,23	27,84
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	4	12	78,9	124 — 27°/2 мм	1.4662	1,0675	69,89	70,17	26,54	26,39
t-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	.	3	10	50,8	162°/9 мм	1.4657	1,0602	74,03	74,79	25,28	25,08
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	фенол, 12,2	поташ, 10	15	61,5	142 — 145°/1 мм	1.5301	1,1687	76,41	75,91	24,48	24,56

*Окисление 1-фенокси-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексена.* 7 г 1-фенокси-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексена были смешаны с 70 мл воды, при интенсивном перемешивании в течение двух часов маленькими порциями к ним было добавлено 10,2 г мелко растертого перманганата калия. Температура смеси поддерживалась в пределах 5—8°. На следующий день перекись марганца отфильтрована, многократно промыта горячей водой. Водный раствор солей выларен досуха, остаток подкислен 12 мл соляной кислоты. Органические кислоты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После отгонки эфира выпали кристаллы феноксивуксусной кислоты.

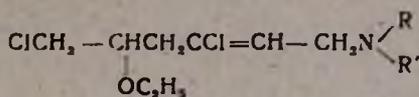
После отжатия и последующей перекристаллизации феноксивуксусная кислота плавилась при 96—98° [3], что совпадает с литературными данными; жидкий остаток перегнан в вакууме.

Выделена β-этокси-γ-хлормасляная кислота с т. кип. 85—88° при 20 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4402.

Найдено %: Ag 39,31  
C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>ClAg. Вычислено %: Ag 39,48.

*1-Диалкиламино-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексены. (IV).* Смесь 1 моля 1,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексена и 4 молей соответствующего амина нагревалась 5—10 часов на водяной бане. Затем реакционная смесь подкислена соляной кислотой, и непрореагировавший трихлорид (I) экстрагирован эфиром. Водный раствор хлоргидратаминов нейтрализован поташом. Амины экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния, после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Константы полученных аминов приведены в таблице 2.

Таблица 2



R, R'	Кол. исх. вещ.		Выход в %	Т. кип. в °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		% N	
	амин в г	хлорид в г					найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	40	10	79,6	106—8°/2 мм	1,4742	1,0661	63,25	63,23	6,23 6,07	5,83
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25	.	76,2	116—18°/2 мм	1,4730	1,0348	72,52	72,47	5,57 5,76	5,22
H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	25	.	71,5	167—7C°/1,5 мм	1,5430	1,1718	78,15	78,10	5,11 4,93	4,86

*1-Фенил-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексен.* Смесь 35 мл бензола, 10 г трихлорида (I) и 2 г безводного хлористого алюминия кипятится в колбе с обратным холодильником на водяной бане до прекращения выделения хлористого водорода. Затем реакционная масса промыта разбавленной соляной кислотой и несколько раз водой, высушена сульфатом магния. После отгонки бензола остаток перегнан в вакууме. Получено 8,2 г (выход 70%) 1-фенил-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексена с т. кип. 133—136 при 1,5 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5230; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1275. MR<sub>D</sub> найдено 73,85, вычислено 74,26.

Найдено %: Cl 25,91  
C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>OCl<sub>2</sub>. Вычислено %: Cl 26,01.

*1-Толлил-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексен (VI).* Из 100 мл толуола, 20 г трихлорида (I) в присутствии 5 г безводного хлористого алюминия вышеописанным способом получено 16 г смеси *n*- и *o*-1-толил-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексена (выход 64,7%) с т. кип. 156—160° при 2 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5268; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1290. MR<sub>D</sub> найдено 78,04, вычислено 78,78.

Найдено %: Cl 24,40  
C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>OCl<sub>2</sub>. Вычислено %: Cl 24,70.

*Окисление 1-толил-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексена (VI).* 8 г 1-толил-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексена было смешано с раствором 29,6 г перманганата калия в 300 мл воды. Смесь при интенсивном перемешивании кипятится на водяной бане до полного обесцвечивания перманганата калия. На следующий день перекись марганца отфильтрована и промыта горячей водой. После экстрагирования нейтральных продуктов фильтрат подкислен соляной кислотой. Выделена кристаллическая кислота, которая сублимировалась при 290—95°, а ее диметиловый эфир плавился при 142—143°. Проба смешения с известным образцом не дает депрессии.

Фильтрат (получен после фильтрации терефталевой кислоты) нейтрализован поташом, выпарен на водяной бане до  $\frac{1}{3}$  части первоначального объема, снова подкислен соляной кислотой и экстрагирован эфиром. После перегонки эфира выпали белые кристаллы. Полученная фталевая кислота плавится при  $188^\circ$ . Проба смешения с известным образцом не дает депрессии.

*1-Гидрокси-3,6-дихлор-5-этоксигексен (VII)*. Смесь 150 мл 15%-ного водного раствора карбоната натрия и 9 г трихлорида (I) кипятилась в течение 12 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 6 г 1-гидрокси-3,6-дихлор-5-этоксигексена (выход 72,4%). Т. кип.  $115-117^\circ$  при 1,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4880;  $d_4^{20}$  1,2001.  $MR_D$  найдено 51,11, вычислено 51,58.

Найдено %: Cl 33,06  
 $C_8H_{14}O_2Cl_2$ . Вычислено %: Cl 33,33.

*Получение хлоргидрата S-(3,6-дихлор-5-этоксигексен)-изотиомочевины (VIII)*. Смесь 5 г тиомочевины, 40 мл этилового спирта и 15 г трихлорида (I) кипятилась на водяной бане в течение 20 часов. После перегонки растворителя остался густой остаток, который скоро закристаллизовался. Кристаллы промыты эфиром, а затем перекристаллизованы из спирта. Получено 14,9 г хлоргидрата S-(3,6-дихлор-5-этоксигексен)-изотиомочевины с т. пл.  $137-138^\circ$ .

Найдено %: Cl 34,63  
 $C_8H_{17}OCl_2S$ . Вычислено %: Cl 34,35.

*1-Гидрокси-5-этоксигексен-2-ин (IX)*. К смеси 50 мл этилового спирта и 20 г едкого кали при интенсивном перемешивании в течение 30 минут было прибавлено по каплям 19 г 1-гидрокси-3,6-дихлор-5-этоксигексена (VIII). Реакционная масса кипятилась на водяной бане в течение 8 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан. Получено 6,4 г 1-гидрокси-5-этоксигексен-2-ина (выход 51,2%); т. кип.  $102-104^\circ$  при 5 мм;  $n_D^{20}$  1,4968;  $d_4^{20}$  0,9951.  $MR_D$  найдено 40,84, вычислено 38,74. Проба хлора по Бельштейну дала отрицательный результат.

Найдено %: C 68,98; 68,75; H 8,71; 8,55  
 $C_8H_{12}O_2$ . Вычислено %: C 68,57; H 8,57.

*1-Диметиламино-5-этоксигексен-2-ин (X)*. К смеси 60 мл этилового спирта и 25 г едкого кали в течение 45 минут прибавлено 25 г 1-диметиламино-3,6-дихлор-5-этоксигексена (IV). Смесь кипятилась на водяной бане 6 часов. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния. Получено 11,5 г 1-диметиламино-5-этоксигексен-2-ина, т. кип.  $105-107^\circ$  при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4828;  $d_4^{20}$  0,89760.  $MR_D$  найдено 53,03, вычислено 52,60.

Найдено %: N 8,67; 8,51

$C_{10}H_{18}ON$ . Вычислено %: N 8,38.

При взбалтывании 1-диметиламино-5-этокси-5-гексен-2-ина (X) с 3%-ной серной кислотой получен 1-диметиламино-3-гексин-5-он (XI) с т. кип. 105—107° при 12 мм;  $n_D^{20}$  1,4602;  $d_4^{20}$  0,9312.  $M_{RD}$  найдено 40,89, вычислено 41,09.

Найдено %: N 9,94

$C_8H_{13}ON$ . Вычислено %: N 10,06.

Семикарбазон, т. пл. 217°.

Получением бромформа из 1-диметиламино-3-гексин-5-она доказано наличие метильной группы, соседней с карбонильной.

### В ы в о д ы

1. Показано, что  $\alpha,\beta$ -дихлорэтиловый эфир присоединяется к 2-хлорбутADIену-1,3 как в положении 1,2, так и 1,4, причем продукт присоединения 1,2 в присутствии хлористого цинка изомеризуется в продукт присоединения 1,4.

2. 1,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексен (I) вступает в реакцию с одним первичным атомом хлора. При этом со спиртами и фенолом дает соответствующие эфиры, а с аминами—соответствующие амины. Алкилированием бензола и толуола получены 1-арил-3,6-дихлор-5-алкокси-2-гексены.

3. Установлено, что при отщеплении хлористого водорода от 1-диметиламино-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексена (IV) и 1-гидрокси-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексена (VII), в отличие от вышеописанных реакций, отщепляются две молекулы хлористого водорода.

Институт органической химии

АН АрмССР

Поступило 9 II 1960

Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոռուհյան և Լ. Գ. Մեսրոպյան

### ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXII.  $\alpha,\beta$ -Դիքլորէթիլէթերի միացումը 2-քլորբուտադիեն-1,3-ին և ստացված արիքլորիդի փոխարկումները

Ս մ ֆ ո ֆ ո ւ մ

Վերջերս մենք ցույց ենք տվել, որ  $\alpha$ -քլորէթերները ցինկի քլորիդի ներկայութեամբ միանում են 2-քլորբուտադիեն-1,3-ին միայն 1,4 դիրքում: Ներկա հոդվածում ցույց է տրված, որ  $\alpha,\beta$ -դիքլորէթիլէթերը ցինկի քլորիդի ներկայութեամբ միանում է 2-քլորբուտադիեն-1,3-ին ինչպես 1,4, այնպես էլ 1,2 դիրքերում, առաջացնելով երկու իզոմեր արիքլորիդներ՝ 1,3,6-արիքլոր- $\delta$ -էթօքսի-2-հեքսեն (I) և 3,3,6-արիքլոր- $\delta$ -էթօքսի-2-հեքսեն (II): Վերջինս ցինկի քլորիդի ներկայութեամբ փոխարկվում է մուս (I) իզոմերին:

1,3,6-տրիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսենում գտնվող կրկու առաջնային քլորները ցուցաբերում են բոլորովին տարբեր ռեակցիոնունակություն: Այսպես, (I) տրիքլորիդը սպիրտների, ամինների, թիոմիդանյութի հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելիս կամ հիդրոլիզելիս ռեակցիան ընթանում է միայն մեկ առաջնային քլորի հաշվին, առաջացնելով 1-ալկօքսի-3,6-դիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսին (III), 1-դիալկիլամինա-3,6-դիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսին (VI), Տ-(3,6-դիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսեն)թիոմիդանյութի քլոր հիդրատ (VIII) և 1-օքսի-3,6-դիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսեն (VII):

Տոլուոլը 1,3,6-տրիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսենի միջոցով ալկիլելիս ստացվում է օրթո- և պարա-1-տոլիլ-2,6-դիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսեն (VI):

Ի տարբերություն վերոհիշյալ ռեակցիաներից, 1-օքսի-3,6-դիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսենից (VII) և 1-դիալկիլամինա-3,6-դիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսենից (IV) կծու կալիումի սպիրտային խիտ լուծույթի օգնությամբ պոկվում է քլորջրածնի 2 մոլեկուլ և գոլանում են 1-օքսի-5-էթօքսի-5-հեքսեն-2 (X) և 1-դիալկիլամինա-5-էթօքսի-5-հեքսեն-2 (IX):

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 195 (1957).
2. А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, ОХН 5, 529 (1948).
3. F. J. Koelsch, J. Am. Chem. Soc. 53, 304 (1931).

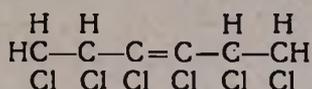
А. Н. Акопян и В. С. Асламазян

## Исследования в области химии дивинилацетилена и его галоидопроизводных

Сообщение II. Модификации 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 и синтезы  
 на их базе

1,2,3,4,5,6-гексахлоргексен-3 является конечным продуктом хлорирования дивинилацетилена в нежестких условиях. Он впервые был получен Коффманом и Карозерсом [1] в виде кристаллического вещества с т. кип. 110—112° при 2 мм и т. пл. 58—59°, которому была приписана приведенная структура.

В предыдущем сообщении [2] были изложены результаты реакции взаимодействия гексахлоргексена-3 с цинковой пылью в спиртовой среде и превращения образующегося 3,4-дихлоргексатриена-1,3,5. Прежде чем перейти к изучению других реакций гексахлоргексена-3, мы сочли необходимым выяснить вопрос о существовании других его модификаций. Гексахлоргексен-3 предложенной структуры

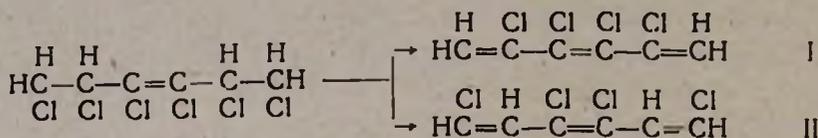


принадлежит к числу тех редких соединений, которые одновременно содержат и систему двойной связи, способной подобно симметричному дихлорэтилену образовывать цис-транс-модификации, и два асимметрических атома углерода, вследствие чего, подобно тетрачлорбутану [3], он должен образовать диастереоизомерные модификации. Одновременное же сочетание двойной связи с асимметрическими углеродами умножит число ожидаемых модификаций. Однако до настоящего времени описана только вышеприведенная его модификация с т. пл. 58—59°.

При хлорировании дивинилацетилена кроме вышеописанной основной модификации (составляющей 90 и более процентов) многократными перегонками в вакууме и повторными перекристаллизациями сырого гексахлоргексена-3 нами выделена новая его модификация с т. пл. 91°, которая, отличаясь температурой плавления, не отличается температурой кипения от основной модификации, кипит так же при 112°/2 мм. При перегонке в вакууме искусственной смеси (1:1) они перегоняются совместно при 108°/2 мм. При перегонке их смеси с водяными парами они перегоняются совместно. Новая модификация растворяется одинаково во всех растворителях (спиртах, ацетоне, хлороформе, четыреххлористом углероде), кроме петролейного

эфира, в котором ее растворимость примерно в 10 раз меньше растворимости известной модификации. Предстояло выяснить, чем обусловлена изомерия этих соединений: двойной связью или асимметрическими углеродами?

Как известно, гексахлоргексен отличается большой стойкостью к озону и азотной кислоте [1]. Для установления их принадлежности к той или иной структуре изомеры были подвергнуты дегидрохлорированию действием спиртового раствора едкого кали или натра, в результате чего они оба, потеряв по две молекулы хлористого водорода, превратились в соединение одинакового состава  $C_6H_4Cl_4$  с различными физическими константами. Отщепление хлористого водорода от гексахлоргексена-3 может идти в двух направлениях:



т. е. I—по правилу Зайцева и II—в противоположном направлении, причем в обоих случаях полученное соединение уже не будет содержать асимметрических углеродов. Результаты озонирования полученных триенов показали, что дегидрохлорирование протекает согласно правилу Зайцева, приводя к образованию 2,3,4,5-тетрахлоргексатриенов-1,3,5. При этом озонлиз триена, полученного дегидрохлорированием гексахлоргексена-3, с т. пл.  $59^\circ$  дал формальдегид и дихлорфумаровую кислоту, а триен из гексахлоргексена-3 с т. пл.  $91^\circ$  дал формальдегид и дихлормалеиновую кислоту. Следовательно, первый из этих триенов является транс-, а второй—цис-модификацией.

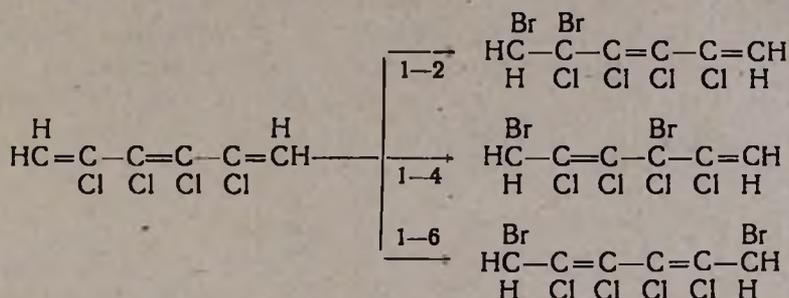
Опыты озонирования показали также, что крайние двойные связи при метиленовых группах подвергаются озонированию, между тем как двойная связь в центре молекулы, вследствие экранирования атомами хлора, озоном не затрагивается.

Таким образом, в результате дегидрохлорирования и последующего озонирования образующихся триенов установлено, что изомерные гексахлоргексены-3 с т. пл.  $91$  и  $59^\circ$  являются, соответственно, цис- и транс-изомерами. Поскольку каждое из этих соединений содержит два асимметрических атома углерода, возможно, что в данном случае геометрическая изомерия сочетается с различием конфигурации при центрах асимметрии. В пользу этого предположения говорит и следующее обстоятельство.

Как известно, транс-изомеры обычно плавятся при более высокой температуре и кипят при более низкой, чем цис-изомеры. В нашем же случае температура плавления цис-гексахлоргексена-3 ( $91^\circ$ ) выше температуры плавления транс-изомера ( $59^\circ$ ). Это несоответствие, по видимому, объясняется наличием асимметрических атомов углерода с одинаковой степенью асимметрии, порождающих диастереоизомерные формы. Это предположение подтверждается и тем, что после

дегидрохлорирования, приводящего к исчезновению асимметрических атомов углерода, устраняется и отмеченное выше несоответствие; транс-2,3,4,5-тетрахлоргексатриен-1,3,5 плавится выше ( $17^\circ$ ) и кипит ниже ( $52^\circ/2 \text{ мм}$ ), чем цис-изомер (т. пл.  $0,2^\circ$  т. кип.  $56^\circ/2 \text{ мм}$ ).

Полученные цис- и транс-изомеры при бромировании в четыреххлористом углероде или хлороформе, даже при облучении, присоединяют только одну молекулу брома и превращаются в один тот же дибромтетрахлоргексадиен ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{Br}_2$ ). Представляются три механизма этого бромирования:



Только присоединение брома по механизму 1—6, когда двойные связи с обеих сторон экранируются галогенами, может служить причиной прекращения бромирования. В случае присоединения по механизму 1—2 или 1—4 остановка на стадии дибромиды явилась бы непонятной. Возможно, 1—6 присоединением также можно объяснить образование из цис- и транс-тетрахлоргексатриенов одного и того же дибромиды. Необходимо также отметить, что, как это имеет место при бромировании цис- и транс-дихлорэтиленов [4], транс-тетрахлоргексатриен бромится в 2 раза быстрее, чем цис-модификация.

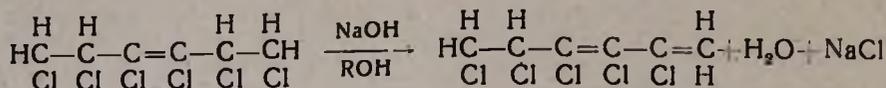
Хлорирование тетрачлоргексатриенов протекает уже на рассеянном свете, даже несколько экзотермично, и не останавливается на стадии присоединения одной молекулы хлора. Здесь также присоединение одной молекулы хлора к цис- и транс-модификациям приводит к одному и тому же гексахлориду, предположительно, к 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексадиену-2,4. Работы по изучению его химических свойств и строения продолжаются.

Синтезированные цис- и транс-тетрахлоргексатриены, как можно было ожидать, являются способными к полимеризации мономерами. Они полимеризуются как самопроизвольно, так и в присутствии перекисей, хотя цис-тетрахлоргексатриен более склонен к димеризации. Ниже нуля они оба кристалличны, и в таком виде их можно хранить неопределенно долгое время. Их полимеризация ингибируется обычными стабилизаторами полимеризации: фенол- $\beta$ -нафтиламином, гидрохиноном, *l*-третично-бутилпирокатехином и др.

Полимер основной модификации транс-тетрахлоргексатриена, полученный в водной суспензии в присутствии перекиси бензоила, является термопластической массой с высокой химической стойкостью,

с молекулярным весом, определенным методом светорассеяния, а также эбуллиоскопией, находящимся в пределах 35000—40000, и с температурой перехода второго рода порядка 50—52°. Он растворяется в бензоле, толуоле, ксилоле, эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде и не растворяется в спиртах, ацетоне и петролейном эфире. Способность растворяться в вышеупомянутых растворителях дает основание полагать, что политетрахлоргексатриен имеет линейное строение. Работы по изучению строения продолжаются.

При изучении реакций дегидрохлорирования гексахлоргексенов-3 в тетрахлоргексатриены-1,3,5 возник вопрос: нельзя ли остановить реакцию на промежуточной стадии, т. е. на продукте отщепления одной молекулы хлористого водорода—пентахлоргексадиене:



Результаты поставленных с этой целью опыта дегидрохлорирования транс-тетрахлоргексатриена с эквимолекулярным количеством гидроокиси натрия показали, что вместо образования промежуточного соединения часть гексахлорида превращается в тетрахлоргексатриен, часть остается без изменений. Это приводит к заключению, что в применяющихся нами условиях (40—50°) промежуточный продукт дегидрохлорируется активнее, чем сам гексахлоргексен. Все же, соблюдая некоторые условия, оказалось возможным получить 2,3,4,5,6-пентахлоргексадиен-1,3 с довольно высоким выходом. Для установления строения пентахлоргексадиен был подвергнут озонолузу, в результате чего были получены формальдегид и тетрахлорпентеновая кислота. Здесь также сказывается различное поведение двойных связей в отношении озона.

После выделения и изучения отдельных модификаций гексахлоргексена-3 и тетрахлоргексатриенов-1,3,5 важный вопрос о возможности их взаимных превращений и выяснении условий, благоприятствующих образованию той или иной модификации гексахлоргексена-3, нами еще не затронутый, будет изучен в ближайшее время.

### Экспериментальная часть

*Получение транс-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 дегидрохлорированием транс-модификации (т. п. л. 59°) гексахлоргексена-3.* К смеси 60 г трижды перекристаллизованного из петролейного эфира гексахлоргексена-3 и 10 мл 70%-ного водного метилового или этилового спирта, находящейся в 750 миллилитровой трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и охлаждаемой снаружи ледяной водой, через свободный тубус в течение одного часа добавляется 18 г гидроокиси натрия с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25°, после чего при нагревании на водяной бане до 50° перемешивание продолжается 2 часа при

температуре 40—50°. Под конец к реакционной смеси добавляется вода для растворения образовавшегося хлористого натрия и полного расслаивания жидкости. Полученный сырой транс-тетрахлоргексатриен—44 г (97% теории)—промывается водой, сушится над хлористым кальцием, прибавляется 0,3 г стабилизатора (*n*-третично-бутилпирокатехин) и перегоняется в вакууме почти полностью при 52/2 мм. Транс-тетрахлоргексатриен имеет хвойный запах. Т. пл. 17,2;  $d_4^{20}$  1,4176;  $n_D^{20}$  1,5379.  $MR_D$  найдено 47,978, вычислено 47,975.

Найдено %: Cl 64,97

$C_6H_4Cl_4$ . Вычислено %: Cl 65,13.

*Получение цис-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 дегидрохлорированием цис-модификации (т. пл. 91°) гексахлоргексена-3.* Количество реагентов и условия реакции те же, что и в предыдущем опыте, с той разницей, что вместо гексахлорида с температурой плавления 59° был взят гексахлорид с т. пл. 91°. Образовалось 43 г (95,5% теории) сырого цис-тетрахлоргексатриена, который полностью перегонялся при 56°/2 мм. Т. пл. 0,2°;  $d_4^{20}$  1,4223;  $n_D^{20}$  1,5402.  $MR_D$  найдено 48,071, вычислено 47,975.

Найдено %: Cl 65,08

$C_6H_4Cl_4$ . Вычислено %: Cl 65,13.

*Озонирование транс-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5.* Через раствор 6 г тетрачлоргексатриена в 60 г четыреххлористого углерода пропусклся кислород, содержащий 5% озона, со скоростью 25 л/час. Через 1,5 часа раствор посинел (излишек озона), но озонирование продолжалось еще 3 часа. Раствор отфильтровывался от взвешенных частиц (0,2 г белого аморфного порошка), которые весьма сильно взрывались от трения или огня (предполагается оксозонид). Из фильтрата растворитель удалялся под небольшим вакуумом при температуре 20—30°. К остатку жидкого озонида (9 г) добавлялась вода (45 г), и смесь кипятилась в течение 3-х часов, после чего водный слой отделялся от смолистого осадка (2 г) и подвергался разгонке в вакууме. В отгоне формальдегид определялся аммиачным раствором окиси серебра. Остаток от отгона представлял кашицу из окрашенных кристаллов (2,5 г), которые после двукратной кристаллизации из дихлорэтана имели т. пл. 180—181°; по литературным данным [5], т. пл. дихлорфумаровой кислоты 180—182°.

Найдено %: Cl 37,88; кислотное число 598.

$C_4H_2Cl_2O_4$ . Вычислено %: Cl 38,37; кислотное число 605.

*Озонирование цис-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5.* Через раствор 7 г цис-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 в 80 г четыреххлористого углерода пропусклся кислород, содержащий 5% озона, со скоростью 25 л/час. После удаления растворителя и разложения озонида в отогнанной воде был обнаружен формальдегид. Остаток 2 г

целиком закристаллизовался, после перекристаллизации и сублимирования имел т. пл.  $116^{\circ}$ ; по литературным данным [6], дихлормалеиновая кислота плавится при  $116^{\circ}$ , ее ангидрид плавится при  $117-118^{\circ}$ . Найдено кислотное число 615. Вычислено для дихлормалеиновой кислоты 605.

*Бромирование цис- и транс-тетрахлоргексатриенов-1,3,5.* При бромировании 1 г цис-тетрахлоргексатриена в 5 г четыреххлористого углерода полное обесцвечивание теоретического количества (0,73 г) брома имело место через 45 мин., а в случае транс-тетрахлоргексатриена—через 27 мин., т. е. вдвое быстрее. В результате бромирования обеих конфигураций образуется один и тот же 1,6-дибром-2,3,4,5-тетрахлоргексадиен-2,4 со следующими физическими константами: т. кип.  $137-138^{\circ}$  при 4 мм;  $d_4^{20}$  1,9814;  $n_D^{20}$  1,6055.  $M_{R_D}$  найдено 65,6806, вычислено 63,960.

Найдено %: С 19,5; Н 1,12; Cl+Br 80,2  
 $C_6H_4Cl_4Br_2$ . Вычислено %: С 19,04; Н 1,05; Cl+Br 79,8.

*Хлорирование транс-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 в 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексадиен-2,4.* Раствор 100 г транс-тетрахлоргексатриена-1,3,5 в 400 г четыреххлористого углерода в цилиндрическом реакторе, охлаждаемом ледяной водой, насыщался хлором (привес 60 г) и оставлялся на рассеянном свете при комнатной температуре в течение 4 часов, после чего растворитель отгонялся под небольшим вакуумом водоструйного насоса. Остаток—133 г—высушивался хлористым кальцием и подвергался вакуум-фракционной перегонке. Фракция с т. кип.  $116-118^{\circ}$  при 4 мм в количестве 103 г по химическому составу и молекулярной рефракции соответствует гексахлоргексадиену. То обстоятельство, что он озоностоек, является доказательством отсутствия конечных метиленовых групп, следовательно, показателем того, что хлорирование имело место по механизму 1—6.

Гексахлоргексадиен характеризуется следующими константами: Т. кип.  $110^{\circ}$  при 3 мм;  $d_4^{20}$  1,5901;  $n_D^{20}$  1,5603.  $M_{R_D}$  найдено 59,0684, вычислено 58,176.

Найдено %: Cl 73,85  
 $C_6H_4Cl_6$ . Вычислено %: Cl 73,70.

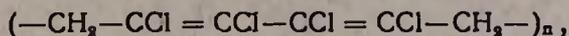
Этот же продукт был получен в аналогичных условиях хлорированием цис-тетрахлоргексатриена.

*Полимеризация транс-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 в водной суспензии.* 100 г тетрачлоргексатриена, содержащего 0,5% перекиси бензоила, подвергается полимеризации при энергичном перемешивании в 200 мл воды при температуре не  $> 90^{\circ}$ . Через час суспензия нарушается, образуется тестообразная масса, которой при той же температуре дают созреть в течение 2—3 часов (100%-ная полимеризация). В результате получается упругая термопластическая масса. Для получения чистого и сухого образца полимер растворяется

в бензоле и осаждается метиловым спиртом. Молекулярный вес полученного таким способом полимера, определенный методом светорассеяния и эбуллиоскопией, лежит в пределах 35000—40000. Он имеет температуру перехода второго рода порядка 52°.

Найдено %: С 33,81; Н 1,99; Cl 64,96  
 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>)<sub>n</sub>. Вычислено %: С 33,01; Н 1,83; Cl 65,13.

Несмотря на наличие в политетрахлоргексатриене двух двойных связей на каждое звено мономера



он очень стабилен. Очевидно, вследствие экранированности в нем двойных связей атомами хлора они теряют возможность осуществлять контакт [7].

Стабильность политетрахлоргексатриена изучалась ежеквартальным определением вязкости его 10%-ного раствора в *o*-ксилоле вискозиметром Оствальда диаметром сечения 0,6 мм. Проведенные в течение четырех кварталов измерения показали, что вязкость почти не изменяется, равняясь 0,0675; 0,0712; 0,0720; 0,0717 сантистоксам соответственно.

*Стабилизация транс-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5.* Образцы транс-тетрахлоргексатриена в четырех запаянных пробирочных ампулах, первые три из которых стабилизировались 0,1% гидрохинона, фенил-β-нефтиламина и *n*-третично-бутилпирокатехина соответственно, а четвертый—без стабилизатора, нагревались в кипящей воде. По истечении 5 часов к образцам был добавлен спирт-ректификат. При этом оказалось, что из нестабилизированного образца выпало 2,4 г полимера (48%), тогда как в стабилизированных ампулах мономер оставался без изменений.

*Получение 2,3,4,5,6-пентахлоргексадиена-1,3 неполным дезидрохлорированием транс-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3.* К смеси 145,5 г (0,5 моля) трансгексахлоргексена-3 (т. пл. 59°) и 400 г этилового спирта-ректификата при постоянном перемешивании и наружном охлаждении ледяной водой по порциям добавлялось 22 г (0,5 моля + +10% излишка) чешуйчатого едкого натра с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 15°. Через час температура начала спадать. Прекратив охлаждение, перемешивание продолжали еще час, после чего реакционная масса выливалась в делительную воронку, содержащую литр воды, для растворения кристаллов хлористого натрия и полного расслоения смеси. Нижний маслянистый слой промывался водой, высушивался хлористым кальцием и подвергался вакуум-фракционной перегонке. Головка с т. кип. 55—65° при 3 мм в количестве 28,5 г состояла в основном из транс-тетрахлоргексатриена-1,3,5. II фракция с т. кип. 65—75° при 3 мм, 58 г, состояла из ожидаемого 2,3,4,5,6-пентахлоргексадиена-1,3. III фракция с т. кип. 75—96° при 1 мм, 32 г, состояла из невошедшего в реакцию гексахлоргексена-3.

Пентахлоргексадиен характеризуется следующими физическими константами: т. кип.  $73^\circ$  при 3 мм;  $d_4^{20}$  1,4782;  $n_D^{20}$  1,5430.  $MR_D$  найдено 54,2662, вычислено 53,309.

Найдено %: Cl 69,25

$C_6H_2Cl_4$ . Вычислено %: Cl 69,7.

*Озонирование 2,3,4,5,6-пентахлоргексадиена-1,3.* Через раствор 10 г пентахлоргексадиена в 100 г хлороформа при  $20^\circ$  пропусклся кислород, содержащий 5% озона. Через 3 часа раствор посинел (излишек озона), озонирование продолжалось еще 5 часов. После удаления хлороформа под небольшим вакуумом при температуре  $20-30^\circ$  осталось 14 г маслянистого озонида, к которому добавлялось 100 мл воды, и смесь кипятилась 3 часа. Реакционная смесь разделялась на 2 слоя. В водном слое был обнаружен формальдегид (зеркало с аммиачным раствором окиси серебра). Масляный слой, 7,6 г, целиком перегонялся при  $129-130^\circ/3$  мм. По химическому составу, кислотному числу и молекулярной рефракции последний соответствовал ожидаемой еще не известной в литературе 2,3,4,5-тетрахлор-2-пентеновой кислоте, которая характеризуется следующими константами: т. кип.  $129-130^\circ$  при 3 мм;  $d_4^{20}$  1,5967;  $n_D^{20}$  1,5406.  $MR_D$  найдено 46,3993, вычислено 45,827.

Найдено %: Cl 60,01; кислотное число 240,8

$C_5H_4Cl_4O_2$ . Вычислено %: Cl 59,6; кислотное число 235.

### В ы в о д ы

1. Из продуктов хлорирования дивинилацетилена, кроме известного в литературе 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 с т. пл.  $59^\circ$ , выделена новая его модификация с т. пл.  $91^\circ$  и показано, что одна из них является транс-, другая — цис-модификациями.

2. Путем дегидрохлорирования указанных цис- и транс-гексахлоргексенов-3 получены и охарактеризованы соответствующие способные к полимеризации цис- и транс-2,3,4,5-тетрахлоргексатриены-1,3,5.

3. Показано, что при хлорировании и бромировании цис- и транс-тетрахлоргексатриенов-1, 3, 5 образуются соответственно гексахлор- и дибромтетрахлоргексадиены-2,4.

4. Показано, что при неполном дегидрохлорировании транс-1,2,8,4,5,6-гексахлоргексена-3 образуется 2,3,4,5,6-пентахлоргексадиен-1, 3.

5. Озонолизом 2,3,4,5,6-пентахлоргексадиена-1,3 получена и охарактеризована еще не описанная в литературе 2,3,4,5-тетрахлор-2-пентеновая кислота.

Ա. Ն. Հակոբյան և Վ. Ս. Ստամբազյան

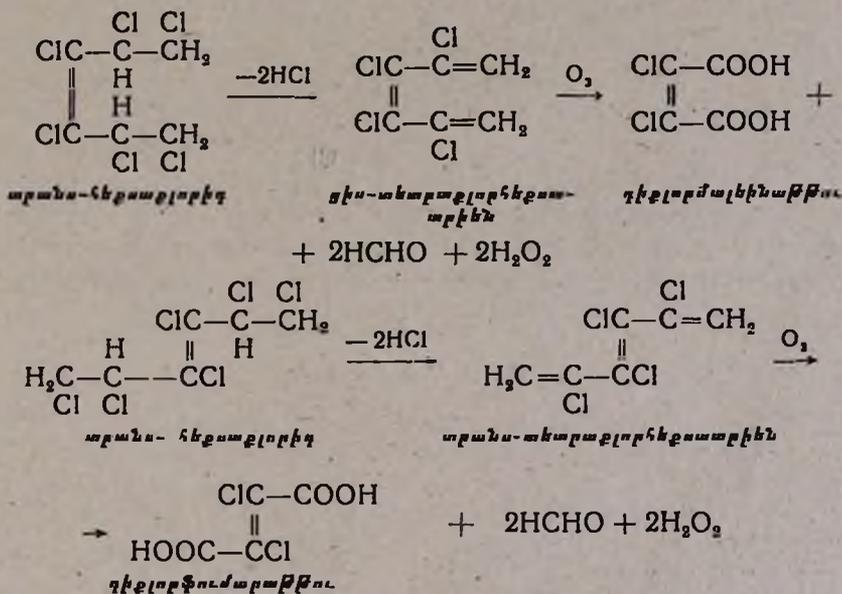
**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ՀԱԼՈԳԵՆԱՅԻՆ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

Հաղորդում II. 1,2,3,4,5,6-Հեքսաքլորհեքսեն-3-ի մոդիֆիկացիաները և ցրանց հիման վրա կատարված սինթեզներ

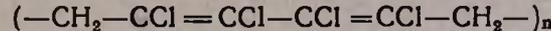
Ա մ փ ո փ ու մ

Դիվինիլացետիլենի քլորման պրոդուկտներում, բացի գրականության մեջ հայտնի 59° հալման կետով 1,2,3,4,5,6-հեքսաքլորհեքսեն-3-ից, հայտնաբերված է նրա նոր՝ 91°-ում հալվող մոդիֆիկացիան և ցույց է տրված, որ վերջինս հանդիսանում է ցիս-, իսկ առաջինը՝ տրանս-մոդիֆիկացիա:

Նրանց այս կամ այն մոդիֆիկացիային պատկանելի ապացուցված է նրանց դեհիդրոքլորումով գոյացող ցիս- ու տրանս-2,3,4,5-տետրաքլորհեքսատրիեն-1,3,5-ների օզոնման արդյունքով, որը կարելի է արտահայտել հետևյալ սխեմայով՝



Ծույց է տրված, որ հեքսաքլորհեքսենների դեհիդրոքլորումով ստացվող ցիս- և տրանս-տետրաքլորհեքսատրիենները և նրանցից հատկապես տրանս-իզոմերը, ինչպես կարելի էր սպասել, ընդունակ են պոլիմերվելու: Տրանս-տետրաքլորհեքսատրիենից ստացվող պոլիմերը՝ պոլիտետրաքլորհեքսատրիենը

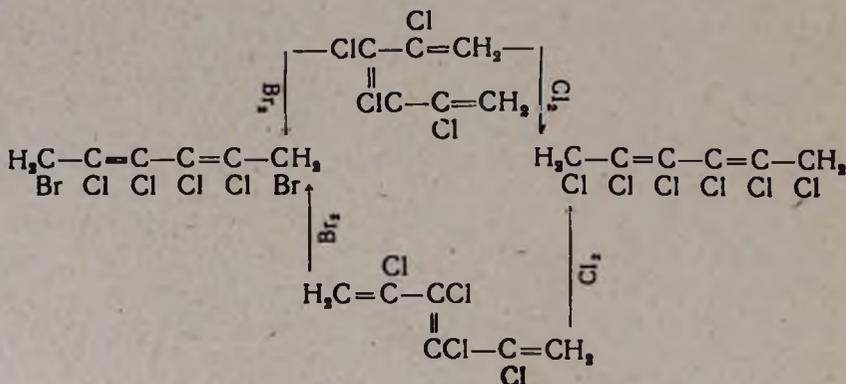


իրենից ներկայացնում է թերմոպլաստիկ մասսա, 35000—40000 մոլ-կշռով, լավ լուծվում է օրգանական լուծիչներում և, չնայած կրկնակի կապերի առկայությանը, նրանց հալոգեններով էկրանված լինելու հետևանքով հետագա փոփոխության չի ենթարկվում և աչքի է ընկնում հիմքերի ու թթուների հանդեպ իր կայունությամբ:

Ցիս-տետրաքլորհեքսատրիենն ավելի հակված է դիմերանալու:

Ստացված ցիս- և տրանս-տետրաքլորհեքսատրիենները, ուրիշ մոնոմերների նման, պահելիս պոլիմերանալուց կարելի է պաշտպանել նրանց ավելացնելով հանրածանոթ ստաբիլիզատորներ (հիդրոփոնոն, ֆենիլ-նավթիլամին և այլն):

Յուլյց է տրված, որ ստացված ցիս- և տրանս-տետրաքլորհեքսատրիենները քլորելիս կամ բրոմելիս համադատասխանաբար ստացվում են միևնույն 1,2,3,4,5,6-հեքսաքլորհեքսադիենը կամ 1,6-դիբրոմ-2,3,4,5-տետրաքլորհեքսադիենը՝ հետևյալ սխեմայով.



Տրանս-հեքսաքլորհեքսանի մասնակի դեհիդրոքլորմամբ ստացվել է 2,3,4,5-պենտաքլորհեքսադիեն-1,3: Վերջինիս կառուցվածքն ապացուցվել է նրա օզոնմամբ 2,3,4,5-տետրաքլոր-2-պենտենալին թթու ստանալով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. D. Coffman, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 55, 2040 (1933).
2. А. Н. Акопян, Г. М. Мкрян, Н. А. Бабиян, О. Б. Гарибджанян. Изв. Армфана СССР 12 (15—16), 89 (1942).
3. С. Полстэйн, Сб. „Мономеры“. ИЛ, Москва, 1951, 49.
4. Chauvillat, C. r. 154, 776 (1912).
5. N. R. Eldred, D. M. Joung, J. Am. Chem. Soc. 75, 17, 4338 (1953).
6. E. H. Huntress, „Organic Chlorine Compounds“, N.-Y., 1943, 345.
7. В. В. Коршак, Н. Г. Матвеева, Изв. АН АрмССР, ОХН 1953, 344.

А. Н. Акопян и Г. А. Габриелян

## Исследования в области химии дивинилацетилена и его галоидопроизводных

Сообщение III. Синтезы на базе 1,2,3,4,5,6-гексабромгексена-3

В предыдущем сообщении [1] были изложены результаты исследования реакции дегидрохлорирования цис- и транс-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексенов-3 в 2,3,4,5-тетрахлоргексатриены-1,3,5 и синтезы на их основе.

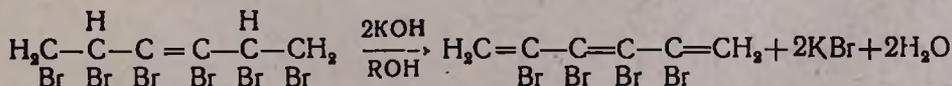
В настоящей работе излагаются результаты аналогичных исследований на базе транс-1,2,3,4,5,6-гексабромгексена-3.

Известно, что при бромировании дивинилацетилена получается бром-аналог гексахлоргексена-3—1,2,3,4,5,6-гексабромгексен-3.

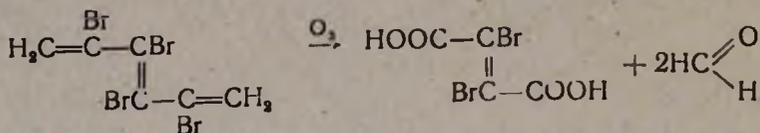
Ньюланд с сотрудниками [2], впервые синтезировавшие дивинилацетилен, показали, что последний, реагируя с бромом, образует две модификации гексабромгексена, одна из которых имеет т. пл. 81°, другая—114°. Разделение указанных модификаций основывалось на их различной растворимости в петролейном эфире. Одновременно Леслио и ГиEMON [3], получившие дивинилацетилен другим путем, показали, что он с бромом образует 1,2,3,4,5,6-гексабромгексен-3 с т. пл. 105—106°.

В наших опытах бромирования дивинилацетилена были получены две модификации гексабромида. Первая, основная модификация, с т. пл. 104—105°, составляющая  $\frac{4}{5}$  общего количества гексабромида, согласно результатам озонлиза продукта его дегидробромирования—2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5, является транс-изомером. Вторая модификация имела т. пл. 81°. При этом было показано, что при бромировании дивинилацетилена, соблюдая определенные условия, можно с успехом применять бензол в качестве растворителя вместо четыреххлористого углерода.

Дегидробромированию подвергался транс-изомер гексабромгексена-3 с т. пл. 104—105°; при этом аналогично гексахлоргексену-3, дегидробромированием которого получался 2,3,4,5-тетрахлоргексатриен-1,3,5, из гексабромида образовался способный к полимеризации кристаллический мономер 2,3,4,5-тетрабромгексатриен-1,3,5 по схеме:



Строение полученного тетрабромгексатриена было подтверждено его озонлизом. В продуктах гидролиза озонида были обнаружены формальдегид и дибромфумаровая кислота:

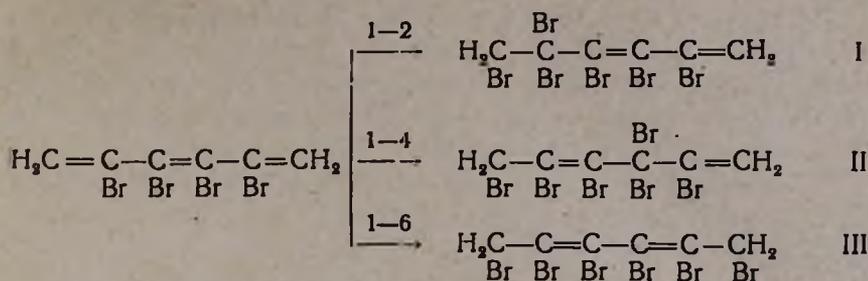


Эти результаты одновременно показывают, что, как и при гексахлоргексене-3, дегидрогалонирование гексабромгексена-3 идет согласно правилу Зайцева и полученный 2,3,4,5-тетрабромгексатриен-1,3,5 имеет транс-конфигурацию. Он является кристаллическим веществом светло-коричневого цвета с т. пл. 81°. Это один из редких случаев, когда способный к полимеризации мономер является кристаллическим веществом. Большинство общеизвестных мономеров, начиная от бутадиена до стирола и эфиров акриловой и метакриловой кислот, являются газами или жидкостями. Для предохранения жидких мономеров от самопроизвольной полимеризации при длительном хранении они подвергаются стабилизации добавкой небольших количеств ингибиторов полимеризации.

Возник вопрос изыскания способа стабилизации кристаллического мономера. Поставленные нами опыты стабилизации 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5 показали, что можно стабилизировать его в растворе соответствующего растворителя.

В случае газообразных и жидких мономеров способность их к полимеризации устанавливается в большинстве случаев их переходом в жидкое или твердое состояние. Возник вопрос, как же установить способность к полимеризации подобных 2,3,4,5-тетрабромгексатриену-1,3,5 мономеров, которые и до полимеризации находятся в твердом состоянии. Очевидно, в таких случаях, как показали наши опыты, для установления факта и процента полимеризации опытный образец после проведения эксперимента следует растворять в таких растворителях, которые, растворяя мономер, не растворяют полимер. В данном случае для тетрабромгексатриена такими растворителями являются ацетон, этиловый эфир и спирты.

Тетрабромгексатриен подвергался нами хлорированию и бромированию. Опыты показали, что, несмотря на наличие трех двойных связей, он даже при освещении солнечными лучами присоединяет только одну молекулу брома, превращаясь в гексабромгексадиен. Исходя из вышеприведенного строения тетрабромгексатриена, представляется три механизма бромирования (1—2, 1—4 и 1—6):

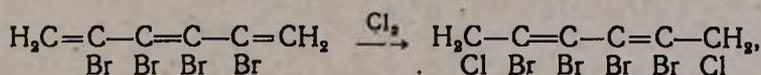


Из вышеприведенных трех возможных строений гексабромгексадиенов только в III случае можно объяснить, почему реакция прекращается после присоединения одной молекулы брома (экранированность двойных связей с обеих сторон атомами галоида).

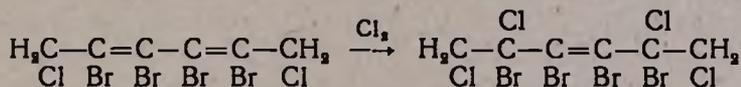
Подтвердить строение полученного гексабромгексадиена путем его озонирования или окисления не представлялось возможным ввиду его стойкости к озону и средствам окисления (перманганат калия, азотная кислота).

При хлорировании 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5 присоединяются две молекулы хлора, в результате чего получается тетрахлортетрабромгексен.

Исходя из вышеизложенных соображений, мы полагаем, что хлорирование тетрабромгексатриена-1,3,5 идет по следующей схеме. Вначале хлор присоединяется по механизму 1-6:



в результате чего образуется 1,6-дихлор-2,3,4,5-тетрабромгексадиен-2,4. Последний в свою очередь, подвергаясь хлорированию по механизму 2-5, образует 1,2,5,6-тетрахлор-2,3,4,5-тетрабромгексен-3, который, подобно гексахлоргексену-3, дальнейшему хлорированию не подвергается:

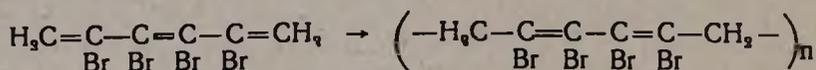


Как дихлортетрабромгексадиен, так и тетрахлортетрабромгексен, как это обычно имеет место с аналогичными соединениями, получают в жидкой и твердой модификациях.

Как было упомянуто выше, 2,3,4,5-тетрабромгексатриен-1,3,5 кристалличен и способен к полимеризации. Скорость его полимеризации во много раз превосходит скорость полимеризации его хлор-аналога—2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5. Его полимер является порошкообразным продуктом коричневого цвета, хорошо растворяющимся в обычных растворителях полимеров (бензол, дихлорэтан, хлороформ, четыреххлористый углерод) и не растворяющимся в ацетоне, метило-вом и этиловом спиртах.

Исходя из строения 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5 и наличия в нем трех сопряженных двойных связей, его полимеризация может протекать в основном по механизму 1—2, 1—4 и 1—6. Полимеризация по первым двум механизмам должна привести к разветвлениям и, следовательно, к сшитым нерастворимым полимерам.

То обстоятельство, что политетрабромгексатриен хорошо растворяется в органических растворителях, дает основание полагать, что полимеризация в основном идет по механизму 1—6, в результате, аналогично тому, что имеет место при реакции бромирования, оставшиеся двойные связи вследствие экранирования с обеих сторон атомами брома теряют способность к сшиванию:



Химический состав политетрабромгексатриена был установлен анализом на бром.

### Экспериментальная часть

**Бромирование дивинилацетилена в 1,2,3,4,5,6-гексабромгексен-3.** В 750 мл трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой без затвора, капельной воронкой и термометром, помещался раствор 50 г (0,64 моля) дивинилацетилена в 330 г бензола. Раствор охлаждался ледяной водой и к нему из капельной воронки по каплям в течение часа приливалось 288 г (1,8 моля) брома. В указанных условиях температура реакционной смеси не превышала 10° и происходило быстрое обесцвечивание брома. После добавления всего количества брома перемешивание продолжалось еще полчаса, затем для удаления растворителя—бензола—реакционная смесь подвергалась перегонке с водяным паром. После удаления всего бензола и охлаждения продукт реакции кристаллизовался. Его отделяли от воды отсасыванием на воронке Бюхнера и сушили на воздухе. Выход сырого гексахлорида 330 г (92% теории). Путем многократной фракционной кристаллизации из 96%-ного спирта были выделены две модификации гексахлорида. Одна из них, основная, составляющая 1/5 общего количества продукта, имела т. пл. 104—105°, вторая—81°.

**Дегидробромирование 1,2,3,4,5,6-гексабромгексена-3 в 2,3,4,5-тетрабромгексатриен-1,3,5.** В 750 мл трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и термометром, помещалось 87 г (0,15 моля) гексабромгексена-3 и 235 г 96%-ного этилового спирта. Реакционная смесь охлаждалась ледяной водой до 2°, после чего при умеренном перемешивании через свободное горло колбы по порциям в течение 20 минут добавлялось 13,7 г (0,3 моля—10% излишек) чешуйчатой гидроокиси натрия, затем охлаждение прекращалось, вследствие чего температура реакционной смеси медленно (в течение 30 минут) достигала 30°. Перемешивание продолжалось еще 30 минут при

нагревании смеси до 40°. После охлаждения основная часть образовавшегося тетрабромгексатриена выпадала в виде коричневых кристаллов, которые отделялись отсасыванием на бюхнеровской воронке и тщательно промывались водой для удаления остатков образовавшегося бромистого натрия. Из фильтрата после отгонки спирта вместе с кристаллами бромистого натрия выпадало некоторое количество кристаллов тетрабромида, который промывался водой и присоединялся к основной массе. Выход 30 г (50% теории). После двукратной перекристаллизации из 96%-ного спирта тетрабромгексатриен получался в виде светло-коричневых кристаллов с т. пл. 81°.

Найдено %: Br 80,30

$C_6H_4Br_4$ . Вычислено %: Br 80,80.

*Озонирование 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5.* Через раствор 8 г тетрабромгексатриена в 80 г четыреххлористого углерода при -20° в течение 7 часов пропускался со скоростью 25 л/час. кислород с 5%-ным содержанием озона

После удаления растворителя в вакууме, гидролиза озонида и отгонки воды, в которой формальдегид определялся аммиачным раствором окиси серебра, остались коричневые кристаллы (3,1 г), после промывки хлороформом они имели т. пл. 230°. По литературным данным, т. пл. дибромфумаровой кислоты 229°.

Найдено %: Br 58,47

$C_4H_4Br_2O_4$ . Вычислено %: Br 58,40.

*Бромирование 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5 в 1,2,3,4,5,6-гексабромгексадиен-2,4.* К раствору 7 г (0,017 моля), свежеперекристаллизованного тетрабромгексатриена в 70 г четыреххлористого углерода по каплям добавлялся бром, и раствор выставлялся на солнце. Добавление брома прекращалось, когда от последней его капли раствор переставал обесцвечиваться. На бромирование пошло 2,83 г (0,017 моля) брома. После удаления растворителя в вакууме часть реакционного продукта выкристаллизовывалась. Кристаллы отделялись от жидкой части отсасыванием на фильтре Шотта. После перекристаллизации из 96%-ного спирта они имели т. пл. 193—194°.

Найдено %: Br 85,89

$C_6H_4Br_6$ . Вычислено %: Br 86,02.

Жидкая часть продукта реакции перегонялась при 162°/1—2 мм;  $d_4^{20}$  2,753;  $n_D^{20}$  1,6825.

Найдено %: Br 86,82

$C_6H_4Br_6$ . Вычислено %: Br 86,02.

*Хлорирование 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5 в 1,2,5,6-тетрахлор-2,3,4,5-тетрабромгексен-3.* Раствор 5 г тетрабромгексатриена в 50 г четыреххлористого углерода при охлаждении ледяной водой насыщался хлором и оставлялся на ночь. После уда-

ления растворителя в вакууме часть реакционного продукта выкристаллизовалась. Кристаллы после фильтрации через фильтр Шотта и промывки горячим спиртом имели т. пл. 181°.

Найдено %: ClBr 85,20

$C_6H_4Cl_4Br_4$ . Вычислено %: ClBr 85,80.

Жидкая часть продукта подвергалась вакуум-фракционной перегонке. Основная часть перегонялась при 140°/1 мм;  $d_4^{20}$  2,3855;  $n_D^{20}$  1,6109.  $MR_D$  найдено 79,03, вычислено 79,96.

Найдено %: ClBr 86,30

$C_6H_4Cl_4Br_4$ . Вычислено %: ClBr 85,80.

*Самопроизвольная полимеризация 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5.* 3 г свежеперекристаллизованного тетрабромгексатриена хранились в закрытой пробирке при комнатной температуре (18—20°) в течение 15 дней, после чего вещество промывалось горячим спиртом и высушивалось в вакуум-эксикаторе. Остаток 2,2 г (73,3%). Полученный полимер представлял собой порошок светло-коричневого цвета, хорошо растворялся в хлороформе,  $CCl_4$ , дихлорэтане и не растворялся в спиртах, ацетоне и эфирах.

Найдено %: Br 79,82

$(C_6H_4Br_4)_n$ . Вычислено %: Br 80,78.

*Стабилизация 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5.* К раствору 3 г тетрабромгексатриена в 10 г бензола в пробирке добавлялось 0,015 г (0,5% от мономера) гидрохинона. Закрытая пробирка хранилась 15 дней. По истечении указанного срока растворитель был удален в вакууме. Оставшиеся кристаллы были полностью растворены в горячем спирте и имели т. пл. 81°.

### Выводы

1. Дегидробромированием 1,2,3,4,5,6-гексабромгексена-3 получен кристаллический мономер—2,3,4,5-тетрабромгексатриен-1,3,5.
2. Показаны способность тетрабромгексатриена к самопроизвольной полимеризации в кристаллическом состоянии и способ его стабилизации.
3. Бромированием 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5 получен 1,2,3,4,5,6-гексабромгексадиен-2,4 в твердой и жидкой модификациях.
4. Хлорированием 2,3,4,5-тетрабромгексатриена-1,3,5 получен 1,2,5,6-тетрахлор-2,3,4,5-тетрабромгексен-3 в твердой и жидкой модификациях.
5. Все вышеуказанные соединения синтезированы и охарактеризованы впервые.

## Ս. Ն. Հակոբյան և Հ. Ա. Գաբրիելյան

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ՀԱԼՈԳԵՆԱՅԻՆ ԱՍՏԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում III. Աինթեզներ 1,2,3,4,5,6-հեքսաբրոմհեքսեն-3-ի բազայի վրա

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ հաղորդման մեջ շարադրված էին սինթեզներ դիվինիլացետիլենի քլորացումից ստացվող 1,2,3,4,5,6-հեքսաքլորհեքսենի բազայի վրա: Սույն հաղորդման մեջ բերված է 1,2,3,4,5,6-հեքսաբրոմհեքսեն-3-ի հիման վրա համանման հետադոտոթլուենների արդյունքը:

Ցույց է տրված, որ դիվինիլացետիլենը բրոմելուց հիմնականում գոյանում է տրանս-1,2,3,4,5,6-հեքսաբրոմհեքսեն-3, որի դեհիդրոբրոմացումը տալիս է տրանս-2,3,4,5-տետրաբրոմհեքսատրիեն-1,3,5:

Վերջինս բյուրեղային նյութ է (81° հալման կետով), որն ընդունակ է բյուրեղային վիճակում պոլիմերվելու, և տալիս է փոշիանման լուծելի պոլիմեր: Ցույց է տրված, որ երկար պահելու դեպքում նրա ինքնաբուխ պոլիմերումը կարելի է արգելակել, նրա լուծույթին ավելացնելով սովորական ստաբիլիզատորներ՝ հիդրոլինոն, ֆենիլնաֆթիլամին և այլն:

Տետրաբրոմհեքսատրիենը բրոմելիս իրեն մեկ մոլ բրոմ միացնելով տալիս է 1,2,3,4,5,6-հեքսաբրոմհեքսադիեն-2,4 երկու, պինդ և հեղուկ, մոդիֆիկացիաների ձևով, բայց քլորելիս միացնում է 2 մոլ քլոր և վեր է ածվում տետրաքլորտետրաբրոմ հեքսեն-3-ի, նույնպես երկու, պինդ և հեղուկ մոդիֆիկացիաների ձևով:

Ինչպես տետրաբրոմհեքսատրիենը, այնպես էլ նրա ածանցյալները սինթեզված և բնութագրված են առաջին անգամ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 155 (1960).
2. J. A. Nieuwland, W. S. Calcott, F. O. Downing, A. S. Carter, J. Am. Chem. Soc. 53, 4197 (1931).
3. Lespieau, Guillemont, C. r. 195, 245 (1932).
4. Lutz, J. Am. Chem. Soc. 52, 3405 (1930).



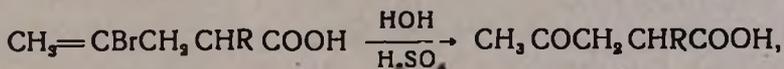
М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян

## Получение $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилпропионовых кислот сернокислотным гидролизом

### Сообщение II

В предыдущем нашем сообщении [1] описано получение  $\alpha$ -бутил- $\beta$ -ацетилпропионовой кислоты гидролизом 2-бромаллилбутилуксусной кислоты серной кислотой.

В данной работе описывается получение  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилпропионовых кислот действием серной кислоты на 2-бромаллилалкylуксусные кислоты:



где  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ , изо- $\text{C}_3\text{H}_7$ , изо- $\text{C}_4\text{H}_9$ , изо- $\text{C}_5\text{H}_{11}$

Использованные нами исходные ненасыщенные кислоты являются новыми соединениями. В экспериментальной части описывается их получение.

Для получения чистого, свободного от следов брома продукта взятые ненасыщенные кислоты подвергались гидролизу 2—3 раза.

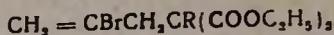
### Экспериментальная часть

#### Получение диэтиловых эфиров 2-бромаллилалкилмалоновых кислот

В трехгорлую колбу, снабженную ртутным затвором с механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, налито 300 мл абсолютного этилового спирта и прибавлено 23 г (1 г-ат.) мелконарезанного металлического натрия. После полного растворения натрия из капельной воронки медленно прибавлен 1 моль диэтилового эфира  $\alpha$ -алкилмалоновой кислоты.

Затем из капельной воронки по каплям прилито 200 г (1 моль) 2,3-дибромпропена-1. Реакционная смесь нагрета на водяной бане до исчезновения щелочной реакции (на лакмус). После отгонки спирта выделившаяся соль растворена в малом количестве воды, водный слой отделен от маслянистого и несколько раз экстрагирован эфиром, эфирные вытяжки присоединены к основному слою и высушены безводным хлористым кальцием. После удаления эфира перегонкой остатка под уменьшенным давлением выделены соответствующие эфиры (см. табл. 1).

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MRD		Анализ на Br в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85,1	132	4	1,4675	1,2455	68,23	68,4	26,00	26,05
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	92,0	135—136	5	1,4672	1,2300	72,61	72,85	24,72	24,92
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90,0	142—144	8	1,4700	1,2266	72,95	72,85	24,69	24,92
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	66,5	138	5	1,4662	1,2040	77,07	77,47	23,72	23,88
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	11,0	148—150	5	1,4668	1,1874	81,48	82,09	22,89	22,92

### Получение 2-бромаллилалкилмалоновых кислот

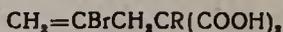
В ту же колбу помещено 44,6 г (1,1 моля) едкого натра и 47 мл воды. К теплому раствору медленно прибавлен диэтиловый эфир (0,37 моля) 2-бромаллилалкилмалоновой кислоты. Реакционная смесь нагрета на водяной бане в течение четырех часов, после чего растворена в воде. Раствор экстрагирован эфиром, остаток подкислен 25%-ной соляной кислотой до кислой реакции.

Выделившийся маслянистый слой отделен от водного, последний несколько раз экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки, присоединенные к маслянистому слою, высушены безводным сернокислым натрием. После испарения эфира остаток закристаллизовался и был перекристаллизован из теплого бензола.

2-Бромаллилалкилмалоновые кислоты хорошо растворяются в эфире, спирте и горячем бензоле, плохо — в бензине и воде.

Выходы кислот, температуры плавления и данные элементарного анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ на Br в %	
			найдено	вычислено
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88,5	135	31,70	31,87
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	97,0	136	30,30	30,19
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90,0	125	30,42	30,19
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78,0	146	28,30	28,6
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	90,0	148—149	27,10	27,3

Получение 2-бромаллилалкилуксусных кислот

2-Бромаллилалкилуксусные кислоты получены декарбоксилированием 2-бромаллилалкилмалоновых кислот в колбе Клайзена на сплаве Вуда при 130—150° и перегонкой под уменьшенным давлением. Константы кислот и данные элементарного анализа приведены в таблице 3.

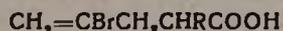


Таблица 3

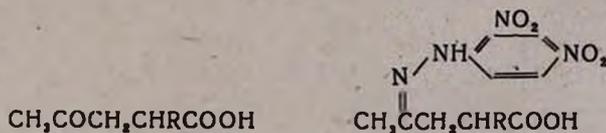
R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ на Br в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81	124	3	1,4810	1,345	43,70	43,38	39,10	38,64
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	80	126—127	3	1,4770	1,2929	48,23	47,98	36,00	36,19
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	85	122—125	3	1,4775	1,2931	48,26	47,98	35,95	36,19
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	85	127	3	1,4781	1,2620	52,72	52,60	34,20	34,04
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	87	140	4	1,4720	1,2112	57,22	57,56	31,31	32,12

α-Алкил-β-ацетилапропионовые кислоты

В колбу, снабженную механической мешалкой, налито 0,2 моля 2-бромаллилалкилуксусной кислоты и при охлаждении медленно прибавлено 0,4 моля концентрированной серной кислоты. Реакционная смесь при перемешивании была оставлена до прекращения выделения бромистого водорода, после чего к смеси прибавлено 53 мл воды. Смесь нейтрализована поташом. Раствор экстрагирован эфиром, эфирные вытяжки высушены безводным серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегнан под уменьшенным давлением.

Выделены соответствующие кислоты, идентифицированные через их 2,4-динитрофенилгидразоны. Характеризующие их данные приведены в таблице 4.

Таблица 4



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	Т. пл. в °С	Анализ на N в %	
					найдено	вычислено
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67,0	124—125	3	86—87	17,15	17,28
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	66,5	136—140	3	88	16,53	16,57
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	63,0	134—135	3	87	16,57	16,51
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	64,0	119—121	3	126—127	15,74	15,89
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	64,0	125—127	3	65	15,34	15,30

## Выводы

1. Взаимодействием 2,3-дибромпропена-1 с натриевыми производными диэтиловых эфиров алкилмалоновых кислот получены диэтиловые эфиры 2-бромаллилалкилмалоновой кислоты.

2. Гидролизом и последующим декарбоксилированием диэтиловых эфиров 2-бромаллилалкилмалоновых кислот получены соответствующие малоновые и уксусные кислоты, которые описываются в литературе впервые.

3. Сернокислотным гидролизом 2-бромаллилалкилуксусных кислот получены  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилпропионовые кислоты, охарактеризованные через их 2,4-динитрофенилгидразоны.

Ереванский государственный университет  
Кафедра органической химии

Поступило 28 III 1960

Մ. Տ. Դանգյան, է. Գ. Մեսրոպյան

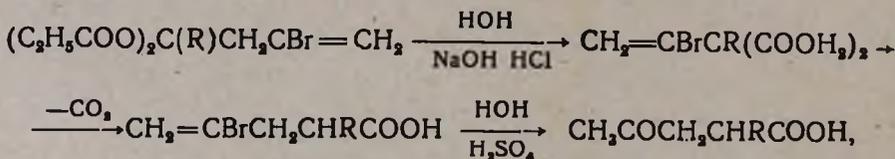
 $\alpha$ -ԱԼԿԻԼ- $\beta$ -ԱՑԵՏԻԼՊՐՈՊԻՈՆԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Հ ա ղ ո Ր Ղ ու մ 11

Ա մ փ ա փ ու մ

Նախորդ հոդվածում մենք ցույց ենք տվել (1), որ 2-բրոմալլիլբրոմալիլ-քացախաթթուն խիտ ծծմբական թթվի ազդեցության տակ ենթարկվում է հիդրոլիզի, առաջացնելով  $\alpha$ -բրոմալիլ- $\beta$ -ացետիլպրոպիոնաթթու:

Ներկա հոդվածում նկարագրված է  $\alpha$ -ալկիլ- $\beta$ -ացետիլպրոպիոնաթթուների ստացումը՝ 2-բրոմալլիլալկիլքացախաթթուների ծծմբաթթվական հիդրոլիզի միջոցով, համաձայն հետևյալ սխեմայի՝



որտեղ  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{իզո}-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{իզո}-\text{C}_4\text{H}_9$  և  $\text{իզո}-\text{C}_5\text{H}_{11}$ .

Ստացված թթուները բնութագրել ենք նրանց 2, 4-դիֆենիլարոֆենիլհիդրազոններով:

Բրոմի հետքերից զերծ, լրիվ մաքուր նյութ ստանալու համար անհրաժեշտ է վերցված չհագեցած թթուն ենթարկել ծծմբաթթվական հիդրոլիզի 2—3 անգամ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, М. Т. Дангян, Научные труды ЕГУ ВГ, 33 (1957).
2. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, ЖОХ 17, 5, 975 (1947).

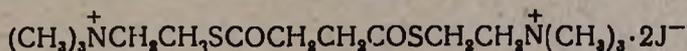
А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабян и А. А. Гамбурян

## Исследования в области производных двуосновных карбоновых кислот

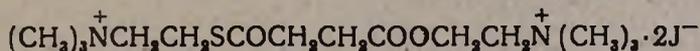
Сообщение XXIII. Алкилтиодиаalkиламиноэтиловые эфиры янтарной кислоты

Изучение фармакологических свойств большого ряда аминокэфиров двуосновных карбоновых кислот характеризует эти соединения как избирательно действующие на Н-холинореактивные системы вегетативных ганглиев и надпочечников, сосудистых рефлексогенных зон и поперечнополосатых мышц [1]. Таким образом, указанные соединения представили возможность отбора эффективных курареподобных, стимулирующих дыхание, прессорных и других препаратов.

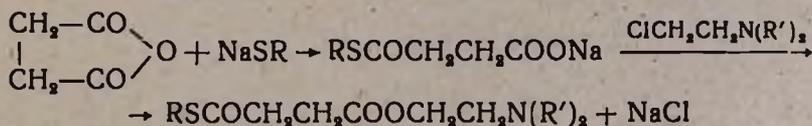
Сопоставление курареподобной активности дитилина и его серу-содержащего аналога:



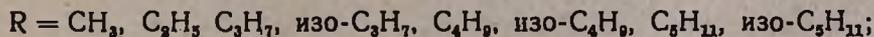
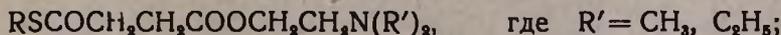
с одной стороны, и дийодметилата диметиламиноэтилового эфира монотиоантарной кислоты:



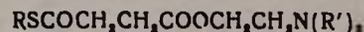
с другой, показывает, что если дитиоаналог по своей курареподобной активности намного слабее, то монотиоаналог [2] значительно сильнее дитилина. Это могло быть результатом или более медленного гидролиза тиоэфирной группировки, или временной блокады холинэстеразы. Для проверки этого, выяснения необходимости присутствия двух четвертичных аммониевых групп и возможности замены аминоктилтиоэфирной группировки на алкилтиоэфирную мы синтезировали алкилтиодиаalkиламиноэтиловые эфиры янтарной кислоты. Взаимодействием янтарного ангидрида с меркаптидами натрия в абсолютном толуоле и затем действием β-диалкиламиноэтилхлоридов



без выделения промежуточных продуктов была синтезирована группа алкилтиодиаalkиламиноэтиловых эфиров янтарной кислоты со следующей общей формулой:



а также их йодметилаты. Йодэтилаты и хлоргидраты.



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MRD		Анализ в %								Т. пл. солей в °С		
							вычислено	найдено	N		C		H		S		хлор-гидратов	Йодметилатов	Йодэтилатов
									вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено			
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	20,5	126	4	1,4800	1,0814	57,337	57,612	6,3	6,05	49,31	48,95	7,76	7,62	14,6	14,33	—	109	183
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	.	33,1	159	5	1,4730	1,0559	61,955	61,974	6,00	6,24	51,50	51,78	8,15	7,93	13,73	13,89	108	125	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	.	35,8	154	4	1,4730	1,0427	66,573	66,537	5,65	5,67	53,44	53,42	8,50	8,74	12,93	12,88	104	120	—
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	.	30,6	124	2	1,4540	1,0342	66,573	64,760	5,65	5,47	53,44	53,75	8,50	8,43	12,93	12,63	—	104	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	60,2	178	2	1,4120	1,0192	71,191	71,784	5,36	5,31	55,13	55,31	8,8	9,00	12,25	12,01	110	118	—
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	39,0	164	5	1,4570	1,0166	71,191	70,026	5,36	5,48	55,13	54,99	8,8	8,87	12,25	12,46	—	89—90	—
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	.	46,6	174	4	1,4720	1,0151	75,809	75,956	5,09	4,98	56,72	56,75	9,09	9,18	11,64	11,52	—	126	—
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	.	44,7	157	2	1,4700	1,0100	75,809	76,070	5,09	4,84	56,72	56,95	9,09	8,85	11,64	11,37	131	125	—
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25,5	154—156	5	1,4750	1,0451	66,573	66,614	5,6	5,84	53,84	53,60	8,5	8,52	12,9	12,39	—	133	75—78
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	.	34,8	163	3,5	1,4612	1,0179	71,191	71,124	5,4	5,80	55,16	55,26	8,81	8,85	13,4	13,74	74	132	154
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	.	46,6	162	3	1,4680	1,0049	75,809	76,163	5,09	5,12	56,73	56,40	9,00	9,07	11,63	12,01	—	144	—
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	.	35,5	184	6	1,4550	0,9991	75,803	74,775	5,09	5,44	56,73	57,14	9,09	9,35	11,63	11,87	—	124	171
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	54,6	167	2,5	1,4625	0,9919	80,427	80,286	4,87	4,95	58,12	58,19	9,34	9,46	11,06	10,95	—	169	134
изо C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	.	50,0	162	3	1,4652	1,0032	80,427	79,859	4,87	5,00	58,12	58,25	9,34	9,43	11,06	11,25	—	128	152—154
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	.	58,0	161	1	1,4670	0,9935	85,045	84,287	4,61	5,00	59,65	59,16	9,55	9,58	10,54	10,19	—	112	165
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	.	61,2	174	2	1,4638	0,9916	85,045	84,378	4,61	4,81	59,65	59,45	9,55	9,72	10,54	10,81	—	125	—

Этим способом довольно гладко удается получить указанные соединения с выходами до 60%, считая на янтарный ангидрид. Более низкие выходы конечных продуктов, как видно из таблицы, получаются в случае низкокипящих меркаптанов.

### Экспериментальная часть

Необходимые для синтеза меркаптаны, кроме метилмеркаптана, были получены из бромистоводородных алкилизотиомочевин действием 15—20%-ного раствора едкого натра. Этил- и изопропилмеркаптаны вследствие их летучести и большой растворимости в воде не экстрагировались эфиром, а отгонялись из реакционной смеси, затем высушивались над обезвоженным сульфатом натрия и повторно разгонялись. В этих случаях реакционная колба снабжалась мешалкой и насадкой с термометром. Метилмеркаптан был получен из сернокислой метилизотиомочевины [3]. В качестве примера приводится получение бутилтиодиметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты.

В круглодонной 0,25-литровой колбе, снабженной обратным холодильником и механической мешалкой, готовилась суспензия 2,3 г (0,1 г-ат.) натрия в 150 мл абсолютного толуола. К ней прибавлялось 10 г (0,11 моля) бутилмеркаптана.

По переходе натрия в меркаптид, на что в некоторых случаях требуется нагревание, к теплой реакционной смеси добавлялось 10 г (0,1 моля) янтарного ангидрида и после 1,5-часового кипячения 10 г (0,1 моля) диметиламиноэтилхлорида. Содержимое колбы кипятилось 6 часов, затем охлаждалось и к нему добавлялась вода до растворения образовавшегося хлористого натрия. Толуольный слой отделялся, водный дважды экстрагировался эфиром. Соединенные экстракты высушивались над обезвоженным сернокислым натрием. После отгонки эфира и толуола в вакууме водоструйного насоса получено 15,7 г бутилтиодиметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты с т. кип.  $178^{\circ}/2$  мм. Выход 60,2% от теоретического, считая на янтарный ангидрид.

Все синтезированные соединения получались по общей методике с той разницей, что при получении метилтиопроизводных метилмеркаптан пропускался с избытком в суспензию натрия в абсолютном толуоле, после чего реакционная смесь оставлялась на ночь. Для получения диметил- и диэтиламинопроизводного собирались две реакционные колбы последовательно.

Йодметилаты и йодэтилаты соединений получены в сухом ацетоне, хлоргидраты в абсолютном эфире действием эфирного раствора хлористого водорода. Гигроскопичные соли переводились в раствор и так передавались на фармакологические испытания.

Результаты исследования курареподобной активности синтезированных соединений будут опубликованы отдельно.

## Выводы

Разработан способ получения алкилтиодиаalkиламиноэтиловых эфиров янтарной кислоты. В результате синтезировано 16 новых соединений этого ряда. Для химической характеристики и проведения фармакологических испытаний получены их йодметилаты, йодэтилаты и хлоргидраты.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 20 I 1960

Ա. Լ. Մինջոյան, Ն. Ա. Բաբյան, Հ. Հ. Գամբուրյան

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՅՅՈՒՆՆԵՐ ԵՐԿՅԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հտորդում XXIII. Սարարքվի ալկիլթիոդիալկիլամինաէթիլէսթերներ

Ա մ փ ո փ ու մ

Դիտելինի և ծծումբ պարունակող նրա համանմանների կուրարեանման հատկությունների համեմատումը ցույց է տալիս, որ ծծմբի երկու ատոմ պարունակող անալոգն իր կուրարեանման ակտիվությամբ շատ թույլ է, իսկ մոնոթիոանալոգը շատ ավելի ուժեղ է դիտելինից: Այդ կարող է լինել կամ թիոէսթերների ավելի դանդաղ հիդրոլիզվելու, կամ խոլինէսթերազի ժամանակավոր բլոկադայի հետևանքով:

Այս ենթադրությունը, ինչպես նաև ամինալիլթիոէսթերային խմբավորումն ալիլթիոէսթերային խմբով փոխարինելու հնարավորությունն ստուգելու նպատակով մենք սինթեզեցինք սաթաթթվի  $RSCOCH_2CH_2COOCH_2CH_2N(R')$  տիպի մի շարք ալիլթիոդիալկիլամինաէթիլէսթերներ, որտեղ  $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}$ , իսկ  $R' = CH_3, C_2H_5$ :

Այդ էսթերներն ստացել ենք սաթաթթվի անհիդրիդը նատրիումի մերկապտիդների հետ փոխազդեցության մեջ դնելով և, չանջատելով միջանկյալ պրոդուկտը, այն սեպիցիայի մեջ ենք մտցրել  $\beta$ -դիալկիլամինաէթիլքլորիդների հետ:

Այս եղանակով համեմատաբար բարձր ելքերով սինթեզել ենք 16 ալկիլթիոդիալկիլամինաէթիլէսթերներ:

Այդ միացությունների ֆարմակոլոգիական հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով ստացել ենք նրանց քլորհիդրատները, լողմեթիլատները և լողէթիլատները:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. C. Рыболовля, „Дитилин и опыт его клинического применения“. АН АрмССР, Ереван, 1957, 30.
2. А. Л. Минджоян, О. Л. Минджоян, „Дитилин и опыт его клинического применения“. АН АрмССР, Ереван, 1957, 25.
3. W. R. Kirner, J. Am. Chem. Soc. 50, 2451 (1928).

В. Д. Азатян

## Применение металлического алюминия в органическом синтезе

Сообщение V. Алкилирование фенола монобромалкилами

В литературе описаны многочисленные работы по алкилированию фенолов: обработкой их спиртами, олефинами и галоидалкилами, взятыми вместе в различных соотношениях или каждым из них в отдельности, в присутствии различных катализаторов (взятых иногда в количестве, превышающем количество примененного галоидалкила или фенола), в инертном растворителе или в его отсутствии, в различных температурных условиях.

Описаны случаи замены инертного растворителя излишком фенола, выполняющего роль растворителя и не способного при проведении реакции в интервале температур 20—50° образовать сколь-нибудь значительные количества побочных продуктов алкилирования. В зависимости от примененных реагентов в качестве алкилирующих агентов и условий проведения реакция выходы целевых алкилфенолов значительно разнятся между собой.

В предыдущих сообщениях была показана возможность применения, в качестве катализатора, металлического алюминия, без предварительной активации и без прибавления к нему промоторов, для алкилирования ароматических углеводородов [1], хлор- и бромбензолов [2, 3] и других производных бензола [2]. В числе других нами было описано алкилирование фенола 1,3-дихлорбутеном-2 [2].

Продолжая эти исследования, мы сочли интересным выяснить пригодность металлического алюминия для проведения реакции алкилирования фенола и другими моно-, а также ди- и полигалоидалкилами. Проведенные опыты дали положительные результаты.

В настоящем сообщении описывается алкилирование фенола бромистыми аллилом, изопропилом, изо- и третичным бутилами, изоамилом и бензилом, причем с бромистыми аллилом, изопропилом и третичным бутилом получают соответствующие нормальные продукты реакции.

В случае бромистых изобутила и изоамила большая часть получаемых алкилатов представляет собой соответственно *n*-третичные бутил- и амилфенолы, что говорит о происходящей изомеризации алкильного радикала в условиях реакции; в случае бромистого бензила получается в основном продукт *o*-алкилирования.

Выходы *n*-моноалкилфенолов составляют 22,3—95,2% теоретического количества, считая на взятые в реакцию алкилбромиды, выход *o*-бензилфенола—73,4% теоретического количества.

### Экспериментальная часть

Все опыты проведены в основном методом и с применением аппаратуры, описанными нами ранее [1]. Молярные соотношения алкилбромидов и фенола составляли 1:3—5. Бромистые алкилы высушивались и непосредственно перед опытом перегонялись. Металлический алюминий в виде свежеприготовленных мелких опилок брался в количестве от 0,0037 до 0,0185 *г-ат.* на моль бромистого алкила.

Реакция начиналась через несколько минут после начала нагревания смеси, до или сразу же после начала ее кипения, и протекала с довольно интенсивным выделением бромистого водорода. Нагревание продолжалось 1,5—28 часов и прекращалось при сильном замедлении выделения бромистого водорода.

Продукты реакции, окрашенные в темно-бурый цвет, после оставления их при комнатной температуре в течение нескольких часов или на ночь—до полного прекращения выделения бромистого водорода, разгонялись из колбы с небольшим елочным дефлегматором. Во всех описываемых в настоящем сообщении случаях, кроме бромистого аллила, при перегонке продукта реакции оставалось небольшое количество (~1 г) черного смолистого остатка. Лишь в случае бромистого аллила его количество было значительно, очевидно, вследствие частичного осмоления образующегося при реакции хавикола.

Полученные фракции повторно разгонялись несколько раз, пока получались перегоняющиеся в узком интервале температур чистые фракция алкилфенолов.

Строение синтезированных алкилфенолов устанавливалось сравнением их некоторых констант с литературными данными, а также получением бензоатов изопропил-, изобутил-, третичнобутил- и изоамилфенолов и сравнением их температур плавления с температурами плавления соответствующих известных бензоатов.

*Фенол + бромистый аллил.* 47 г (0,5 моля) фенола, 12,1 г (0,1 моля) бромистого аллила и 0,01 г (0,00037 *г-ат.*) алюминия. Нагревание длилось 4 часа.

Выделено 40 г фенола\* и 5,6 г фракции, кипящей при 228—232° при 680 *мм.*

По литературным данным, т. кип. хавикола 235—236° [4].

Выход составляет 41,79% теоретического количества.

*Фенол + бромистый изопропил* 28,2 г (0,3 моля) фенола, 12,3 г (0,1 моля) бромистого изопропила и 0,05 г (0,00185 *г-ат.*) алюминия. Реакция началась при 40°, протекала интенсивно при 75°. Температура постепенно поднялась до 140°. Реакция закончилась в основном в

\* Здесь и далее промежуточные фракции не приводятся.

течение одного часа. Затем смесь нагревалась в течение получаса с повышением температуры до  $170^{\circ}$ , после чего колба со смесью была оставлена с открытым тубусом на ночь.

Выделены 24,3 г фенола и фракция, кипящая при  $214-220^{\circ}$  при 680 мм, в количестве 4,3 г; т. пл.  $60^{\circ}$ . Бензоат, перекристаллизованный из спирта, плавился при  $70-71^{\circ}$ .

По литературным данным, т. кип. *n*-изопропилфенола  $223-225^{\circ}$  [5]; т. пл.  $61^{\circ}$  [5, 6], т. пл. бензоата  $71-72^{\circ}$  [6].

Выход составляет 31,6% теоретического количества.

*Фенол + бромистый изобутил.* 28,2 г (0,3 моля) фенола, 13,7 г (0,1 моля) бромистого изобутила, 0,01 г (0,00037 г-ат.) алюминия. Реакция началась через несколько минут после начала нагревания, смесь окрасилась в светло-вишневый цвет. Нагревание длилось 15 часов. Выделены: а) фенол—23,5 г, б) фракция, кипящая при  $220-225^{\circ}$  при 680 мм,—9,6 г. При новой разгонке получены две основные фракции, кипящие: а) при  $221-230^{\circ}$ —3,4 г и б) при  $230-233^{\circ}$  при 680 мм, т. пл.  $96-98^{\circ}$  5,0 г. Бензоат, приготовленный из последней, после перекристаллизации из спирта плавился при  $79-81^{\circ}$ . Выход бутилфенолов составляет 64%, а фракции, кипящей при  $230-233^{\circ}$ ,—33,33% теоретического количества.

По литературным данным, т. кип. *n*-третичнобутилфенола  $236-238^{\circ}$  при 740 мм [7]; т. пл.  $98^{\circ}$ ; т. пл. бензоата  $81-83^{\circ}$  [6];  $81-82^{\circ}$  [7].

*Фенол + третичный бромистый бутил.* 26 г (0,277 моля) фенола, 9,5 г (0,07 моля) третичного бромистого бутила и 0,01 г (0,00037 г-ат.) алюминия. Нагревание длилось 2 часа. Выделение газов началось при  $40^{\circ}$  и стало интенсивным при  $75^{\circ}$ . В течение часа температура смеси постепенно повысилась до  $110^{\circ}$ , а к концу опыта—до  $135^{\circ}$ .

Выделены: фенол—18,5 г и *n*-третичный бутилфенол с т. кип.  $226-230^{\circ}$  при 680 мм и т. пл.  $97-98^{\circ}$  (из бензола)—9,9 г. Бензоат плавился при  $81-82^{\circ}$  (из спирта). Выход составляет 95,2% теоретического количества.

*Фенол + бромистый изоамил.* 28,2 г (0,3 моля) фенола, 15,1 г (0,1 моля) бромистого изоамила и 0,01 г (0,00037 г-ат.) алюминия. Реакция началась при  $130^{\circ}$ . Температура постепенно повысилась до  $150^{\circ}$ . Нагревание длилось 28 часов. Часть алюминиевых опилок осталась неизрасходованной.

Выделены: а) непрореагировавший бромистый изоамил—2,5 г и б) фракция, перегнавшаяся при  $238-246^{\circ}$  при 680 мм,—4,8 г. При новой разгонке этой фракции из нее выделена главная часть, перегнавшаяся при  $240-246^{\circ}$ , в количестве 3,3 г; т. пл.  $90-92^{\circ}$  (из бензола); бензоат плавился при  $58,5-59,5^{\circ}$  (из спирта).

Выход амилфенолов составляет 29,27%, а фракции, кипящей при  $240-246^{\circ}$ ,—20,12%.

По литературным данным, т. пл. *n*-третичноамилфенола  $92^{\circ}$  [9];  $94^{\circ}$  [7]; т. кип.  $248-250^{\circ}$  [7]; т. пл. бензоата  $59-60^{\circ}$  [6],  $60-61^{\circ}$  [7].

*Фенол + бромистый бензил.* 28,2 г (0,3 моля) фенола, 17,1 г

(0,1 моля) бромистого бензила и 0,01 г (0,00037 г-ат.) алюминия. Выделение бромистого водорода началось при 65°, стало интенсивным при 100—120° и бурным—при 145°. Нагревание длилось 2 часа.

Выделены: фенол—16,6 г и алкилат, перегнавшийся в интервале температур 156°/13 мм—180°/11 мм, в количестве 14,5 г, повторной перегонкой которого выделена фракция, перегнавшаяся при 158—163° при 3 мм, в количестве 13,5 г.

По литературным данным, т. кип. *o*-бензилфенола 175° при 18 мм [9].

Таким образом, получен *o*-бензилфенол. Выход составляет 73,37% теоретического количества.

### В ы в о д ы

1. Проведено алкилирование фенола бромистыми аллилом, изопропилом, изобутилом, третичным бутилом, изоамилом и бензилом с применением в качестве катализатора металлического алюминия, без его предварительной активации и без добавления промоторов, в количестве 0,0037—0,0185 г-ат. на моль бромалкила при молярном отношении последнего к фенолу 1:3—5. Выходы соответствующих алкилфенолов составляют 29,27—95,2%, считая на взятые в реакцию бромалкилы.

2. Установлено, что в ходе реакции образуются в основном парамоалкилфенолы, а в случае бромистого бензила—*o*-бензилфенол. Строение полученных алкилфенолов установлено сравнением их температур кипения, точек плавления и точек плавления бензоатов с таковыми для соответствующих известных соединений.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 17 VI 1959

### Վ. Դ. Ազատյան

## ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ԳՈՐԾԱԴՐՈՒՅՅՈՒՆԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶՈՒՄ

Հաղորդում V: Ֆենոլի ալկիլումբ մեմբրոմալկիլներով

### Ա մ փ ո փ ու լ մ

Գրականության մեջ նկարագրված են ֆենոլների ալկիլման բազմաթիվ աշխատանքներ. ալկիլումբ իրականացված է զանազան կատալիզատորների ներկայությամբ ֆենոլը տարբեր հարաբերություններով վերցրած սպիրտների, օլեֆինների և ալկիլհալոգենների խառնուրդով կամ նրանցից լուրաքանչլուրով առանձին մշակելով տարբեր ջերմային պայմաններում, իներտ լուծույթում կամ նրա բացակայությամբ: Նայած ալկիլման համար գործադրած ուսուցանողական և ուսուցիչական պայմաններին, նպատակային ալկիլֆենոլների կլեբերն էլ տարբեր են:

Ամենից հաճախ գործադրվող կատալիզատորը՝  $AlCl_3$  — վերցրված է հաճախ էկվիմոլեկուլային քանակով:

Նախորդ հաղորդումներում մենք ցույց ենք տվել, որ մետաղական ալյումինիումը՝ որպես կատալիզատոր, առանց նախնական ակտիվացման և առանց նրան պրոմոտորներ ավելացնելու, հնարավոր է դործադրել արոմատիկ ածխաջրածինները, քլոր և բրոմբենզոլները և բենզոլի ալլ ածանցյալներն ակտիվելու համար: Ի թիվս ալլոց, նկարագրել ենք ֆենոլի ակտիվումը 1,3-դի-քլորբուտեն-2-ով:

Շարունակելով այդ հետազոտությունները, մենք կատարել ենք ֆենոլի ակտիվումը նաև մի շարք ալլ մոնո-, դի- և պոլիհալոգենային ակտիվներով:

Ներկա հաղորդման մեջ նկարագրվում է ֆենոլի ակտիվումը ալլիլի, իզոպրոպիլի, իզոբուտիլի, երրորդային բուտիլի, իզոամիլի և բենզիլի բրոմիդիներով, մեկ մոլ հալոգենի դիմաց 0,0037—0,0185 գ-առ. մետաղական ալյումինիումի ներկայությամբ: Համապատասխան ակտիվֆենոլների ելքերը կազմում են տեսականի 29,27—95,20% -ը:

Պարզված է, որ սեպտիլի հետևանքով գոյանում են հիմնականում ուարա-մոնոակտիվֆենոլներ, իսկ բենզիլի բրոմիդի դեպքում՝ օրթո-բենզիլֆենոլ: Ստացված ակտիվֆենոլների կառուցվածքն ապացուցված է նրանց եռման և հալման կետերը, ինչպես և բենզոատների հալման կետերը համապատասխան հալտնի միացությունների եռման ու հալման կետերի և բենզոատների հալման կետերի հետ համեմատելով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Д. Азатян, ДАН СССР 59, 901 (1948); Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 8, 81 (1946)
2. В. Д. Азатян, ДАН АрмССР 25, 235 (1957).
3. В. Д. Азатян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 195 (1959).
4. S. Palkin, P. A. Wells, J. Am. Chem. Soc. 55, 1556 (1933).
5. Словарь орг. соединений, 2. ИЛ, Москва, 1949, 459.
6. И. П. Цукерваник, Э. Н. Назарова, ЖОХ 7, 623 (1937).
7. R. C. Huston, T. Y. Hsieh, J. Am. Chem. Soc. 58, 439 (1936).
8. И. П. Цукерваник, В. Д. Тамбовцева, Изв. Ср.-Аз. ун-та 22, 221 (1938).
9. Словарь орг. соединений, 2. ИЛ, Москва, 1949, 262.



В. В. Довлатян и Т. О. Чакрян

## Исследования в области синтеза гербицидов

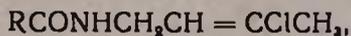
Сообщение V.  $\gamma$ -Хлоркротиловые амиды арокси- и галоидуксусных кислот

Известно, что галоидарилоксиуксусные кислоты при внесении в почву действуют на сорную растительность намного слабее, чем при обработке наземной части растений [1]. Главной причиной слабой гербицидной активности этих соединений является их малая устойчивость в почве [2]. Между тем значительно более устойчивы и эффективны в почве амиды и некоторые анилиды указанных кислот [3].

Наряду с этим известен ряд гербицидов, которые проявляют выраженную активность только в почвенных условиях и также содержат амидную функцию. К таким препаратам можно отнести производные мочевины и карбаминовой кислоты: изопропилфенилкарбамат, изопропил-3-хлорфенилкарбамат, дихлоральмочевина и другие [4].

Таким образом, на основании приведенных данных можно предполагать, что наличие амидной группы в молекулах ряда соединений, по-видимому, способствует их активности и устойчивости в почве.

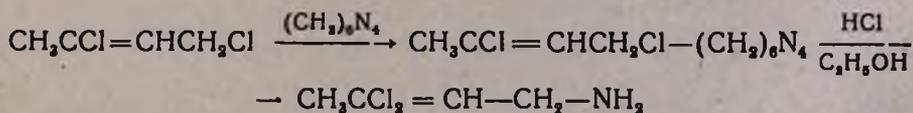
Эти соображения побудили нас синтезировать  $\gamma$ -хлоркротиловые амиды ароксиуксусных и галоидуксусных кислот со следующей общей формулой:



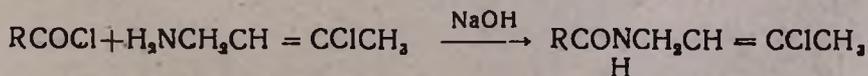
где  $\text{R} = \text{ArOCH}_2, \text{CClH}_2, \text{CCl}_2$

Исходя из вышесказанного можно было ожидать, что полученные амиды проявят в почве более высокую гербицидную активность, чем соответствующие ранее синтезированные  $\gamma$ -хлоркротиловые эфиры арокси- и галоидуксусных кислот [5].

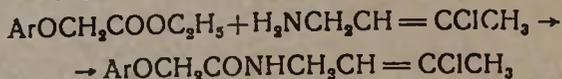
Необходимый для синтеза приведенных амидов  $\gamma$ -хлоркротиловый амин получен из 1,3-дихлорбутена-2 по методу, основанному на приращении гексаметилентетрамина [5]:



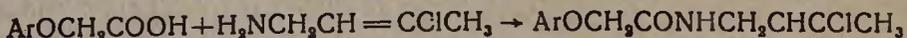
Конденсацией полученного амина с ароксиацетил- и галоидацетилхлоридами в присутствии щелочи синтезированы  $\gamma$ -хлоркротиловые амиды:



Опыты показали, что с целью ароксиацетилирования  $\gamma$ -хлоркродитилового амина вместо хлорангидридов успешно могут быть применены этиловые эфиры кислот



Оказалось, что аналогичным образом реагируют и свободные кислоты. В этом случае высоких выходов амидов можно добиться даже при применении незначительного избытка амина (на 1 моль кислоты—1,1 моля амина):



Легкость, с которой ароксиуксусные кислоты образуют амиды и, как ранее было показано, также эфиры, получаемые этерификацией этих кислот спиртами без применения катализаторов [6], по-видимому, следует приписать их значительной кислотной силе, благодаря чему эти кислоты с амином легко образуют соли, которые при нагревании разлагаются на амиды. Более слабые кислоты, например уксусная и в особенности бензойная, в одинаковых условиях образуют амиды с низкими выходами, а  $\gamma$ -хлоркродитиламинная соль 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты при нагревании выше точки плавления превращается в ожидаемый амид.

Выходы амидов, полученных по отдельным способам, а также их т. пл. и данные анализов приведены в таблице.

Предварительное испытание гербицидных свойств синтезированных амидов, проведенное сотрудником Института общего земледелия МСХ АрмССР Г. А. Дарбиняном, показывает, что замена эфирного кислорода  $\gamma$ -хлоркродитиловых эфиров арокси- и галоидуксусных кислот амидной группой отрицательно влияет на активность этого ряда соединений.

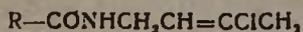
Так,  $\gamma$ -хлоркродитиловые амиды 2,4-дихлорфенокси- и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусных кислот по своей активности заметно уступают соответствующим эфирам. В то время как  $\gamma$ -хлоркродитиловый эфир трихлоруксусной кислоты является активным гербицидом, подавляющим рост однодольных сорняков, соответствующий амид совершенно лишен этих свойств.

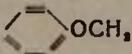
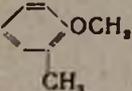
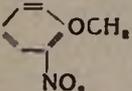
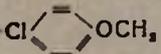
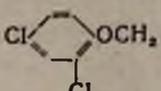
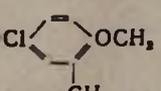
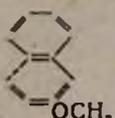
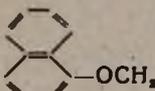
### Экспериментальная часть

#### Получение $\gamma$ -хлоркродитиловых амидов арокси- и галоидуксусных кислот

1. *Из хлорангидрида кислоты.* К раствору 0,1 моля хлорангидрида в 40 мл бензола при перемешивании и охлаждении холодной водой по каплям прибавляют 0,1 моля  $\gamma$ -хлоркродитилового амина с т. кип. 128—131°, затем 0,11 моля 20%-ного раствора едкого натра, после чего смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1,5 часа.

Таблица



R	Выходы в %, по методу			Т. пл. в °С	Анализ Cl в %	
	1	2	3		найдено	вычислено
	53,8	95,3	91,1	62	14,83	14,88
	—	50	79	60	14,14	14,05
	—	—	70	57	12,50	12,41
	—	—	72,8	102	26,06	25,99
	61	—	79,1	123	34,63	34,63
	—	59	94,6	105	24,35	24,73
	—	—	94,3	102	12,15	12,26
	—	—	92,3	110	12,32	12,26
	60,7	—	11,6	50	15,88	16,93
CH <sub>3</sub>	—	—	27,6	Т. кип. 135°/6 мм	23,85	24,07
CH <sub>2</sub> Cl	68,8	—	—		38	39,34
CCl <sub>3</sub>	43	—	—	58	56,66	56,57

По окончании реакции отделяют бензольный слой от водного, последний экстрагируют два раза по 20 мл бензола и соединенные бензольные экстракты промывают сначала 5%-ным раствором соляной кислоты, затем 5%-ным раствором кислого углекислого натрия, опять водой и высушивают над прокаленным сернокислым натрием.

После удаления бензола в слабом вакууме закристаллизовавшийся остаток перекристаллизовывают из 70%-ного спирта.

$\gamma$ -Хлоркротиловые амиды уксусной и монохлоруксусной кислот перегнаны в вакууме; т. кип.  $\gamma$ -хлоркротилового амида уксусной кислоты— $135^{\circ}/6$  мм, а монохлоруксусной  $134$ — $135^{\circ}/3$  мм, т. пл.  $38^{\circ}$ .

2. Из этилового эфира кислоты. Смесь 0,1 моля эфира кислоты и 0,15 моля  $\gamma$ -хлоркротилового амина нагревают на сплаве Вуда при  $135$ — $140^{\circ}$  в течение 2-х часов. Затем охлаждают, промывают 5%-ным раствором едкого натра, водой; твердый продукт реакции отфильтровывают. Полученный сырой амид перекристаллизовывают из 70%-ного спирта.

3. Из свободной кислоты. Смесь 0,1 моля кислоты и 0,11 моля  $\gamma$ -хлоркротилового амина нагревают на сплаве Вуда при  $155$ — $160^{\circ}$  в течение 2 часов. По истечении этого времени смесь охлаждают и продукт реакции выделяют так, как указано в предыдущем способе.

### В ы в о д ы

Получено и охарактеризовано 12 неописанных в литературе  $\gamma$ -хлоркротиловых амидов арокси- и галоидуксусных кислот. Разработаны способы их получения, из коих наиболее удачен метод, основанный на непосредственном взаимодействии кислот с  $\gamma$ -хлоркротиловым амином.

Результаты предварительного испытания гербицидной активности полученных амидов показывают, что замена эфирного кислорода  $\gamma$ -хлоркротиловых эфиров арокси- и галоидуксусных кислот амидной группой снижает гербицидную активность препаратов в почве.

Армянский сельскохозяйственный институт  
Кафедра общей химии

Поступило 2 III 1960

Վ. Վ. Դովլատյան և Թ. Օ. Չափրյան

## ՀԵՏԱԶՆՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում V. Արօքսի- և հալոգենաբացասաբույսերի  $\gamma$ -քլորկրոտիլային ամիդներ

Ա մ փ ո փ ու լ

Հայտնի է, որ հալոգենարիլօքսիքացախաթթուները հող ներմուծելիս մոլախոտալին բուսականության վրա ավելի թույլ են ներգործում, քան վերերկրյա բուսածածկը մշակելիս: Մինչդեռ հողում ավելի կալուն և էֆեկտիվ են ալք թթուների ամիդները և մի քանի անիլիդները:

Հայտնի են նաև ամիդային խումբ պարունակող այլ հերբիցիդներ, որոնք ցուցաբերում են որոշակի արտահայտված հերբիցիդային հատկություններ միայն հողի մեջ:

Այս տվյալներն ասում են այն մասին, որ ամիդային խմբի առկայությունը մի շարք նյութերի մոլեկուլներում, ըստ երևույթին, նպաստում է հողում ունեցած նրանց ակտիվությանը և կալունությունը:

Նլննելով վերոհիշյալից, հետաքրքիր էր օինթեզել առաջներում մեր ստացած արօքսի- և հալոգենաքացախաթթուների  $\gamma$ -քլորկրոտիլինալին էսթերների համապատասխան ամիդները:

Այդ միացությունները, որոնք նկարագրվում են առաջին անգամ, օինթեզված են արօքսի- և հալոգենաքացախաթթուների քլորանհիդրիդների, ինչպես նաև համապատասխան էթիլէսթերների ու  $\gamma$ -քլորկրոտիլալին ամինի կոնդենսման ճանապարհով:

Փորձերը ցույց տվեցին, որ այդ ամիդները հեշտությամբ և բարձր ելքերով ստացվում են նաև արօքսիքացախաթթուների և  $\gamma$ -քլորկրոտիլալին ամինի փոխազդեցությամբ, անգամ վերջինիս աննշան ավելցուկի դեպքում:

Աղյուսակում բերված են օինթեզված ամիդների ելքերն՝ ըստ առանձին եղանակների, նրանց հալման կետերը և անալիզի տվյալները:

Ստացված միացությունների նախնական փորձարկումը ցույց է տվել, որ հակառակ մեր սպասածի, արօքսի- և հալոգենաքացախաթթուների  $\gamma$ -քլորկրոտիլալին էսթերների էսթերալին թթվածնի փոխարինումը ամիդալին խումբով փոքրացնում է նրանց ակտիվությունը հողում: Այսպես, 2, 4-դիքլորֆենօքսի- և 2-մեթիլ-4-քլորֆենօքսիքացախաթթուների  $\gamma$ -քլորկրոտիլալին ամիդներն իրենց ակտիվությամբ զգալիորեն զիջում են համապատասխան էսթերներին, իսկ տրիքլորքացախաթթվի  $\gamma$ -քլորկրոտիլալին ամիդը բոլորովին զուրկ է հերբիցիդալին հատկություններից, այն ժամանակ, երբ նրա համապատասխան էսթերը խիստ կերպով ճնշում է միաշաքիլ մոլախոտերի աճը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. К. Цитович, Агробиология 4, 129 (1951).
2. A. Newman, J. Thomas, R. Walver, Agric. Chem. 8, 11, 71 (1951).
3. R. I. Aldrich, Crops and Soils 10, 1, 9 (1957).
4. Н. Мельников, О. Басканов, Успехи химии 23, 2, 172 (1954).
5. И. Г. Вартамян, Диссертация, Ереван, 1956.
6. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 125, 201 (1959).
7. O. Wichterle, M. Hudlicky, Collection Czech. Chem. Commun, 12, 101 (1947)[C. A. 41, 4148 (1947)].

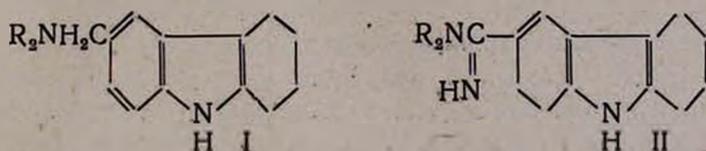


А. Г. Терзян и Г. Т. Татевосян

## Исследования в области производных индола

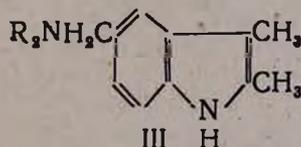
### Сообщение V. 2,3-Диметил-5-аминометилиндолы

В последние годы было установлено, что увеличение содержания серотонина в организме, вызываемое его повышенным синтезом, или, наоборот, пониженной деструкцией, приводит к появлению клинических симптомов гипертонии. Эти наблюдения побудили химиков и фармакологов к поискам антиметаболитов серотонина в ряду производных индола, родственных по строению этому гормону. Вулею и Шоу [1] удалось получить активные антиметаболиты путем перемещения амино-группы серотонина из боковой цепи в положение 5 индольного ядра. Оказалось, однако, что эти соединения, являясь замещенными *п*-фенилендиаминами, легко разрушаются в организме под влиянием некоторых энзимов. С целью получения более устойчивых соединений Вулей и Шоу [2] синтезировали в дальнейшем ряд 6-аминометил- (I) и 6-карбаминотетрагидрокарбазолов (II):



в которых амино-группа соединена с индольным ядром не непосредственно, а через метиленовую или карбаминовую группу. В ряду этих соединений были, действительно, найдены активные и длительно действующие антиметаболиты серотонина. Наличие циклической системы карбазола не имеет, по мнению авторов, существенного значения; Вулей и Шоу рассматривают синтезированные ими соединения как производные индола, замещенные в положениях 2 и 3.

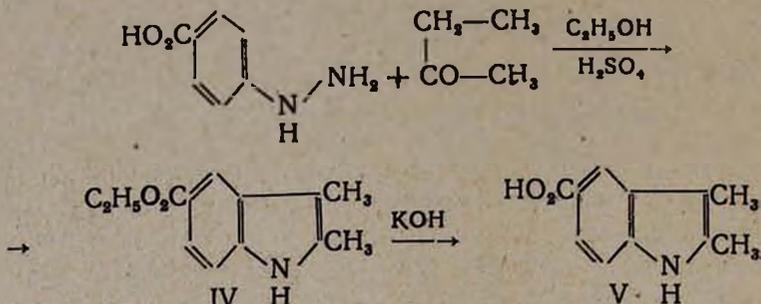
С целью подтверждения этого заключения Вулей и Шоу, кажущегося нам весьма правдоподобным, и для получения новых соединений с возможной антисеротонинной активностью осуществлен синтез 2,3-диметил-5-аминометилиндолов общей формулы (III):



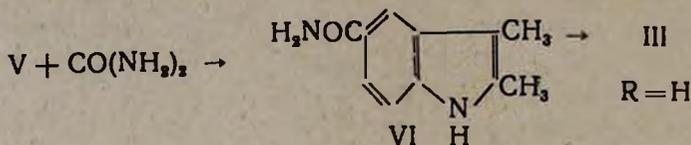
Исходным веществом в синтезе аминов (III) служила 2,3-диметилиндол-5-карбоновая кислота (V), полученная ранее Брауном и сотрудниками [3] конденсацией *п*-карбоксифенилгидразина с метил-

Известия XIII, 2-3—13

этилкетон в уксуснокислом растворе в присутствии соляной кислоты. Кислота (V) получена нами конденсацией тех же компонентов в спиртовом растворе серной кислоты с последующим омылением образующегося эфира (IV):

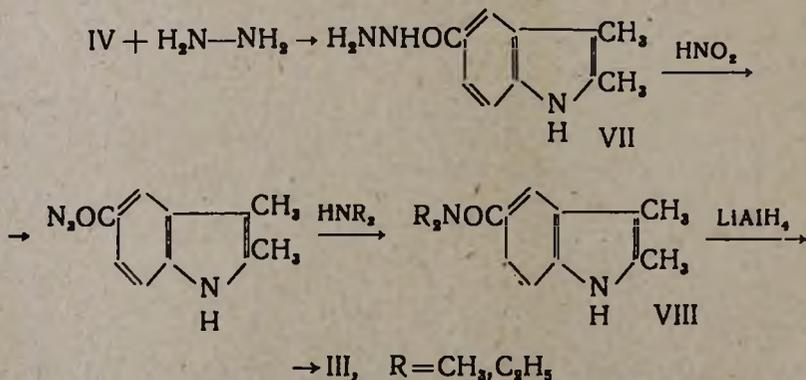


Незамещенный амид (VI) кислоты (V), полученный с выходом в 52,1% сплавлением кислоты с мочевиной, был переведен в амин восстановлением алюмогидридом лития:



Сначала предполагалось синтезировать диалкилами́ды кислоты (V) по способу Юрьева и Беяковой [4] взаимодействием соответствующего тетрациклоксилана с вторичными аминами. Однако диэтила́мид, синтезированный этим путем, был получен с выходом всего только в 31%; этот результат соответствует наблюдениям Юрьева и сотрудников [5], согласно которым ами́ды ароматических кислот получают по этому способу со значительно более низкими выходами, чем ами́ды кислот жирного ряда.

Синтез диалкилами́дов (VIII) был проведен по следующей схеме:



Гидразид (VII), полученный с высоким выходом кипячением спиртового раствора эфира (IV) с гидратом гидразина, действием азотистой кислоты был переведен в соответствующий азид, взаимодействием которого с диметил- и диэтиламинами были получены амиды (VIII) с выходами в 76,2 и 58,2% соответственно. Восстановлением амидов (VIII) алюмогидридом лития получены конечные продукты синтеза— амины (III), охарактеризованные в виде хлоргидратов, пикратов и йодметилатов.

Элементарные анализы синтезированных соединений выполнены в аналитической лаборатории нашего института Тонаканян и Аракелян.

Результаты фармакологического изучения аминов (III) будут опубликованы отдельно.

### Экспериментальная часть

*Солянокислый *n*-карбоксифенилгидразин* получен по способу, аналогичному прописи получения *o*-карбоксифенилгидразина, предложенной Стефенсон [6]. Раствор хлористого *n*-карбоксифенилдиазония приготовлен диазотированием при 0—2° 21 г *n*-аминобензойной кислоты в смеси 150 мл воды и 170 мл концентрированной соляной кислоты прибавлением 10,8 г азотистокислого натрия в 100 мл воды. Раствор соли диазония разбавлен 75 мл воды и небольшими порциями прибавлен к 1200 мл насыщенного при 5° и охлаждаемого льдом водного раствора сернистого ангидрида; при прибавлении раствора диазониевой соли и затем еще в течение получаса через реакционную смесь пропускался сильный ток сернистого ангидрида. Смесь оставлена при комнатной температуре на 12 часов, после чего к ней прибавлено 1,5 г концентрированной соляной кислоты, содержимое колбы охлаждено в холодильной смеси до 0—5° и отфильтровано. Оставшийся на фильтре хлоргидрат *n*-карбоксифенилгидразина дважды промыт небольшим количеством холодной разбавленной соляной кислоты и высушен на воздухе; получено 25,5 г (88% теоретического количества) светло-кремовых кристаллов с т. пл. 243—245° (с разложением).

*Этиловый эфир 2,3-диметилиндол-5-карбоновой кислоты (IV)*. Смесь 23,6 г (0,125 моля) хлоргидрата *n*-карбоксифенилгидразина, 14,5 г (0,2 моля) метилэтилкетона, 130 мл абсолютного спирта и 10 мл концентрированной серной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 12 часов. После охлаждения темно-окрашенный раствор с осадком образовавшейся аммониевой соли слит в 400 мл ледяной воды. Выделившееся полукристаллическое вещество трижды экстрагировано эфиром, эфирный раствор промыт разбавленным раствором соды, затем водой до нейтральной реакции и высушен над сернокислым натрием. Кристаллическое вещество, оставшееся после удаления эфира, растерто со 100 мл петролейного эфира, отфильтровано и промыто на фильтре 50 мл того же растворителя. Получено 22 г

(81,1% теоретического количества) высушенного на воздухе кристаллического вещества кремового цвета. После перекристаллизации из спирта бесцветные кристаллы эфира (IV) плавятся при 120—121°. Для этого эфира Браун и сотрудники [3] указывают т. пл. 110—113°.

Найдено %: С 71,58; Н 6,82; N 6,45  
 $C_{12}H_{13}O_2N$ . Вычислено %: С 71,88; Н 6,91; N 6,57.

*2,3-Диметилиндол-5-карбоновая кислота (V)*. Смесь 21,7 г (0,1 моля) эфира (IV) и 86 мл 10%-ного раствора едкого натра в метиловом спирте кипятилась с обратным холодильником в течение 3 часов, после чего прибавлено 100 мл воды, и метиловый спирт полностью отогнан. После охлаждения щелочной раствор промыт эфиром и прокипячен с животным углем. Охлажденный раствор отфильтрован, фильтрат подкислен уксусной кислотой; выделившееся кристаллическое вещество отфильтровано, дважды промыто на фильтре водой и высушено на воздухе. После перекристаллизации из 50%-ного метилового спирта получено 16,8 г (88,8% теоретического количества) светло-кремовых кристаллов с т. пл. 238—240°.

Найдено %: С 69,66; Н 6,01; N 7,31  
 $C_{11}H_{11}O_2N$ . Вычислено %: С 69,83; Н 5,82; N 7,40.

*Амид 2,3-диметилиндол-5-карбоновой кислоты (VI)*. Смесь 18,9 г (0,1 моля) кислоты (V) и 18 г (0,3 моля) мочевины нагревалась с воздушным холодильником на масляной бане при 180—190° в течение 3—3,5 часов; жидкий сплав время от времени помешивался. После охлаждения продукт реакции растерт в ступке последовательно с разбавленной соляной кислотой, водой и 10%-ной щелочью, после чего отфильтрован и тщательно промыт водой; при подкислении щелочного фильтрата выделилось незначительное количество непрореагировавшей кислоты (V).

Из высушенного остатка амид извлечен путем многократного кипячения с бензолом, который отфильтровывался в горячем состоянии. Оставшийся после удаления бензола сырой продукт очищен перекристаллизацией из 50%-ного спирта (кипячение с углем). Получено 9,7 г (52,1% теоретического количества) бесцветных игл, плавящихся при 170—172°, растворимых в спирте и ацетоне и нерастворимых в эфире и петролейном эфире.

Найдено %: С 70,46; Н 6,57; N 15,05  
 $C_{11}H_{12}ON_2$ . Вычислено %: С 70,21; Н 6,38; N 14,89.

*2,3-Диметил-5-аминометилиндол (III, R=H)*. К раствору 5 г (0,13 моля) алюмогидрида лития в 300 мл эфира при перемешивании небольшими порциями прибавлено 12 г (0,064 моля) растертого в порошок амида (VI), после чего смесь кипятилась в течение 18 часов. Охлажденная и перемешиваемая смесь разложена постепенным прибавлением 75—80 мл воды. Содержимое колбы отфильтровано, фильтр

несколько раз промыт эфиром, эфирный фильтрат обработан разбавленной соляной кислотой и промыт небольшим количеством воды, присоединенной к кислому раствору. Раствор хлоргидрата амина подделочен едким натром, выделившийся амин растворен в эфире. Эфирный раствор высушен над едким кали и сконцентрирован до малого объема. Выделившийся кристаллический амин отфильтрован и промыт небольшим количеством эфира. Получено 8,1 г (80,1% теоретического количества) бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 156—158,5°.

Найдено %: С 76,01; Н 8,31; N 16,32

$C_{11}H_{14}N_2$ . Вычислено %: С 75,86; Н 8,04; N 16,09.

*Хлоргидрат*, осажденный из эфирного раствора,—бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 156—158°.

Найдено %: Cl 16,74

$C_{11}H_{14}N_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: Cl 16,86.

*Пикрат* рубиново-красного цвета (из спирта), т. пл. 180°.

Найдено %: N 16,98

$C_{11}H_{14}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Вычислено %: N 17,37.

*Гидразид 2,3-диметиллиндол-5-карбоновой кислоты (VII)*. Раствор 10,85 г (0,05 моля) эфира (IV) и 70 г 85%-ного гидрата гидразина в 90 мл безводного спирта кипятился с обратным холодильником в течение 18—20 часов. После охлаждения образовавшийся осадок гидразида отфильтрован, фильтрат сконцентрирован в вакууме до малого объема (30—40 мл). При охлаждении концентрата выделилась вторая порция гидразида. Обе порции промыты эфиром, вновь растворены в спирте, из отфильтрованного раствора гидразид осажден водой, отсосан и высушен на воздухе. Получено 9,8 г (96,5% теоретического количества) бесцветных листочков с т. пл. 229—232° (Браун и сотрудники [3] указывают т. пл. 231—234°). Вещество хорошо растворимо в спирте, ацетоне и горячей воде, мало растворимо в эфире и нерастворимо в холодной воде.

Найдено %: С 65,03; Н 6,48; N 20,43

$C_{11}H_{13}ON_3$ . Вычислено %: С 65,02; Н 6,40; N 20,65.

*Хлоргидрат*, осажденный из эфирного раствора,—бесцветные кристаллы с т. пл. 265—267°.

Найдено %: Cl 14,42

$C_{11}H_{13}ON_3 \cdot HCl$ . Вычислено %: Cl 14,82.

*Диметиламид 2,3-диметиллиндол-5-карбоновой кислоты (VIII, R=CH<sub>3</sub>)*. К перемешиваемому и охлаждаемому раствору 10,15 г (0,05 моля) гидразида (VII) в 150 мл ледяной уксусной кислоты постепенно прибавлен раствор 4 г азотистокислого натрия в 50 мл воды с такой скоростью, что температура реакционной смеси поддерживалась при 15°. Перемешивание продолжалось еще 20 минут, после чего

смесь обработана 500 мл эфира и 200 мл воды, эфирный слой отделен от водного и последний дважды промыт эфиром, присоединенным к основному эфирному раствору. Эфирный слой промыт водой, затем несколько раз небольшими количествами раствора двууглекислого натрия до щелочной реакции промывных вод, снова водой и быстро (в течение получаса) высушен над безводным углекислым натрем. Через отфильтрованный раствор в течение 6 часов пропускался ток сухого диметиламина, после чего смесь оставлена на ночь. Кристаллическое вещество, оставшееся после удаления эфира, промыто раствором двууглекислого натрия, затем водой и высушено на воздухе. После перекристаллизации из бензола получено 8 г (76,2 % теоретического количества) амида (VIII,  $R=CH_3$ ) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 112—114°.

Найдено %: С 72,37; Н 7,57; N 12,87

$C_{13}H_{16}ON_2$ . Вычислено %: С 72,22; Н 7,41; N 12,96.

*Диэтиламид 2,3-диметиллиндол-5-карбоновой кислоты (VIII,  $R=C_2H_5$ ).* а) К высушенному и отфильтрованному раствору азиды, приготовленному, как описано выше, из 10,15 г (0,05 моля) гидразида (VII), прибавлено 30 мл диэтиламина. Большая часть эфира (около 7/8 общего объема раствора) удалена в вакууме водоструйного насоса, к остатку прибавлено еще 10 мл диэтиламина. После кипячения смеси с обратным холодильником в течение 1 часа эфир и избыток диэтиламина отогнаны, а твердый остаток промыт раствором двууглекислого натрия и водой. Получено 7,1 г (58,2% теоретического количества) перекристаллизованных из бензола светло-желтых кристаллов с т. пл. 129—130°.

Найдено %: С 73,85; Н 8,26; N 11,50

$C_{15}H_{20}ON_2$ . Вычислено %: С 73,77; Н 8,19; N 11,47.

б) Смесь 9,5 г (0,05 моля) кислоты (V), 200 мл диоксана и 4,9 г (3,5 мл, 0,04 моля) четыреххлористого кремния при перемешивании нагревалась с обратным холодильником при 60—70° в течение 1 часа, а затем кипятилась еще 18 часов до заметного ослабления выделения хлористого водорода. К смеси, охлаждаемой в ледяной бане, при продолжающемся перемешивании по каплям прибавлено 40 г диэтиламина, после чего содержимое колбы нагревалось 1 час при 40—60° и 18—20 часов на кипящей водяной бане. Диоксан отогнан в вакууме водоструйного насоса, а кристаллический остаток промыт водой, 10%-ным раствором щелочи и снова водой. При подкислении промывного щелочного раствора выделилось 2,7 г исходной кислоты. После перекристаллизации высушенного на воздухе остатка из бензола (кипячение с углем) получено 3,8 г (31,1% теоретического количества) желтоватых кристаллов с т. пл. 129—130°. Смешанная проба с амидом (VIII,  $R=C_2H_5$ ), полученным через азид, плавилась без депрессии.

*2,3-Диметил-5-диметиламинометиллиндол (III,  $R=CH_3$ ).* К раствору 2 г ( $\approx 0,05$  моля) алюмогидрида лития в 200 мл эфира при пе-

ремешивании небольшими порциями прибавлено 10 г (0,046 моля) хорошо измельченного амида (VIII,  $R=CH_3$ ). Перемешиваемая смесь кипятилась 20 часов, после чего была охлаждена, разложена постепенным прибавлением 40 мл воды и оставлена на ночь. Содержимое колбы отфильтровано, осадок на фильтре несколько раз промыт эфиром, присоединенным к фильтрату. Продукт восстановления извлечен из фильтрата разбавленной соляной кислотой, кислый раствор подщелочен едким натром, выделившийся амин растворен в эфире. После отгонки эфира от высушенного над едким кали раствора оставшееся вещество перекристаллизовано из петролейного эфира. Получено 7,8 г (83,4% теоретического количества) амина (III,  $R=CH_3$ ), плавящегося при 96—98°.

Найдено %: С 77,49; Н 9,09; N 13,60

$C_{13}H_{18}N_2$ . Вычислено %: С 77,23; Н 8,91; N 13,86.

*Хлоргидрат*, осажденный из эфира,—бесцветные кристаллы с т. пл. 212—214° (с разложением).

Найдено %: Cl 15,13

$C_{13}H_{18}N_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: Cl 14,94.

*Пикрат* оранжевого цвета (из спирта), т. пл. 195—196°.

Найдено %: N 15,74

$C_{13}H_{18}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Вычислено %: N 16,24.

*Йодметилат* (из эфира)—бесцветные кристаллы с т. пл. 206—208°.

Найдено %: J 36,69

$C_{13}H_{18}N_2 \cdot CH_3J$ . Вычислено %: J 31,91.

2,3-Диметил-5-диэтиламинометилиндол (III,  $R=C_2H_5$ ) получен, как описано выше, восстановлением 7 г (0,028 моля) амида (VIII,  $R=C_2H_5$ ) раствором 1,1 г (0,028 моля) алюмогидрида лития в 100 мл эфира. После удаления растворителя из эфирного раствора продукта восстановления осталось маслообразное вещество, перегнанное в вакууме. Получено 5,6 г (84,8% теоретического количества) светло-желтого густого, в холодном состоянии нетекучего масла с т. кип. 171—172°.

Найдено %: С 78,10; Н 9,37; N 12,02

$C_{15}H_{22}N_2$ . Вычислено %: С 78,26; Н 9,56; N 12,17.

*Хлоргидрат*, осажденный из эфира,—бесцветные кристаллы с т. пл. 180—182°.

Найдено %: Cl 13,03

$C_{15}H_{22}N_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: Cl 13,13.

*Пикрат* оранжевого цвета (из спирта), т. пл. 183—185°.

Найдено %: N 14,48

$C_{15}H_{22}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Вычислено %: N 15,25.

*Йодметилат* (из эфира)—гигроскопическое бесцветное вещество.

## В ы в о д

С целью получения новых антиметаболитов серотонина синтезировано три амина индольного ряда общей формулы (III).

В качестве промежуточных веществ получены гидразид и соответствующие амины 2,3-диметилиндол-5-карбоновой кислоты.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 5 IV 1960

Ս. Գ. Թեռյան և Գ. Տ. Թադևոսյան

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԻՆԴՈՒԼԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում V. 2,3-Դիմեթիլ-5-ամինամեթիլինդոլիներ

Ա մ փ ո փ ս լ մ

Սերոտոնինի անտիմետաբոլիտներ ստանալու նպատակով սինթեզվել են ինդոլի շարքի նոր ամիններ:

Նկարագրվող սինթեզներում ելանյութ է հանդիսացել 2,3-դիմեթիլ-ինդոլ-5-կարբոնաթթուն (V), որն ստացվել է ծծմբական թթվի սղիրտալին լուծույթում մեթիլէթիլկետոնի հետ կարբոքսիֆենիլհիդրազինի կոնդենսումով: Միզանյութի հետ ալդ թթվի հալեցումով ստացվել է համապատասխան ամիդը, որը լիթիումի ալյումոհիդրիդով վերականգնելով բարձր ելքով սինթեզվել է 2,3-դիմեթիլ-5-ամինամեթիլինդոլը:

Յուրևի և Բելլակովալի եղանակով (V) թթվի դիալկիլամիդներ ստանալու մեր փորձերն անհաջող անցան՝ զույցող տեղակալված ամիդների ելքերը շատ ցածր էին: Այս արդյունքը համապատասխանում է գրական որոշ տվյալներին, որոնց համաձայն նշված եղանակի կիրառումը արոմատիկ թթուների շարքում տալիս է անբավարար արդյունքներ: 2,3-Դիմեթիլինդոլ-5-կարբոնաթթվի դիալկիլամիդները բավարար ելքերով ստացվել են դիմեթիլ- և դիէթիլամինների հետ ալդ թթվի ազիդի փոխազդեցությամբ: Տեղակալված ամիդների վերականգնումը համապատասխան ամինների՝ նուլնպես կատարվել է լիթիումի ալյումահիդրիդի միջոցով:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. W. Wooley, E. Shaw, J. Am. Chem. Soc. **74**, 2948 (1952); J. Biol. Chem. **203**, 69 (1953).
2. D. W. Wooley, E. Shaw, J. Am. Chem. Soc. **79**, 3561 (1957).
3. U. M. Brown, P. H. Carter, M. Tomlinson, J. Chem. Soc. **1958**, 1843.
4. Ю. К. Юрьев, Э. В. Белякова, ЖОХ **28**, 3 (1958).
5. Ю. К. Юрьев, Э. В. Белякова, П. В. Космечкий, А. И. Прокофьев, ЖОХ **29**, 2594 (1959).
6. Э. Стефенсон, „Синтезы органических препаратов“, 4. ИЛ, Москва, 1953, 262.

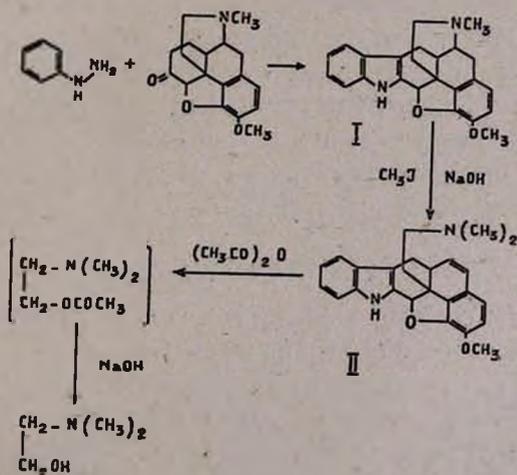
С. П. Экмекджян и Г. Т. Татевосян

## Производные морфина

Сообщение II. 3-Метокси-4,5-эпокси-6,7-(2',3'-индоло)-N-метилморфинан

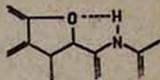
Настоящая работа является частью исследований по синтезу новых полициклических соединений, представляющих собой циклическое ядро морфина, конденсированное с другими гетероциклическими ядрами [1]. В этом сообщении описывается 3-метокси-4,5-эпокси-6,7-(2',3'-индоло)-N-метилморфинан (I), в молекуле которого циклический скелет морфина, сохранивший все функции дигидрокодеина, за исключением гидроксильной группы в положении 6, сочетается с индольным ядром, входящим в состав многих важных алкалоидов. В отличие от алкалоидов индольного ряда, соединение (I) не является производным триптамина; оно содержит остаток  $\gamma$ -(индолил-3)пропиламина, производные которого являются объектами проводящихся в настоящее время систематических исследований [2].

Соединение (I) было получено из описанного Штейном [3] фенилгидразона дигидрокодеинона по реакции Фишера, проведенной в кипящем спиртовом растворе соляной кислоты. Последующие опыты показали, что это соединение легко получается и непосредственно из фенилгидразина и дигидрокодеинона; при кипячении эквимолекулярной смеси этих компонентов со спиртовым раствором соляной или серной кислоты с хорошим выходом образуется соответствующая соль основания (I). Вследствие малой растворимости этих солей в холодной воде выделение свободного основания требует продолжительного растирания соли с раствором едкого натра или же нагревания этой смеси на водяной бане:



Строение продукта конденсации дигидрокодеина с фенилгидразином, по составу соответствовавшего формуле (I), было подтверждено его инфракрасным спектром, снятым и изученным Хажакяном.

В спектре основания (I), растворенного в четыреххлористом углероде, частота полосы поглощения, соответствующей иминной группе индольного ядра ( $3390 \text{ см}^{-1}$ ), несколько ниже величины, указываемой в литературе [4] ( $3430\text{--}3450 \text{ см}^{-1}$ ). Это обстоятельство объясняется, по-видимому, тем что в основании (I), несмотря на его растворенное состояние, в некоторой степени сохранилась внутримолекулярная водородная связь



Это предположение подтверждает спектр того же основания, снятый в пасте с вазелиновым маслом; в этом случае частота полосы поглощения ( $3265 \text{ см}^{-1}$ ) хорошо совпадала с величиной ( $3250 \text{ см}^{-1}$ ), указываемой в литературе [5] для имино-группы, связанной водородной связью.

Представлялось интересным исследовать гофмановское расщепление основания (I), которое в случае простых производных морфина приводит к образованию изомерных метилморфиметиннов. И в этом случае, вследствие малой растворимости йодметилата основания (I) в воде, расщепление требовало продолжительного кипячения смеси соли с раствором едкого натра. Образовавшемуся продукту, соответствовавшему по составу формуле (II), по аналогии должно быть приписано строение, выражаемое этой формулой. Для подтверждения этой структуры основание (II) было подвергнуто дальнейшей деградации нагреванием с укусным ангидридом в запаянной трубке. Ожидаемого нейтрального продукта расщепления—неизвестного индоло-метилморфола выделить не удалось, но основной продукт расщепления—ацетат диметиламиноэтанола—был выделен и после щелочного гидролиза идентифицирован в виде хлораурата этого аминок спирта. Образование последнего подтвердило строение метинового основания (II).

Элементарные анализы выполнены в аналитической лаборатории нашего института Тонакян и Аракелян.

Результаты фармакологического изучения оснований (I) и (II) будут опубликованы отдельно.

### Экспериментальная часть

Исходный дигидрокодеин получен каталитическим диспропорционированием кодеина над палладиевой чернью [6].

*3-Метокси-4,5-эпокси-6,7-(2',3'-индоло)-N-метилморфинан (I).*

а) Смесь 8,3 г фенилгидразона дигидрокодеина, 100 мл 95%-ного спирта и 7 мл соляной кислоты ( $d=1,18$ ) кипятилась на водяной

бане с обратным холодильником. Вскоре после начала кипячения выпал объемистый осадок хлоргидрата продукта конденсации. Кипячение продолжалось 3 часа, после чего смесь охлаждена, осадок отфильтрован и дважды промыт на фильтре небольшим количеством спирта. Для удаления неорганической соли вещество растерто с водой, отфильтровано, промыто водой, затем спиртом и высушено в эксикаторе над хлористым кальцием. Получено 7 г (80,2% теоретического количества) бесцветного кристаллического порошка с т. пл. 294—295° (с разложением).

Найдено %: Cl 8,67

$C_{24}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: Cl 8,69.

б) Смесь 9 г дигидрокодеинона, 5 г фенилгидразина, 120 мл спирта и 5 мл концентрированной серной кислоты кипятилась с обратным холодильником 3 часа, после чего осадок отфильтрован, дважды промыт на фильтре спиртом, растерт с водой, снова отфильтрован, промыт водой, затем спиртом и высушен в эксикаторе. Получено 13,45 г (95,1% теоретического количества) бесцветной серно-кислой соли, разлагающейся при 322—323°.

Найдено %: S 4,89

$3C_{24}H_{24}O_2N_2 \cdot 2H_2SO_4$ . Вычислено %: S 4,87.

Для получения свободного основания 13 г сернокислой соли смешаны с 200 мл 10%-ного раствора едкого натра. Смесь, время от времени помешиваемая, нагревалась на водяной бане 2,5—3 часа. После охлаждения вещество отфильтровано и несколько раз промыто на фильтре водой до прекращения щелочной реакции промывных вод. После перекристаллизации из спирта получено 9,1 г (88,5% теоретического количества) бесцветных тонких игл основания (I), плавящихся при 125—126°.

Найдено %: C 77,47; H 6,65; N 7,29

$C_{24}H_{24}O_2N_2$ . Вычислено %: C 77,35; H 6,44; N 7,52.

Аналогичным образом основание может быть выделено и из хлоргидрата.

Пикрат желтого цвета (из спирта) плавится при 209° (с разложением).

Найдено %: N 11,50

$C_{24}H_{24}O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Вычислено %: N 11,64.

Бесцветный йодметилат (из спирта) плавится при 287—288° (с разложением).

Найдено %: J 25,07

$C_{24}H_{24}O_2N_2 \cdot CH_3J$ . Вычислено %: J 24,71.

Гофмановское расщепление основания (I). Смесь 6,8 г йодметилата основания (I), 20 мл 50%-ного раствора едкого натра и 50 мл

воды кипяtilась с обратным холодильником 6 часов. После охлаждения спекшаяся масса продукта расщепления растерта стеклянной палочкой, отфильтрована от щелочного раствора, промыта водой до нейтральной реакции промывных вод и высушена на воздухе. Высушенный сырой продукт обработан эфиром, эфирный раствор отфильтрован от нерастворившихся примесей, фильтрат выпарен до малого объема. При растирании стеклянной палочкой оставшегося эфирного раствора и выделившегося из него масла последнее закристаллизовалось. Кристаллическое вещество отфильтровано и промыто небольшим количеством эфира. Получено 2,4 г бесцветного метинового основания (II), плавящегося при 163°.

Найдено %: С 77,52; Н 7,02; N 7,16  
 $C_{25}H_{26}O_2N_2$ . Вычислено %: С 77,72; Н 6,74; N 7,25.

Из эфирного маточника прибавлением эфирного раствора хлористого водорода получено еще 1,3 г хлоргидрата основания (II), плавящегося с разложением при 208°.

Найдено %: Cl 8,49  
 $C_{25}H_{26}O_2N_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: Cl 8,40.

Общий выход основания (II) составляет 3,5 г или 68,8% теоретического количества.

Метилсульфометилат, полученный действием диметилсульфата на эфирный раствор основания (II), плавится при 116—118°.

Найдено %: S 6,53  
 $C_{25}H_{26}O_2N_2 \cdot (CH_3)_2SO_4$ . Вычислено %: S 6,25.

*Дегградация метинового основания (II)*. Смесь 2,4 г хлоргидрата основания (II) и 6 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида нагревалась в запаянной трубке, погруженной в масляную баню, при 180° в течение 18—20 часов. После вскрытия трубки содержимое ее растерто с 25 мл воды, и смесь отфильтрована. На фильтре осталась пропитанная вязким маслом обуглившаяся черная масса, из которой не удалось выделить индивидуального вещества. К фильтрату красноватого цвета прибавлено 60 мл 10%-ного раствора едкого натра, от щелочного раствора медленно отогнано 50 мл жидкости в приемник, содержащий 50 мл 2 н. соляной кислоты. Солянокислый раствор упарен на водяной бане до очень малого объема, сиропообразный остаток высушен в эксикаторе над едким кали. Небольшое количество оставшихся бесцветных игольчатых кристаллов растворено в нескольких миллилитрах воды, раствор отфильтрован и смешан с раствором хлорного золота. Выпавшие желтые игольчатые кристаллы отфильтрованы, промыты небольшим количеством воды и высушены в эксикаторе; т. пл. 201—202° (с разложением). По литературным данным [7], хлораурат β-диметиламиноэтанола плавится с разложением при 202°.

## Выводы

Конденсацией дигидрокодеинона с фенилгидразином синтезировано новое производное морфина, содержащее циклическую систему 4,5-эпокси-6,7-(2',3'-индоло)морфинана.

Исследован продукт гофмановского расщепления этого основания.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 5 IV 1960

Ս. Պ. Էֆմեֆջյան և Գ. Յ. Թադևոսյան

## ՄՈՐՖԻՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

Հաղորդում II. 3-Մերորսի-4,5-էպօքսի-6,7-(2',3'-ինդոլա)-N-մեթիլմորֆինան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա հաղորդման մեջ նկարագրվում է մորֆինի մի նոր ածանցյալ՝ 3-մեթիլմորսի-4,5-էպօքսի-6,7-(2',3'-ինդոլա)-N-մեթիլմորֆինանը (I), որի մոլեկուլում մորֆինի ցիկլիկ կմախքը կոնդենսված է ինդոլի հետերոցիկլիկ կորիզի հետ: Այդ միացութունն ստացվել է Ֆիշերի ռեակցիայի պայմաններում ֆենիլհիդրազինի հետ դիհիդրոկոդեինոնի կոնդենսումով: Ուսումնասիրվել է (I) միացության լողմեթիլատի հիմնային ճեղքման պրոդուկտ՝ մեթիլային հիմքը (II): Վերջինիս կառուցվածքը հաստատվել է β-դիմեթիլամինաէթանոլի ստացումով, այդ հիմքի ացետանիդրիդային դեստրոպցիայի և հետագա սառչնացման միջոցով:

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, С. П. Экмекджян, Изв. АН АрмССР, ХН 12 215 (1959).
2. А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, Ж. Г. Акоюн, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 139 (1959); А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян, там же 13, 193 (1960).
3. A. Stein, Die Pharmazie 10, 180 (1955).
4. B. Witkop, J. Am. Chem. Soc. 72, 614 (1950).
5. A. E. Kellie, D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, J. Chem. Soc. 1956, 3809.
6. Германские патенты 607,931 (1935) [С. А. 29, 4030 (1935)]; 617, 238 (1935) [С. А. 30, 3445 (1936)].
7. E. Leete, J. Am. Chem. Soc. 81, 3948 (1959).

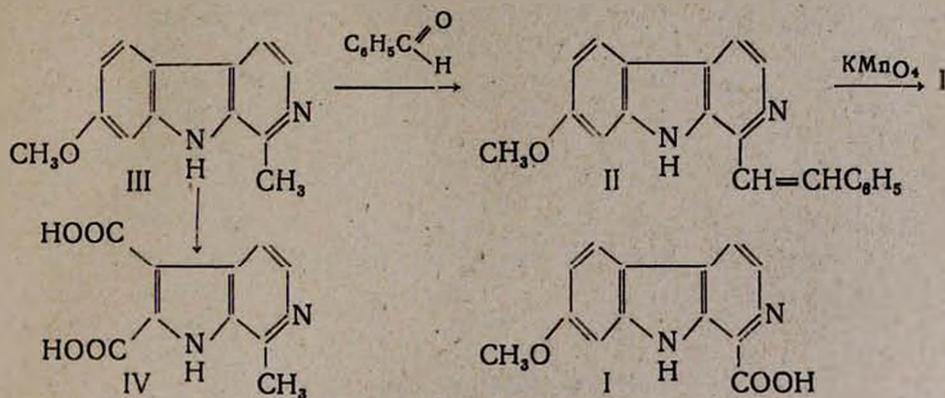


А. Л. Мнджоян и С. Г. Агбальян

## Синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина

Сообщение I. Окисление гармина селенистым ангидридом

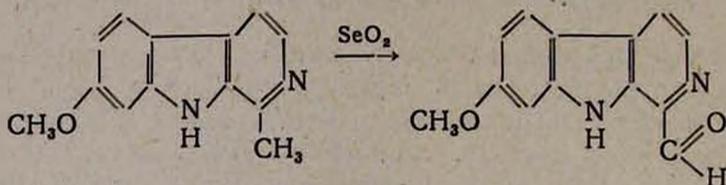
Синтезы производных норгарминовой кислоты и норгарминового альдегида могут представить определенный интерес в аспекте получения препаратов гипотензивного, седативного и, возможно, туберкулоостатического действия. Норгарминкарбоновая кислота (I) была получена впервые Перкинсом и Робинзоном при окислении бензилиденгармина (II) перманганатом калия [1]. Непосредственное окисление гармина (III) приводит к расщеплению его молекулы: например, при окислении гармина хромовой кислотой образуется гарминовая (IV) кислота [2]. Альдегид норгарминкарбоновой кислоты неизвестен.



С целью получения альдегида и, возможно, норгарминкарбоновой кислоты нами была изучена реакция окисления гармина селенистым ангидридом.

Известно, что окисление азотсодержащих гетероциклических соединений, имеющих алкильные группы в  $\alpha$ -положении к атому азота, с помощью селенистого ангидрида является хорошим методом получения альдегидов. Так, Родионов с сотрудниками получили из изомерных метилхинолинов и метилизохинолинов соответствующие хинолинальдегиды [3]. Однако с помощью селенистого ангидрида можно окислить метилпиридины и до соответствующих кислот [4]. Поскольку мы не располагали литературными данными относительно окисления алкильных групп в таких системах, как пиридинол, трудно было заранее предрешить, в каком направлении будет протекать реакция — в сторону образования кислоты или альдегида. Однако на основании литературных данных [5], мы предполагали, что селенистый

ангидрид достаточно мягкий окислитель и, по всей вероятности, не вызовет расщепления гармина. Попытки получения норгарминкарбонной кислоты окислением  $\alpha$ -метильной группы гармина не увенчались успехом: в сравнительно мягких условиях, в диоксане, гармин не окислился; при сплавлении же гармина с селенистым ангидридом произошло осмоление. Лишь при применении растворителя с довольно высокой точкой кипения (нитробензола) удалось окислить гармин до альдегида норгарминкарбонной кислоты:



Полученный альдегид был охарактеризован в виде фенилгидразона и семикарбазона. Получены пикрат и хлоргидрат альдегида норгарминкарбонной кислоты. Наличие альдегидной группы подтверждено также данными инфракрасной спектроскопии: присутствием характерной для альдегидной группы полосы поглощения с частотой  $1680 \text{ см}^{-1}$ .

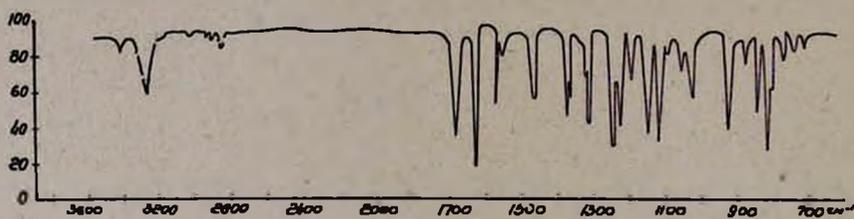


Рис. 1.

### Экспериментальная часть

**Альдегид норгарминкарбонной кислоты.** В однолитровую колбу, снабженную механической мешалкой, холодильником, капельной воронкой и термометром, погруженным в жидкость, помещают 6,66 г (0,06 моля) селенистого ангидрида в 200 мл нитробензола. Через капельную воронку прибавляют при  $180^\circ$  и энергичном перемешивании раствор 6,36 г (0,03 моля) гармина в 450 мл горячего нитробензола. После окончания прикапывания, которое длится четверть часа, нагревают реакционную смесь еще 0,5 часа при  $180^\circ$ .

Убрав металлическую баню, дают охладиться реакционной смеси до  $35^\circ$ , затем экстрагируют 4 раза 10%-ным раствором соляной кислоты, порциями по 150 мл каждая. Образовавшуюся эмульсию несколько раз экстрагируют водой. Соединенные кислые вытяжки взбалтывают с эфиром для удаления следов нитробензола, а затем осаждают продукт концентрированным раствором аммиака. По охлаждении отфильтровывают выпавший альдегид желтого цвета, промывают

его холодной водой и высушивают при 80°; т. пл. сырого вещества 190°, выход 2,6 г или 35,3% теоретического количества. Для очистки продукт растворяют в холодном диоксане (гармин не растворяется в этих условиях) и отфильтровывают, к фильтрату приливают эфирный раствор хлористого водорода. Образовавшийся хлоргидрат осаждают сухим эфиром и отфильтровывают, затем для переведения в основание растворяют в воде и осаждают аммиаком. Т. пл. высушенного при 80° альдегида 193°. Выход 2,2 г или 32,4%. Альдегид норгарминкарбоновой кислоты—кремовый порошок, растворимый в диоксане, трудно—в спиртах и других органических растворителях.

Найдено %: С 69,20; Н 4,29; N 12,38

$C_{13}H_{10}O_3N_3$ . Вычислено %: С 69,02; Н 4,45; N 12,39.

*Фенилгидразон*. В колбе, снабженной обратным холодильником, кипятят 2 часа раствор 0,45 г норгарминкарбонового альдегида—в 30 мл диоксана и 0,5 г фенилгидразина. Выпадает желтый осадок фенилгидразона. Выход 0,5 г, т. пл. 301—302°.

Найдено %: С 73,15; Н 5,48; N 17,65

$C_{18}H_{16}ON_4$ . Вычислено %: С 73,00; Н 5,22; N 17,72.

*Хлоргидрат семикарбазона* получен кипячением 0,45 г альдегида, растворенного в 30 мл диоксана, с 0,25 г солянокислого семикарбазида в 1,5 мл воды. Через час оседают оранжевые кристаллы хлоргидрата семикарбазона, т. пл. 220° (с разложением).

Найдено %: Cl 11,30

$C_{14}H_{14}O_3N_5Cl$ . Вычислено %: Cl 11,11.

Основание семикарбазона плавится при 238—239° также с разложением.

*Гикрат*, полученный взаимодействием спиртового раствора пикриновой кислоты с диоксановым раствором альдегида, представляет собою желтые кристаллы, нерастворимые в диоксане, спирте, эфире и воде. Т. пл. 218—219°.

Найдено %: С 49,95; Н 3,03; N 15,31

$C_{19}H_{13}O_6N_5$ . Вычислено %: С 50,15; Н 2,88; N 15,47.

*Хлоргидрат* получен при действии эфирного раствора хлористого водорода на раствор альдегида в диоксане. Выпавший желтый осадок отфильтровывают и сушат в эксикаторе. Т. пл. 212—214° (с разложением).

Найдено %: Cl 13,30

$C_{13}H_{11}ON_2Cl$ . Вычислено %: Cl 13,52.

### В ы в о д

Окислением гармина в нитробензоле селенистым ангидридом получен неизвестный в литературе альдегид норгарминкарбоновой кислоты и охарактеризован в виде фенилгидразона и семикарбазона.

Институт тонкой органической химии

АН АрмССР

Поступило 4 II 1960

Ս. Լ. Մնջոյան և Ս. Գ. Աղբալյան

## ՍԻՆՅԵԶՆԵՐ ՀԱՐՄԻՆԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՂԱՐՄԻՆԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Հաղոդում I. Հարմրելի օքսիդացումը սելենի օքսիդով

Ա մ փ ո փ ու մ

Նորհարմինկարբոնաթթվի (1) և նորհարմինակարբոնաթթվական ալդեհիդի ածանցյալների սինթեզը կարող է որոշակի հետաքրքրություն ներկայացնել հիպոտենզիվ, սեդատիվ և, հավանական է, տուրբերկուլոստատիկ ազդեցություն ունեցող միացությունների տեսակետից:

Նորհարմինկարբոնաթթուն ստացել են Պերկինը և Ռորինզոնը՝ նորհարմինաթթվական ալդեհիդը չի նկարագրված:

Այս ալդեհիդը և, գուցե, նորհարմինկարբոնաթթուն ստանալու նպատակով մենք ուսումնասիրել ենք հարմինի օքսիդացման ուսակցիան սելենի օքսիդով:

Հարմին  $\alpha$ -մեթիլ խումբը սելենի օքսիդով նիարոբենզոլի միջավայրում օքսիդանում է մինչև ալդեհիդ, որը բնորոշված է որպես ֆենիլդրազոն, սեմիկարբազոն և օքսիմ: Ստացված են նաև քլորհիդրատը և պիրատը:

Ալդեհիդային խմբի ներկայությունը հաստատված է նաև ինֆրակարմիր սպեկտրի տվյալներով ( $\lambda = 1680$  սմ<sup>-1</sup>):

Սելենի օքսիդով հարմինի օքսիդացմամբ նորհարմինկարբոնաթթու ստանալ չի հաջողվել:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Perkin, R. Robinson, J. Chem. Soc. **101**, 1775 (1912).
2. O. Fischer, Ber. **30**, 2482 (1897).
3. В. М. Родуонов, М. Берквезейм, ЖОХ **14**, 330, 501 (1944).
4. M. Henze, Ber. **67**, 750 (1934); M. Henze, C. Henze, герм. пат. 697,759 [С. А. **35**, 6270<sup>o</sup> (1941)].
5. A. Chatterjee, S. Pakrashi, J. Indian Chem. Soc. **31**, 25 (1954).

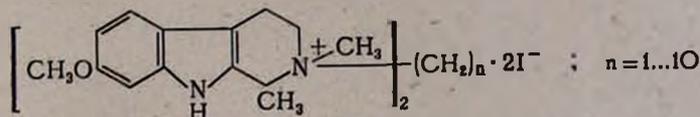
А. Л. Миджоян, А. А. Ароян и С. Г. Агбальян

## Синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина

Сообщение II. Синтез симметричных  $\alpha,\omega$ -полиметилен-бис-четвертичных аммониевых солей Р $\gamma$ -N-тетрагидрогармина

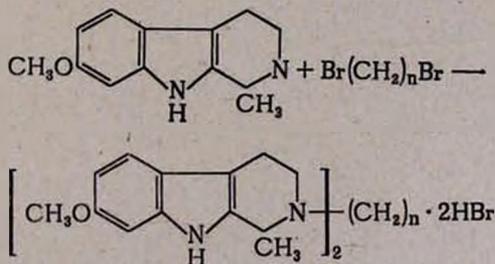
Фармакологические данные о гипотензивной, курареподобной и ганглиоблокирующей активности бис-четвертичных аммониевых солей сравнительно больших гетероциклических оснований, как  $\alpha$ - и  $\beta$ -карболины, иохимбин, тетрагидроберберин, гармин [1, 2], побудили нас осуществить синтез симметричных и несимметричных  $\alpha,\omega$ -полиметилен-бис-четвертичных аммониевых солей Р $\gamma$ -N-тетрагидрогармина.

В настоящей статье описывается синтез симметричных солей следующей общей формулы:



Выбор тетрагидрогармина в качестве гетероциклического основания обусловлен тем, что тетрагидрогармин, обладая тем же фармакологическим действием, что и гармин, менее токсичен. Основываясь на литературных данных о том, что бис-четвертичные соли  $\beta$ -карболинов, алкилированные по пиридиновому азоту, менее токсичны, сравнительно с их бис-четвертичными солями, алкилированными по индольному азоту [1], мы получили производные тетрагидрогармина, алкилированного по азоту пиперидинового ядра.

Взаимодействием тетрагидрогармина, полученного восстановлением суммы алкалоидов *Peganum Natmala* L. [3] с  $\alpha,\omega$ -полиметилендибромидами в абсолютном спирте или ацетонитриле, были получены дибромгидраты полиметилен- $\alpha,\omega$ -бис- (Р $\gamma$ -N-тетрагидрогармина):



При проведении реакции в абсолютном спирте дибромиды чаще всего осаждались в виде коричнево-красной смолистой массы, очень трудно поддающейся очистке. Гораздо удобнее проводить реакцию в

ацетонитриле. В последнем случае дибромгидраты образуются в виде розовых или красноватых кристаллов, легко отфильтровываемых от маточных растворов, содержащих непрореагировавший тетрагидрогармин. Дибромгидраты после переосаждения из сухого метанола абсолютным эфиром переведены в соответствующие основания действием гидроокиси аммония.

Основания, высушенные при  $100^{\circ}$ , обработаны спиртовым раствором хлористого водорода для получения дихлоргидратов и многократно переосаждены из метанола эфиром.

При взаимодействии оснований с избытком йодистого метила в абсолютном метаноле были получены дийодметилаты полиметилена- $\alpha,\omega$ -бис-(Ру-N-тетрагидрогармина).

Основные трудности осуществления эксперимента заключались в том, что полученные дибромгидраты и дихлоргидраты не удалось перекристаллизовать, т. к. они хорошо растворимы в диоксане, ацетоне, метаноле, этиловом спирте, совершенно нерастворимы в эфире, но не осаждаются из водно-диоксановых, водно-спиртовых и других смесей.

### Экспериментальная часть

*Дибромгидраты полиметилена- $\alpha,\omega$ -бис-(Ру-N-тетрагидрогармина)*. В 250 мл круглодонной колбе кипятили смесь 10,8 г (0,05 моля) тетрагидрогармина и 0,02 моля  $\alpha,\omega$ -полиметилендибромиды (последние были синтезированы гидробромированием диолов, полученных восстановлением диэфиров глутаровой, адипиновой, пимелиновой, корковой, азелаиновой и себаценовой кислот с помощью алюмогидрида лития) в 150 мл ацетонитрила. Через 18—20 часов кипячения отфильтровывали выпавший дибромид красновато-розового цвета в горячем виде (для удаления избытка тетрагидрогармина, растворимого в горячем ацетонитриле). Фильтр промывали 50 мл ацетонитрила. Для полной очистки дибромгидрата от следов тетрагидрогармина его кипятили с сухим ацетоном, затем по охлаждению отфильтровывали выпавший тетрагидрогармин, а ацетон удаляли, нагревая на водяной бане. Для получения чистого дибромгидрата сырой продукт переосаждали 2—3 раза из сухого метанола абсолютным эфиром, медленно прикапывая метанольный раствор дибромгидрата к эфиру, энергично перемешиваемому стеклянной палочкой. Удовлетворительные аналитические данные получены после высушивания продуктов при  $100^{\circ}$ . Выход, температуры плавления и результаты элементарного анализа указаны в таблице 1.

*Дихлоргидраты полиметилена- $\alpha,\omega$ -бис-(Ру-N-тетрагидрогармина)*. Измельченный дибромгидрат помещали в колбу с небольшим количеством воды и прибавляли избыток концентрированного аммиака. На следующий день отфильтровывали основание и высушивали его при  $80$ — $100^{\circ}$  до постоянного веса. Сухое основание переосаждали из сухого метанола эфиром.

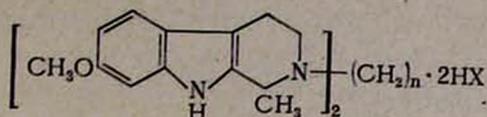


Таблица 1

X=Br				
n	Выход в %	Т. пл. в °C	Анализ в % Br	
			вычислено	найдено
1	75,6	221	26,35	26,01
2	80,3	253—255	25,78	25,16
3	71,5	254	25,19	25,60
4	68,9	280	24,65	24,58
5	71,1	220—221	24,13	23,75
6	85,6	265	23,62	23,82
7	69,7	266—267	23,14	23,06
8	84,8	220	22,86	22,40
9	81,7	260	22,24	22,40
10	90,0	225	21,54	21,42

Таблица 2

X=Cl				
n	Выход в %	Т. пл. в °C	Анализ в % Cl	
			вычислено	найдено
1	65,3	223	13,70	13,91
2	69,7	265—267	13,34	13,01
3	61,1	260	13,00	12,77
4	54,8	254—255	12,68	12,23
5	38,7	250	12,35	11,91
6	64,5	248—250	12,07	11,97
7	50,8	210—215	11,78	11,81
8	54,1	268—270	11,51	11,16
9	50,3	198—200	11,26	10,84
10	70,6	263—265	10,88	11,38

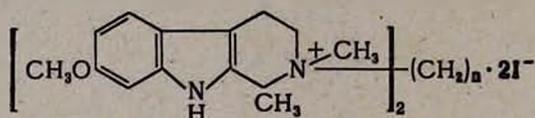
1 г основания растворяли в 3—5 мл сухого метанола и подкисляли спиртовым раствором хлористого водорода до кислой реакции на конго. Полученный раствор приливали к абсолютному эфиру (150—250 мл), энергично перемешивая последний. Хлоргидрат выпадал в виде легких объемистых хлопьев, а иногда и в виде тяжелого масла. После 2—3-кратного переосаждения из метанола эфиром или смеси метанола-хлороформа (2:1) смесью эфира-аcetона (4:1) были получены аналитически чистые дихлоргидраты. Иногда требовалось кипя-

чение в спирте с активированным углем. Дихлоргидраты нерастворимы в эфире, бензоле, хорошо растворимы в спиртах, диоксане, хуже — в воде. Выходы, температуры плавления и результаты элементарного анализа отражены в таблице 2.

*Дийодметилаты полиметилена- $\alpha,\omega$ -бис-(Ру-N-тетрагидрогармина)*. В 50 мл сухого метанола растворяли 2 г основания полиметилена- $\alpha,\omega$ -бис-(Ру-N-тетрагидрогармина), добавляли 4 мл йодистого метила и кипятили 12—18 часов.

Выпавший дийодметилат размельчали и отфильтровывали от метанола. Для очистки от следов основания хорошо растертый продукт снова кипятили с 25 мл сухого метанола, а после охлаждения отфильтровывали. Полученные дийодметилаты очень плохо растворимы в спиртах, диоксане и диметилформамиде, а также и в воде. Данные элементарного анализа, выходы и температуры плавления синтезированных бис-четвертичных солей сведены в таблицу 3.

Таблица 3



п	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ в % J	
			вычислено	найдено
1	95,1	195	34,93	35,38
2	94,8	255	34,27	34,37
3	92,6	262	33,64	34,13
4	95,0	260	33,03	32,64
5	87,4	232	32,43	32,56
6	86,2	248	31,86	32,14
7	87,8	270	31,30	30,90
8	90,4	272—274	30,78	30,71
9	86,7	274	30,26	30,32
10	91,0	267—268	29,77	30,04

### В ы в о д

Взаимодействием тетрагидрогармина с  $\alpha,\omega$ -полиметилендибромидами синтезированы дибромгидраты полиметилена- $\alpha,\omega$ -бис-(Ру-N-тетрагидрогармина). Получены также дихлоргидраты и дийодметилаты тех же оснований.

Ա. Լ. ՄԵՐՈՅԱՆ, Զ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ և Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ

## ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ ՀԱՐՄԻՆԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՀԱՐՄԻՆԻ ՀԻՎԱՆ ՎՐԱ

Հաղորդում II. Py—N-Տետրահիդրոհարմինի սիմետրիկ  $\alpha, \omega$ -պոլիմերիլեն-բիս-չորրորդային ամոնիակային աղերի սինթեզը

Ա մ փ ո փ ու մ

$\alpha$ - և  $\beta$ -կարբոլինների, իոխիմրինի, տետրահիդրոբերբերինի, հարմինի բիս-չորրորդային ամոնիակային աղերի հիպոտենիզիվ. կուրաբեանման և գանգ-լիարլոկադային ակտիլոլթյան մասին ֆարմակոլոգիական տվյալները մեզ համար հիմք հանդիսացան Py—N-տետրահիդրոհարմինի  $\alpha, \omega$ -բիս-չորրորդային սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ ամոնիակային աղեր սինթեզելու համար:

Տվյալ հոդվածում նկարագրված են Py—N-տետրահիդրոհարմինի սիմետրիկ աղերը:

Տետրահիդրոհարմինի և  $\alpha, \omega$ -պոլիմերիլենդիբերմիդների փոխազդեցությունը սինթեզված են պոլիմերիլեն- $\alpha, \omega$ -բիս-(Py—N-տետրահիդրոհարմինի) դիբերմիդրատները: Վերջիններից ամոնիումի հիդրօքսիդի օգնությամբ ստացված են ազատ հիմքեր, որոնցից պատրաստված են համապատասխան դիջլորհիդրատներ և դիլոգմեթիլատներ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. P. Grey, E. E. Spinner, C. J. Cavallito, J. Am. Chem. Soc. **76**, 2792 (1954).
2. Н. Ф. Кучерова, В. П. Евдаков, Н. К. Кочетков, ЖОХ **28**, 1962 (1958).
3. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, С. Г. Агбальян, В печати.

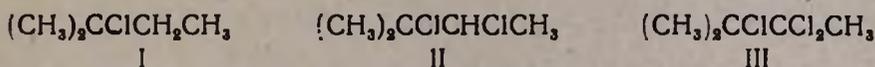


Г. Т. Есяян

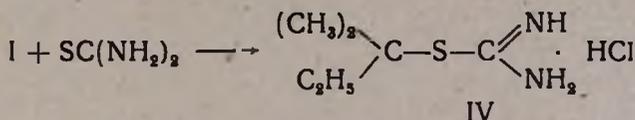
### Взаимодействие тиомочевины с 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2,3,3,-трихлор-2-метилбутанами

Как известно, при взаимодействии тиомочевины с активными галоидосоединениями образуются S-производные изотиомочевины (соли тиурония), которые могут служить исходным сырьем для различных соединений серы (меркаптанов, сульфохлоридов и др.).

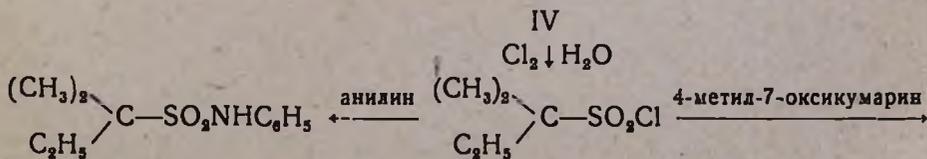
Реакция ди- и полигалоидсоединений с тиомочевинной мало изучена. Нам казалось интересным исследовать взаимодействие тиомочевины с некоторыми хлорпроизводными изопентанов, которые могут быть получены на базе углеводородов C<sub>5</sub> нефти. Были взяты следующие хлориды:

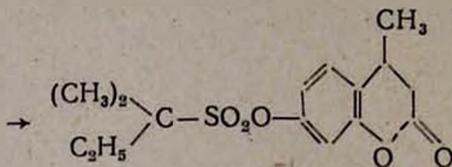


Наши опыты показали, что 2-хлор-2-метилбутан реагирует с тиомочевинной нормально с образованием соли изотиурония:



Даже при большом избытке хлорида продукт реакции содержит примесь тиомочевины, удалить которую весьма трудно; его строение как соли изотиурония доказано тем, что, как характерно для этого ряда, он растворяется в воде, этаноле, метаноле, ацетоне, но не растворяется в бензоле и эфире; с пикриновой кислотой дает пикрат; при его хлорировании в водной среде выделяется тяжелое масло со слезоточивым действием—соответствующий сульфохлорид, который реагирует с амидами и фенолами, образуя сульфамиды и сульфозэфиры. Нами получены и охарактеризованы два кристаллических производных этого сульфохлорида—анилид и 4-метил-7-кумариловый эфир 2-метилбутансульфоокислоты-2:





2,3-Дихлор-2-метилбутан и 2,3,3-трихлор-2-метилбутан в отличие от монохлорида не образуют соли изотиурония, а дают, по-видимому, так называемые соединения включения [1], имеющие постоянный состав (3 молекулы тиомочевины на молекулу хлорида). В литературе имеются указания на образование соединений включения тиомочевины с галоидопроизводными углеводородов с прямой углеводородной цепью [2].

Соединение из 2,3,3-трихлор-2-метилбутана относительно более стойко, чем соединение из дихлорида. Так, последнее в эфире уже на холоду практически нацело распадается на компоненты—хлорид и тиомочевину. Соединение из трихлорида в этих условиях заметно не изменяется; для его разложения требуется значительное нагревание. Оба соединения при отгонке с водяным паром распадаются на тиомочевину и соответствующий исходный хлорид.

#### Экспериментальная часть

##### *Взаимодействие 2-хлор-2-метилбутана с тиомочевинной.\**

Раствор 3,8 г (0,05 моля) тиомочевины и 8 г (0,075 моля) хлорида (1) в 20 мл метанола кипятился в течение 9 часов. Растворитель отгонялся на водяной бане. Остаток после охлаждения закристаллизовывался. Кристаллы промывались теплым бензолом и сушились на воздухе. Вес 7,6 г. После многократных перекристаллизаций из этанола т. пл. 64—65°. Судя по данным анализа, вещество содержит примесь тиомочевины.

Из 0,25 г соли изотиурония и 0,3 г пикриновой кислоты получено 0,3 г пикрата с т. пл. 185° (из этанола).

Найдено %: N 19,50; S 9,15

$C_{12}H_{17}O_7SN_3$ . Вычислено %: N 18,66; S 8,53.

Раствор 10 г соли изотиурония в 50 мл воды хлорировался при охлаждении льдом до насыщения. Выделившееся тяжелое масло экстрагировалось эфиром. Эфирный экстракт промывался водой, сушился над сернистым натрием. Остаток—подвижная жидкость желтоватого цвета с резким запахом и слезоточивым действием. Вес 4 г. Перегоняется в вакууме с разложением.

*Анилид 2-метилбутансульфонокислоты-2.* К раствору 1,8 г сырого сульфохлорида (0,01 моля) в 30 мл эфира прибавлялось 2 г анилина (0,02 моля). Реакционная смесь кипятилась в течение одного часа;

\* В проведении этих опытов принимали участие С. А. Петросян и А. А. Бабаян.

эфирный раствор отфильтровывался от осадка соли аналина. Остаток после удаления эфира растворялся в 5%-ном растворе едкого натра; щелочной раствор отфильтровывался, и сульфамид осаждался серной кислотой. Вес 1,2 г (выход 52,2%), т. пл. 97—99° (из этанола).

Найдено %: N 6,69

$C_{11}H_{17}O_2NS$ . Вычислено %: N 6,17.

*4-Метил-7-кумариловый эфир 2-метилбутансульфокислоты-2* получен в условиях синтеза других кумариловых сульфозэфиров [3]. Смесь 1,8 г (0,01 моля) 4-метил-7-оксикумарина, 2 г безводного поташа и 1,8 г сульфохлорида в 30 мл ацетона кипятилась в течение 6 часов. Реакционная смесь отфильтровывалась, фильтрат выпаривался на воздухе. Кристаллический остаток промывался 5%-ным водным раствором едкого натра, затем водой и сушился на воздухе. Вес 1,7 г (выход 54,8%), т. пл. 160° (из водного ацетона).

Найдено %: S 10,56

$C_{13}H_{18}O_5S$ . Вычислено %: S 10,32.

*Взаимодействие 2,3-дихлор-2-метилбутана с тиомочевинной.* К раствору 1,9 г (0,025 моля) тиомочевины в 50 мл теплого метанола прибавлялось 3,5 г (0,025 моля) дихлорида (II); образовавшийся объемистый осадок отфильтровывался, промывался небольшим количеством этанола и сушился на воздухе. Вес 0,9 г.

Найдено %: Cl 18,20; S 27,80; N 24,69

$C_5H_{10}Cl_2 \cdot 3SC(NH_2)_2$ . Вычислено %: Cl 19,20; S 26,01; N 22,77.

Несколько заниженное содержание хлора и завышенное содержание серы и азота дают основание предполагать, что вещество уже при комнатной температуре теряет дихлорид (II). Этот распад имеет место очень быстро при нагревании; т. пл. 170—171°; проба смешения с тиомочевинной имеет т. пл. 173—174°.

К 1 г продукта присоединения прибавлено 10 мл эфира; после получасового стояния вес остатка 0,7 г.

Найдено %: Cl 3,3; S 40,62; N 33,98 (для тиомочевины %: S 42,10; N 36,84).

*Взаимодействие 2,3,3-трихлор-2-метилбутана с тиомочевинной.* К раствору 3 г тиомочевины в 60 мл теплого этанола прибавлено 2,2 г трихлорида (III). Образовавшийся объемистый осадок выделен, как в случае дихлорида (II). Вес 3,2 г, т. пл. 184—184,5°.

Найдено %: Cl 26,10; S 24,45; N 20,85

$C_5H_9Cl_3 \cdot 3SC(NH_2)_2$ . Вычислено %: Cl 26,39; S 23,79; N 20,82.

0,5 г этого продукта нагревалось на песочной бане выше температуры плавления; на стенках пробирки образовался тонкий слой трихлорида; т. пл. 180° (в запаянном капилляре); по литературным данным, т. пл. трихлорида (III) 182—183° [4].

Три- (III) и дихлорид (II) выделяются в чистом виде при перегонке с водяным паром соответствующих продуктов присоединения с тиомочевинной.

## В ы в о д ы

Изучена реакция тиомочевины с 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2,3,3-трихлор-2-метилбутанами. Показано, что в первом случае образуется соль изотиурония, а в остальных, по-видимому, соединения включения, содержащие 3 молекулы тиомочевины на молекулу хлорида.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 5 IX 1959

## Հ. Ց. Մալյան

ԹԻՈՍԻԶԱՆՅՈՒԹԻ ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 2-ՔԼՈՐ-, 2,3-ԴԻՔԼՈՐ- ԵՎ  
2,3,3-ՏՐԻՔԼՈՐ-2-ՍԵԹԻԼՓՈՒՏԱՆՆԵՐԻ ԶԵՏ

## Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել ուսումնասիրել թիոմիզանյութի ռեակցիան իզոպենտանի մի քանի քլոր ածանցյալների հետ:

Ինչպես հայտնի է թիոմիզանյութը ռեակցիայի մեջ է մտնում ակտիվ հալոգենալկիլների հետ, առաջացնելով իզոթիոմիզանյութի ածանցյալներ (թիուրոնիումի աղեր): Թիոմիզանյութի ռեակցիան դի- և պոլիհալոգեն ալկիլների հետ քիչ է ուսումնասիրված:

Մեր փորձերը ցույց տվին, որ 2-քլոր-2-մեթիլբուտանը թիոմիզանյութի հետ տալիս է ռեակցիայի նորմալ պրոդուկտ (2-մեթիլբուտիլ-2)-իզոթիոմիզանյութի քլորջրածնալին աղը: Ինչպես բնորոշ է այդ խմբի միացութունների համար, այն լուծվում է ջրում, ացետոնում, ցածր սպիրտներում, բայց չի լուծվում ուրիշ սովորական օրգանական լուծիչներում. առաջացնում է պիկրատ. ջրալին միջավայրում նրան քլորելիս ստացվում է համապատասխան սուլֆոքլորիդը, որը անիլինի և 4-մեթիլ-7-օքսի կոմարինի հետ տալիս է բյուրեղալին ածանցյալներ՝ 2-մեթիլբուտան-2-սուլֆոթթվի անիլիդ և 4-մեթիլ-7-կոմարիլալին էսթեր:

Ի տարբերություն 2-քլոր-2-մեթիլբուտանից 2,3-դիքլոր-2-մեթիլբուտանը և 2,3,3-տրիքլոր-2-մեթիլբուտանը թիոմիզանյութի հետ չեն առաջացնում իզոթիուրոնիումի աղ, այլ տալիս են հավանաբար ռեներատման միացութուններ՝ որոնք ունեն հաստատուն բաղադրուկուն (թիոմիզանյութի 3 մոլեկուլ՝ քլորի լուրաքանչյուր մոլեկուլի համար): Տրիքլորիդից ստացված միացութունը համեմատաբար պակի կալուն է, քան դիքլորիդից ստացվածը: Երկու միացութուններն էլ ջրալին գոլորշիներով թորելիս քայքայվում են, տալով թիոմիզանյութ և համապատասխան քլորիդը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. К. Крамер, Соединения включения. ИЛ, Москва, 1958.
2. Исп. пат. 205218 (1952) [С. А. 49, 4711 (1955)].
3. Г. Т. Есяян, А. Г. Варданян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 353 (1957).
4. Д. В. Тищенко, ЖОХ 8, 1232 (1938).

# СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

## Общая и физическая химия

- М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян*—Исследование электроосаждения металлического галлия из алюминатных растворов. Сообщение I . . . . . 81
- М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян*—Катодная поляризация галлия при осаждении галлия из галлатных растворов. Сообщение II . . . . . 91

## Неорганическая и аналитическая химия

- М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Г. С. Папян, Н. М. Григорян, Р. Л. Мирумян*—Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами. Сообщение IV. Поглощение гидроокисью магния . . . . . 101
- С. Н. Авакян*—Исследование некоторых физико-химических свойств дипиридин- и дианилинхлорида кадмия . . . . . 107
- М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, С. С. Восканян*—Изыскание путей получения гидротетраацетилата натрия с пятью молекулами воды . . . . . 111
- М. Г. Манвелян, А. Г. Саядян, А. А. Абрамян, Д. А. Микаелян, Э. Е. Капанцян*—Способ разложения щелочно-кальциевого осадка, полученного переработкой нефелиновых пород методом Пономарева и Сажина. Сообщение I . . . . . 117

## Органическая химия

- Л. Э. Казарян, С. Г. Автикян*—К синтезу некоторых многоатомных ацетиленовых спиртов. Сообщение IV . . . . . 129
- С. А. Вартамян, Ш. О. Бадаян*—Химия винилацетиленов. Сообщение XX. Присоединение аминов и аммиака к винилацетиленовым тетрагидро-4-пиранолам и тетрагидро-4-тиопиранолам . . . . . 133
- С. А. Вартамян, Ш. О. Бадаян*—Химия винилацетиленов. Сообщение XXI. Синтез и превращения винилацетиленовых аминов . . . . . 141
- С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян*—Химия винилацетиленов. Сообщение XXII. Присоединение  $\alpha$ ,  $\beta$ -дихлорэтилового эфира к 2-хлорбуталиену-1,3 и превращения полученных трихлоридов . . . . . 147
- А. Н. Акопян, В. С. Асламазян*—Исследования в области химии дивинилацетиленов и его галоидопроизводных. Сообщение II. Модификации 1, 2, 3, 4, 5, 6-гексахлоргексена-3 и синтезы на их базе . . . . . 155
- А. Н. Акопян, Г. А. Габриэлян*—Исследования в области химии дивинилацетиленов и его галоидопроизводных. Сообщение III. Синтезы на базе 1, 2, 3, 4, 5, 6-гексабромгексена-3 . . . . . 165
- М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян*—Получение  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -ацетилпропионовых кислот сернокислотным гидролизом. Сообщение II . . . . . 173
- А. Л. Минджоян, Н. А. Бабиан, А. А. Гамбургян*—Исследования в области производных двусосновых карбоновых кислот. Сообщение XXIII. Алкилтиодиакиламиноэтиловые эфиры янтарной кислоты . . . . . 177
- В. Д. Азатян*—Применение металлического алюминия в органическом синтезе. Сообщение V. Алкилирование фенола монобромалкилами . . . . . 181
- В. В. Довлатян, Т. О. Чахриян*—Исследования в области синтеза гербицидов. Сообщение V.  $\gamma$ -Хлоркротиловые амиды арокси- и галоидуксусных кислот . . . . . 187
- А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян*—Исследования в области производных индола. Сообщение V. 2, 3-Диметил-5-аминометиллиндолы . . . . . 193

С. П. Экмекджян, Г. Т. Татевосян—Производные морфина. Сообщение II. 3-Метокси-4,5-эпокси-6,7-(2',3'-индол)-N-метилморфинан . . . . .	201
А. Л. Минджоян, С. Г. Азбальян—Синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина. Сообщение I. Окисление гармина селенистым ангидридом . . . . .	207
А. Л. Минджоян, А. А. Ароян, С. Г. Азбальян—Синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина. Сообщение II. Синтез симметричных $\alpha$ , $\omega$ -полиметилденбис-четвертичных аммониевых солей Ру-N-тетрагидрогармина . . . . .	211
Г. Т. Есаян—Взаимодействие тиомочевины с 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2,3,3-трихлор-2-метилбутанами . . . . .	217

**Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ի Թ Յ Ո Ի Ն**

**ԸՅԳԻՏԱՆՈՒԸ և ՖԻԳՐԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՒՄ**

Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Գ. Եզանյան — Ալյուրիմինատային լուծույթներից մետաղական դալիուսի էլեկտրոլիտիկ նստեցման ուսումնասիրությունը. Հաղորդում I . . . . .	81
Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Գ. Եզանյան—Կաթոդային բենեացումը զալատային լուծույթներից դալիուսի նստեցման ժամանակ. Հաղորդում II . . . . .	81

**ՓՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ և ԱՆՃԱՎԻՍԻԿ ԲԻՄԻՒՄ**

Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ա. Ղազարյան, Հ. Ս. Պապյան, Ն. Մ. Գրիգորյան, Ռ. Լ. Միրումյան—Փոքր կոնցենտրացիայի ծծմբային և նիտրոզային դազերի կլանումը հիմքերով և կարբոնատներով. Հաղորդում IV. Կլանումը մազնեդիուսի հեղրոբոլով . . . . .	101
Ա. Ն. Ավազյան—Կադիուսի քլորիդի դիսոլվիբիլիտային և դիսոլվիբիլիտային կոմպլեքսային միացությունների մի բանի ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների ուսումնասիրությունը . . . . .	107
Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան, Ռ. Ս. Եղոյան, Ս. Ս. Ոսկանյան—Ջրի հինգ մոլեկուլ պարունակող նատրիուսի հեղրոմետասիլիկատի սառցման ուղիների որոնում . . . . .	111
Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Գ. Սալադյան, Հ. Ա. Աբրահամյան, Ջ. Ա. Միքայելյան, Է. Ս. Ղափանցյան—Պոնոմարով-Ստեփնի մեթոդով նեֆելինային ապարների մշակումից առաջացած հիմքա-կալցիումական նստվածքի բաղադրման եղանակ . . . . .	117

**ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՒՄ**

Լ. Ջ. Ղազարյան, Ս. Գ. Ավետիսյան—Ացետիլենային բազմատոմ ալինոլների ստացումը. Հաղորդում IV . . . . .	129
Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղանյան—Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XX. Ամինների և ամոնիակի միացումը վինիլացետիլենային տետրահիդրո-4-պիրանային և տետրահիդրո-4-թիոպիրանային . . . . .	133
Ա. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղանյան — Վինիլացետիլենի քիմիան. Հաղորդում XXI. Վինիլացետիլենային ամինների սինթեզը և փոխարկումները . . . . .	141
Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Քոստանյան, Լ. Գ. Մեսրոպյան—Վինիլացետիլենի քիմիան. Հաղորդում XXII. $\alpha\beta$ -Դիքլորէթիլենի միացումը 2-քլորբուտադեն-1-3-ին և ստացված արիլքլորիդի փոխարկումները . . . . .	147
Ա. Ն. Հակոբյան, Վ. Ս. Ասլամազյան—Հետազոտություններ դիվինիլացետիլենի և նրա հալոգենային ածանցյալների բնագավառում. Հաղորդում II. 1, 2, 3, 4, 5, 6-հեքսաքլորհեքսեն-3-ի մոդիֆիկացիաները և նրանց հիման վրա կատարված սինթեզներ . . . . .	155
Ա. Ն. Հակոբյան, Գ. Ա. Գաբրիելյան — Հետազոտություններ դիվինիլացետիլենի և նրա հալոգենային ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում III. Սինթեզներ 1, 2, 3, 4, 5, 6-հեքսաքլորմեքսեն-3-ի բազայի վրա . . . . .	165
Մ. Տ. Գանդյան, Է. Գ. Մեսրոպյան— $\alpha$ -Ալիլիլ- $\beta$ -ացետիլլաբալիտնաթթուների ստացումը. Հաղորդում II . . . . .	173

Ա. Լ. ՄԵջոյան, Ն. Ա. Բարիյան, Լ. Լ. Գամբուրյան — Հետազոտութիւններ երկհիմն կարբոնաթթուների բնագագառում. Հաղորդում XXIII. Սաթաթթվի ալիլթիոգիտիլիումինաէթիլէսթերներ . . . . .	177
Վ. Գ. Ազատյան — Մետաղական այլումինիումի զործագրութիւնը օրգանական սինթէզում. Հաղորդում V. Ֆենոլի ալիլիումը մոնոբրոմալիլներով . . . . .	181
Վ. Վ. Դովաբյան, Ք. Օ. Զաքրյան — Հետազոտութիւններ հեքիցիդների սինթէզի բնագագառում. Հաղորդում V. Արօքսի-և հալոգենարացախաթթուների Կ-ըլոհիդրոսիլային ամիդներ . . . . .	187
Ա. Գ. Քերոյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան — Հետազոտութիւններ ինդոլի ածանցյալների բնագագառում. Հաղորդում V. 2, 3-Գիմէթիլ-5-ամինամէթիլինդոլներ . . . . .	193
Ս. Պ. Էքմեքչյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան — Մորֆինի ածանցյալները. Հաղորդում II. 3-Մեթօքսի-4, 5-էպօքսի-6, 7-(2', 3'-ինդոլա)-N-մէթիլմորֆինան . . . . .	201
Ա. Լ. ՄԵջոյան, Ս. Վ. Աղբալյան — Մինթիներ հարմինի և տետրահիդրոհարմինի հիման վրա. Հաղորդում I. Հարմինի օքսիդացումը սելենի օքսիդով . . . . .	207
Ա. Լ. ՄԵջոյան, Լ. Ա. Լարոյան, Ս. Գ. Աղբալյան — Մինթիներ հարմինի և տետրահիդրոհարմինի հիման վրա. Հաղորդում II. Pγ-N-Տետրահիդրոհարմինի սիմետրիկ 2, ω-պոլիմէթիլին- ըիս-չորբորդային ամոնիակային ազերի սինթէզը . . . . .	211
Լ. Տ. Նսայան — Թիոմիզանյութի փոխազդեցութիւնը 2-ըլոք-, 2, 3-դիըլոք-և 2, 3, 3-արիըլոք-2-մէթիլըւաանների հետ . . . . .	217