

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳԻՈՒ

Վ. Գ. Ազատյան (գիտ. քարտուղար), Ա. Հ. Ալյուշյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Քառայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվիլյան, Ա. Լ. Մեջոյան (պատ. խմբագիր), Հ. Հ. Զալբիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան:

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. Миджоян (ответ. редактор), В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (зам. редактора), О. А. Чалтыкян.

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24:
Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24.

ВФ 00401

Заказ 243

Изд. 1907

Тираж 600

Сдано в набор 18/X 1960 г. Подписано к печати 5/1 1961 г.
Объем 4,5 печ. л.

Типография Издательства АН АрмССР, Ереван, Барекамутян, 24.

А. А. Алчуджан и М. А. Мантикян

Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования

Сообщение V. Исследование смешанных Pd—Pt-катализаторов на силикагеле

Серия работ по изучению активности многокомпонентных кристаллических и адсорбционных катализаторов, содержащих палладий и платину, нами начата с целью накопления экспериментального материала по изучению связи между магнитными и каталитическими свойствами катализаторов, так как, несмотря на определенные противоречия, такая связь несомненно существует. Действительно, являясь катализаторами в отношении гидрирования бензола, палладий и платина обладают свободными d-электронными зонами [1], вследствие чего, по мере растворения водорода в палладии [2], как и введения серебра, меди [3,4], золота [5] в палладий и золота в платину [6], парамагнитная восприимчивость их постепенно уменьшается и при определенном содержании этих добавок в соответствующих сплавах достигает нуля.

Работами нашей лаборатории было установлено, что по мере растворения водорода в палладии [7, 8] и увеличения содержания серебра [9] и меди [10] в нем, как и золота в платине [11], каталитическая активность этих систем при гидрировании бензола снижается и при содержании 65—70 ат. % H, Ag, Cu в Pd или Au в Pt также достигает нуля. Золото же, которое действует на магнитную восприимчивость палладия подобно серебру и меди, не дезактивирует его при той же реакции [12]. Уменьшение или полное исчезновение каталитической активности палладия и платины в указанных случаях следует объяснить заполнением s—d-электронных урочней этих металлов подобно тому, как объясняется исчезновение их парамагнетизма [13, 14].

Аналогичные исследования каталитической активности были проведены и на Pd—Ag [15], Pd—Au [16] и Pt—Ag [17] адсорбционных катализаторах в виде разведенных слоев на поверхности силикагеля.

Подобное поведение неактивных добавок (Ag, Cu, Au) побудило нас заняться изучением многокомпонентных катализаторов, содержащих два активных для данной реакции металла—палладий и платину, с целью исследования взаимного их влияния, особенно если иметь в виду, что магнитная восприимчивость Pd—Pt твердых растворов по мере увеличения содержания платины постепенно уменьшается и при содержании 65—70 ат. % Pt достигает определенного минимума [4, 18]. В литературе указывается на значительные затруднения в интерпретации изменения магнитной восприимчивости этой системы [13].

Изучение каталитических свойств системы Pd—Pt без носителя показало, что при постепенном увеличении платины в катализаторе каталитическая активность, уменьшаясь, достигает некоторого минимального значения и затем вновь возрастает [19]. Минимумом каталитической активности обладает катализатор с небольшим соотношением Pd:Pt, лежащим в пределах от 1:1 до 1:2. Полной взаимной дезактивации палладия и платины в этом случае обнаружить не удалось. Мы надеялись, что взаимовлияние палладия и платины более четко можно было бы обнаружить при нанесении их на носитель. Такое изучение было тем более интересным, что ранее нами было установлено резко различное действие одной и той же добавки (Ag, Au) на каталитическую активность палладия без носителя и на носителе [15, 16].

Результаты такого изучения приводятся ниже.

Экспериментальная часть*

Каталитическая активность смешанных Pd—Pt адсорбционных катализаторов, как и в случае Pd—SiO₂-катализатора, изучалась на примере гидрирования бензола, осуществленного струйным методом в цельнопаянной аппаратуре. Активность катализаторов выражалась в процентах гидрирования бензола в циклогексан. Применявшаяся аппаратура, исходные вещества, носитель, как и приготовление смешанных катализаторов методом совместной и последовательной адсорбции палладия и платины на силикагель, аналогичны описанным ранее [15].

Катализатор. Были приготовлены и испытаны Pd+Pt—SiO₂ адсорбционные катализаторы с различным содержанием палладия и платины в них. Для сравнения были приготовлены и подвергнуты испытанию также адсорбционные катализаторы, содержащие только палладий и только платину.

Исходными пропитывающими растворами для приготовления Pd+Pt—SiO₂-катализаторов служили химически чистые хлористый палладий и платинохлористоводородная кислота.

10 г химически чистого хлористого палладия промывались многократным декантированием дистиллированной водой, растворялись в 1 л воды и подкислялись соляной кислотой для предотвращения гидролиза. Концентрация палладия в растворе хлористого палладия определялась весовым путем. Полученный раствор имел титр $T_{Pd} = 0,00570$ г/мл.

Раствор платинохлористоводородной кислоты готовился по методу, описанному в работе [19]. Он имел титр $T_{Pt} = 0,004556$ г/мл.

Условия гидрирования бензола. Активность Pd—SiO₂-, Pt—SiO₂- и Pd+Pt—SiO₂-катализаторов изучалась при одинаковых условиях гидрирования бензола: при температуре 175°C, объемном соотношении H₂:C₆H₆=4:1 и скорости струи водорода $V_{H_2} = 2,04$ л/ч. Общее давление водорода, паров бензола и циклогексана равнялось 680 мм.

* В выполнении экспериментальной части приняли участие студенты А. Аюпян и С. Гукасян.

Для изучения активности Pd+Pt-SiO₂-катализаторов каждый раз бралось одинаковое число 2-ат. Pd+Pt-6,15·10⁻⁵ 2-ат. Они содержали Pd и Pt в соотношениях 10:1; 3:1; 2:1; 1:1 и 1:2 и были приготовлены совместным нанесением обоих компонентов на силикагель. Были испытаны также два образца катализаторов соотношением Pd:Pt=2:1, приготовленных последовательным нанесением сначала палладия, затем платины и наоборот, и по три образца Pd-SiO₂- и Pt-SiO₂-катализаторов, содержащих различные количества палладия и платины. Навески катализаторов во всех случаях брались в расчете на 3 г силикагеля. Подробные данные относительно состава всех изученных катализаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Состав и активность Pd-SiO₂, Pt-SiO₂ и Pd+Pt-SiO₂ адсорбционных катализаторов

№ кат-ров	Состав компонентов				Pd:Pt ато-мол	Порядок ад-сорбции Pd и Pt	Степень заполнения а. 10 ^{3*}	Устойчивая активность катализаторов в % гидрирования
	Pd		Pt					
	2-ат. а. 10 ⁵	вес. % от веса SiO ₂	2-ат. а. 10 ⁵	вес. % от веса SiO ₂				
62	6,15	0,22	—	—	—	—	1,914	19,69
63	4,62	0,16	—	—	—	—	1,392	12,73
64	4,10	0,14	—	—	—	—	1,218	11,62
65	—	—	6,15	0,40	—	—	1,950	100**
66	—	—	3,075	0,20	—	—	0,975	57,22
67	—	—	2,05	0,13	—	—	0,634	13,47
68	5,60	0,20	0,56	0,0336	10:1	совместный	1,918	18,05
69	4,62	0,16	1,54	0,10	3:1	совместный	1,879	5,82
70	4,10	0,14	2,05	0,13	2:1	совместный	1,852	1,65
71	3,075	0,11	3,075	0,20	1:1	совместный	1,949	44,70
72	2,05	0,07	4,10	0,26	1:2	совместный	1,877	74,88
73	4,10	0,14	2,05	0,13	2:1	снач. Pd, зат. Pt	1,852	15,89
74	4,10	0,14	2,05	0,13	2:1	снач. Pd, зат. Pt	1,852	14,38

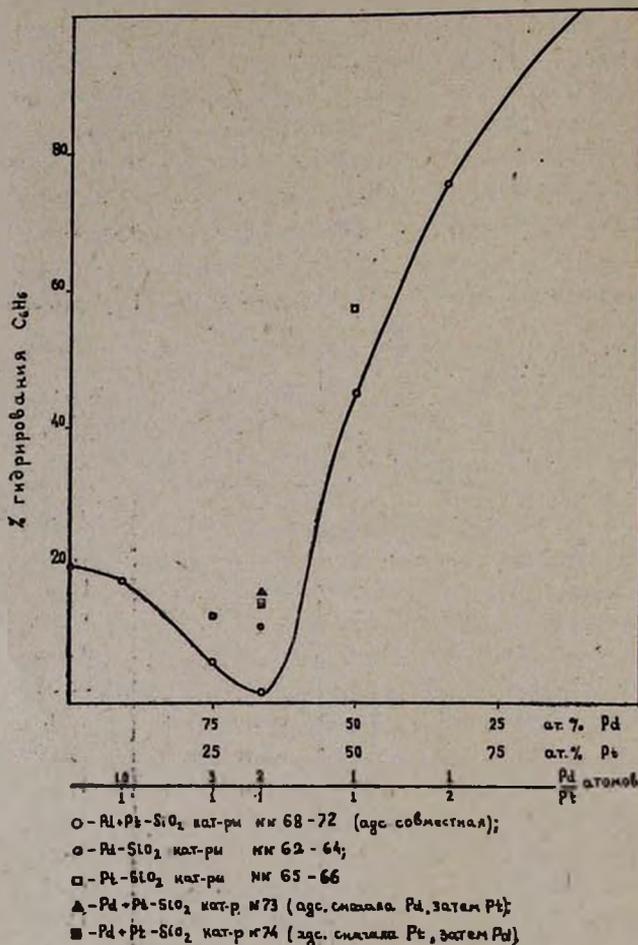
* Определялась, исходя из величины поверхности силикагеля и размеров атомов палладия и платины.

** Действительная активность не могла быть обнаружена, так как процент гидрирования достиг 100.

Результаты исследования и их краткое обсуждение

Для обнаружения взаимного влияния палладия и платины на поверхности силикагеля в виде разбавленных слоев были изучены активности Pd-SiO₂- и Pt-SiO₂ адсорбционных катализаторов в отдельности. На основании полученных данных подсчитана аддитивная активность названных катализаторов, т. е. сумма активностей таких количеств палладия и платины, которые содержатся в данном образце Pd+Pt-SiO₂-катализатора, полученного совместным нанесением компонентов на носитель, а затем выяснена зависимость активности их

от состава Pd + Pt—SiO₂-катализаторов (при одинаковой сумме 2-ат. Pd + Pt, но при изменяющихся отношениях Pd : Pt). Полученные результаты приведены в таблице 2 и в виде кривой на рисунке.



Зависимость каталитической активности Pd + Pt—SiO₂ адсорбционных катализаторов от их состава. Условия гидрирования: $t=175^{\circ}\text{C}$; $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6=4:1$; $V_{\text{H}_2}=2,04$ л/ч.

Из кривой рисунка видно, что по мере увеличения содержания платины в Pd + Pt—SiO₂-катализаторах активность их уменьшается, при соотношении Pd : Pt = 2 : 1 достигает минимума и затем, по мере увеличения содержания платины, возрастает, как это имело место при применении этих же систем в кристаллическом виде [19]. Таким образом, установлено, что и на поверхности носителя происходит взаимное подавление активности двумя активными в отношении гидрирования бензола катализаторами.

Понижение активности при совместном нанесении компонентов

на поверхность носителя особенно четко видно из сопоставления данных таблицы 2. Наибольший эффект подавления активности имеет место в случае катализатора № 70 с соотношением Pd:Pt = 2:1. Если аддитивная активность взятых в отдельности палладия и платины равняется 25,09%, то при совместном нанесении этих же количеств указанных металлов активность равняется всего 1,65%, т. е. понижается

Таблица 2

Данные об активности Pd—SiO₂, Pt—SiO₂ и Pd+Pt—SiO₂ адсорбционных катализаторов

№ катализаторов	Состав компонентов				Аддитивная активность % гидр.	Активн. Pd+Pt—SiO ₂ при совм. нанесении в % гидр.
	Pd		Pt			
	з-ат. а · 10 ³	акт. % гид.	з-ат. а · 10 ³	акт. % гид.		
63,69	4,62	12,73	1,54	—	—	5,82
64,67,70	4,10	11,62	2,05	13,47	25,09	1,65
66,71	3,075	—	3,075	57,22	—	44,70

более, чем в 15 раз. Катализаторы с другим соотношением Pd:Pt ведут себя аналогично предыдущему, но с меньшим эффектом подавления. Это наглядно видно из рисунка, где черными кружками выражены активности Pd—SiO₂-катализаторов, содержащих такие количества палладия, какие содержатся в соответствующих Pd+Pt—SiO₂-катализаторах, а белыми квадратиками—активности Pt—SiO₂-катализаторов, содержащих такие количества платины, какие содержатся в соответствующих Pd+Pt—SiO₂-катализаторах.

Указанное выше взаимовлияние палладия и платины можно объяснить электронным взаимодействием платины и палладия. Так как минимумом каталитической активности обладает катализатор с соотношением Pd:Pt=2:1, следует полагать, что это связано с образованием каталитически неактивного интерметаллического соединения и эта фаза не содержит заметного избытка свободного палладия и платины, которые могли бы катализировать реакцию.

В предыдущих работах [15—17] было указано, что способ приготовления многокомпонентных адсорбционных катализаторов, т. е. порядок нанесения составных частей на носитель, является существенным для их активности. Нами изучались Pd+Pt—SiO₂-катализаторы, полученные последовательным нанесением сначала Pd, затем Pt и наоборот, при соотношении Pd:Pt=2:1 (катализаторы №№ 73 и 74). Активность их равна 15,89 и 14,38% соответственно. Как видно из приведенных данных, активность указанных катализаторов хотя и не очень близка к аддитивной активности (25,09%), все же заметно отличается от значения активности (1,65%) совместно нанесенного катализатора того же состава. Это можно объяснить тем, что при последовательном

нанесении платины и палладия лишь часть образует скопления с соотношением Pd : Pt близким к 2 : 1. В этом случае катализатор содержит значительные количества отдельных фаз палладия и платины, активных в отношении гидрирования бензола.

При совместном нанесении Pd и Pt на поверхность SiO_2 взаимное подавление активности Pd и Pt происходит значительно резче, чем это имело место в Pd-Pt-катализаторах без носителя [19].

Выводы

1. Исследованы каталитические свойства Pd—Pt-катализаторов в виде разведенных слоев на поверхности силикагеля на примере гидрирования бензола. Оба компонента являются каталитически активными в отношении указанной реакции. Катализаторы содержали 0,07—0,22 вес. % палладия и 0,0366—0,40 вес. % платины от веса SiO_2 . Соотношение Pd : Pt в этих катализаторах изменялось от 10 : 1 до 1 : 2. Степень заполнения поверхности SiO_2 находилась в пределах от 0,000634 до 0,001950.

2. Установлено, что по мере увеличения содержания платины в Pd-Pt— SiO_2 -катализаторах каталитическая активность их уменьшается, достигает минимума и затем, при относительно больших концентрациях платины, вновь возрастает.

3. Обнаружено явление подавления активности Pd— SiO_2 -катализатора в отношении гидрирования бензола каталитически активной для той же реакции платиной.

4. Отмечено, что наибольший эффект взаимного подавления активности имеет место в случае катализатора с соотношением Pd : Pt = 2 : 1.

5. Высказано предположение, что при таких небольших соотношениях Pd : Pt вследствие тесного электронного взаимодействия образуются интерметаллические соединения, имеющие незначительную каталитическую активность. Образование фазы Pd : Pt с соотношением 2 : 1 затрудняется при последовательном нанесении палладия и платины на поверхность носителя, вследствие чего образующиеся катализаторы обладают заметно высокой активностью.

6. При совместном нанесении платины и палладия на SiO_2 взаимное подавление активности происходит резче, чем это имеет место в платина-палладиевых катализаторах без носителя.

Ա. 2. Ալյուրումի եւ Մ. 2. Մանգիկումի

ՀԻԴՐՄԱՆ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԽԱՌԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՅՅՈՒՆԸ

Հաղորդում V: Միլիկազելի վրա ադսորբցված Pd-Pt խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ Pd-Pt կարծր լուծույթների պարամագնիսականությունը պլատինի քանակի աճման հետ միասին նվազում է, 65—70 առ. % Pt պարունակության դեպքում հասնում որոշ միներալ արժեքի, իսկ այնուհետև գործնականորեն մնում է հաստատուն: Նպատակ ունենալով բացահայտել այդ սիստեմների մագնիսական և կատալիտիկ հատկությունների հավանական կապը, ուսումնասիրվել էր նրանց կատալիտիկ ակտիվությունը բենզոլի հիդրոման պրոցեսում: Ցույց էր տրվել, որ Pt-ի քանակի աճման հետ միասին Pd-Pt բյուրեղային (առանց կրողի) կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվությունը նվազում է, հասնում նվազագույնի և այնուհետև նորից աճում: Pd:Pt հարաբերության ոչ մի արժեքի դեպքում այս սիստեմի ակտիվությունը լրիվ չէր ոչնչանում [19]:

Պլատինի ու պալադիումի փոխազդեցությունն ավելի ցայտուն կերպով բացահայտելու նպատակով սույլալ աշխատանքում ուսումնասիրված է սիլիկազելի վրա ադսորբցված Pd-Pt կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվությունը նույն ռեակցիայի ժամանակ: Երկու կոմպոնենտներն էլ լավ կատալիզատորներ են սույլալ պրոցեսի համար: Պալադիումի ու պլատինի ատոմական հարաբերությունը փոփոխվել է 10:1-ից մինչև 1:2, իսկ SiO₂-ի մակերեսի ժածկման աստիճանը՝ 0,000634-ից մինչև 0,001950:

Ցույց է տրված, որ Pd-Pt-SiO₂ կատալիզատորների ակտիվությունը պլատինի քանակի աճման հետ զուգընթաց նվազում է՝ հասնում համարյա դերոլի, և ապա՝ պլատինի համեմատաբար մեծ կոնցենտրացիաների դեպքում նորից աճում է: Հայտնաբերված է բենզոլի հիդրման պրոցեսի համար ակտիվ պլատին և պալադիում կատալիզատորների՝ Pd+Pt-SiO₂ փոխադարձ ակտիվազրկման երևույթ: Ակտիվության փոխադարձ ոչնչացման ամենամեծ էֆեկտը տեղի ունի Pd:Pt = 2:1 հարաբերության դեպքում:

Ենթադրվում է, որ նման հարաբերության դեպքում, էլեկտրոնային սերտ փոխազդեցության հետևանքով առաջանում են չնչին կատալիտիկ ակտիվություն ունեցող միջմիտաղական միացություններ: Այդպիսի ֆազի գոյացումը դժվարանում է SiO₂-ի վրա պալադիումի և պլատինի հաջորդական (ոչ համատեղ) նստեցմամբ և վերականգնմամբ ստացված կատալիզատորի դեպքում: Հավանաբար նրա մակերեսը պարունակում է բենզոլի հիդրման համար զգալի քանակներով ակտիվ պալադիումի և պլատինի ատոմներ: Ֆազեր, որի հետևանքով այդպիսի կատալիզատորները ցուցաբերում են զգալիորեն բարձր ակտիվություն: SiO₂-ի վրա պլատինի և պալադիումի համատեղ ադսորբցիայի ժամանակ ակտիվության փոխադարձ ոչնչացումը կատարվում է ավելի խիստ, քան այդ տեղի ունի Pd-Pt սիստեմում, առանց կրողի [19]:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. Селвуд, Магнетохимия. ИИЛ, Москва, 1958.
2. Biggs, Philos. Mag. **32**, 131 (1916); B. Svensson, Ann. der Phys. **18**, 299 (1933); A. Steverts, W. Danz, Z. phys. Chem. B, **38**, 61 (1937).
3. B. Svensson, Ann. der Phys. **14**, 699 (1932).
4. E. Vogt, H. Krüger, Ann. der Phys. **18**, 755 (1933).
5. E. Vogt, Z. Elektrochem. **37**, 460 (1931).
6. C. Johanson, I. Linde, Ann. der Phys. **5**, 762 (1930).
7. А. А. Алчуджан, А. В. Фрост, ЖФХ **28**, 1007, 1015 (1952).
8. А. А. Алчуджан, ЖФХ **28**, 1591, 1600, 1730 (1952).
9. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Сб. научных трудов ЕПИ им. К. Маркса **18**, 137 (1957).
10. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Изв. АН АрмССР, ХН **10**, 333 (1957).
11. А. А. Алчуджан, М. А. Инджикян, ЖФХ **33**, 983 (1959).
12. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Изв. АрмССР, ХН **12**, 305 (1959).
13. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества. ГИТТЛ, Москва, 1955.
14. Я. Г. Дорфман, И. И. Кикоин, Физика металлов. ГИТТЛ, Москва, 1934; Motl, Jones, The properties of Metals and Alloys. Oxford, 1936; I. Lacher, Proc. Roy. Soc. Ser. Mat. a Phys. A, **161**, 524 (1937).
15. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ **33**, 780, 1691 (1959).
16. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН АрмССР, ХН **12**, 153 (1959).
17. А. А. Алчуджан, А. М. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН **12**, 233 (1959).
18. E. Vogt, Ann. der Phys. **5**, 1 (1932).
19. А. А. Алчуджан, М. А. Инджикян, ЖФХ **33**, 1467 (1959).

О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян

Реакция персульфата калия с аминами в водных растворах

Сообщение V. Кинетика реакции персульфата калия с триметил- и триэтиламинами

Нами было показано, что кинетика реакции вторичных алифатических аминов с персульфатом калия в водных растворах и с перекисью бензоила в органических растворителях во многом сходна [1—3]:

а) скорость описывается уравнением второго порядка, причем 1-й порядок по отдельным компонентам;

б) с окислителем вступает в реакцию только лишь свободная молекула амина;

в) амины, являющиеся более сильными основаниями, в основном быстрее окисляются;

г) с повышением основности среды реакция амин—перекись значительно ускоряется;

д) с одним молекул перекиси вступают в реакцию два моля амина.

Было установлено также [4], что третичный амин—триэтанолламин окисляется персульфатом не только быстрее, но изменяется и механизм реакции; скорость реакции персульфат—диэтиламин удовлетворяет обычному уравнению второго порядка [2], а персульфат—триэтанолламин носит самоускоряющийся характер [4].

Механизм реакции перекиси бензоила с триэтиламиноном впервые был исследован Гамбаряном и Казаряном [5]. Ими установлено, что это—сложная реакция, в результате которой, наряду с другими веществами, образуется также диэтиламин.

Работами Хорнера и Шерфа [6] показано, что в хлороформе при 20°C триметил- и триэтиламины легко вступают в реакцию с перекисью бензоила (период полураспада перекиси бензоила в присутствии триметиламина меньше 10 мин., а в присутствии триэтиламина меньше 60 мин.).

Кинетика реакции перекиси бензоила с триэтиламиноном более детально исследована Уоллингом и Индиктором [7]. Ими установлено, что эта реакция сложного характера, а в среде пиридина (щелочь) реакция протекает с образованием диэтилвиниламина.

Интересно было проследить за поведением третичных алифатических аминов с персульфатом калия в водных растворах и выяснить, существует ли и в данном случае сходство с кинетикой реакции с перекисью бензоила в органических растворителях.

Экспериментальная часть

Очистка препаратов. Персульфат калия дважды перекристаллизован из бидистиллата. Триэтиламин и диэтиламин перегнаны. Их чистота проверена температурой кипения, показателем преломления и ацидиметрическим определением их основности. Триметиламин и диметиламин получены из солянокислых солей (х.ч.).

Методика работы. Растворы амина и персульфата приготовлены на бидистиллате. Перед каждым употреблением определен титр этих растворов.

За ходом реакции следили иодометрически, определяя количество непрореагировавшего персульфата в пробе.

Опыты поставлены при постоянной температуре ($t^{\circ} \pm 0,02^{\circ}\text{C}$). Начальные концентрации реагентов в большинстве опытов—0,025 моль/л.

Скорость реакции персульфата калия с триметиламино измерена при температурах 2, 12 и 20°C (при более высоких температурах реакция протекает очень быстро). Кинетические данные приведены на рисунке 1, где x — количество вошедшего в реакцию персульфата в моль/л, а t — время в минутах.

Дифференциальные кривые, приведенные на рисунке 2, показы-

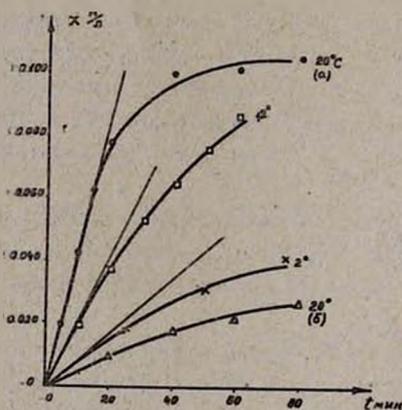


Рис. 1.

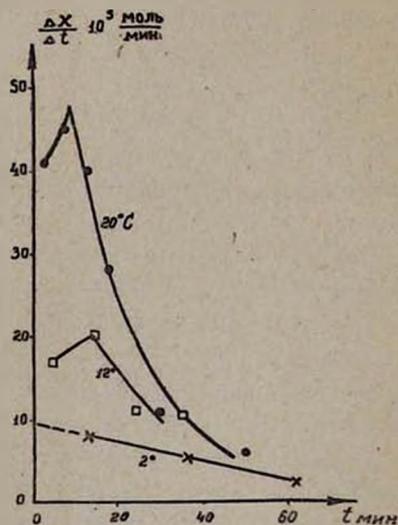


Рис. 2.

вают самоускоряющийся характер реакции с 20° до 12° . Несмотря на то, что при 2° не наблюдается самоускорения, порядок этой реакции сложен (скорость не описывается обычными уравнениями первого и второго порядков). Энергия активации этой реакции оценена путем подстановки в уравнение Аррениуса вместо константы скорости тангенса угла наклона начального участка кривой $x - t$.

Оцененное этим путем значение энергии активации в среднем составляет 14,4 ккал/моль в интервале температур 2— 20° .

На рисунке 1 [кривые (а) и (б)] сопоставлены кинетические кривые реакции персульфат—триметиламин и персульфат—диметиламин при одинаковых условиях. Ясно видно, что триметиламин реагирует с персульфатом значительно быстрее, чем диметиламин.

Скорость реакции персульфата калия с триэтиламиноном измерена при температурах от 20-до 35°. Кинетические кривые приведены на рисунке 3.

Эмпирически было найдено, что скорость реакции удовлетворяет уравнению:

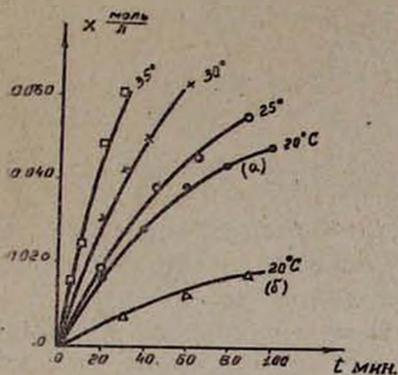


Рис. 3.

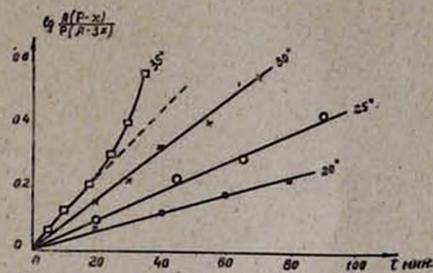


Рис. 4.

$$k = \frac{2,303}{(A - 3P)t} \lg \frac{A(P - x)}{P(A - 3x)} \quad (\text{см. рис. 4}) \quad (1)$$

являющемуся интегралом дифференциального уравнения:

$$\frac{dx}{dt} = k(P - x)(A - 3x) \quad (2)$$

где P — начальная концентрация персульфата в моль/л,

A — „ „ амина в моль/л,

x — вошедшее в реакцию количество персульфата в моль/л.

Из (2) вытекает, что а) реакция второго порядка, б) с одним молем персульфата реагируют три моля амина (в случае диэтиламина с одним молем персульфата вступают в реакцию два моля амина [1]).

Для уточнения порядка реакции были поставлены опыты при разных начальных концентрациях реагентов (см. рис. 5).

Определенный по методу Вант-Гоффа порядок реакции — первый как по персульфату, так и по амину.

При исходной концентрации $A = 3P$ уравнение (2) переходит в

$$\frac{dx}{dt} = 3k(P - x)^2, \quad (2a)$$

в интегрированной форме в

$$\frac{x}{P - x} = 3kP \cdot t \quad (2б)$$

График в координатах $\frac{x}{P-x}$ — время действительно имеет прямолинейный вид, что видно из рисунка 6.

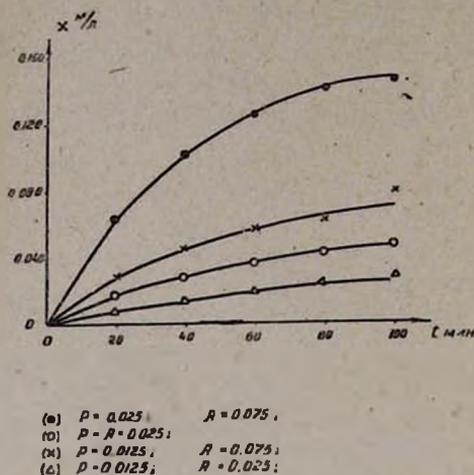


Рис. 5.

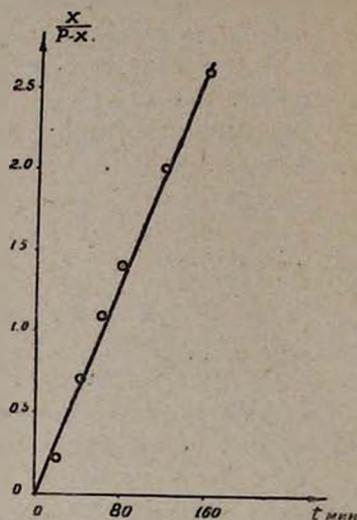


Рис. 6.

Из приведенных фактов следует, что в наиболее медленной стадии с одним моле персульфата реагирует один моль амина, а остальные два моля амина вступают в реакцию очень быстро, не влияя на кинетику последней.

Для исследования стехиометрии реакции был поставлен специальный опыт с избытком амина. По истечении пяти дней в системе персульфата не оказалось, а ацидиметрическое определение амина показало, что кажущийся расход

амин составляет два моля на один моль персульфата. Это расхождение объясняется тем, что против вошедших в реакцию 3 молей триэтиламина (с 1 моле персульфата) возник один моль вещества, обладающий основными свойствами (диэтилвинилзмин) и титруемой кислотой.

Таблица 1

$t^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{K}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^5$	$K_{\text{д. м.}}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$-\lg K$
20	293,2	341,0	0,140	0,854
25	298,2	335,3	0,221	0,656
30	303,2	329,8	0,345	0,462
35	308,2	324,4	0,537	0,270

Таким образом, по кинетическим данным (см. рис. 6), на моль персульфата расходуются три моля амина, а по ацидиметрическим данным — 2 моля. Из этого следует, что в результате реакции амина с персульфатом образуется вещество основного характера. Последний также мог бы окисляться персульфатом. Как видно из рисунка 5, только начиная с 35° такое окисление, по-видимому, имеет место (отклонение от второго порядка).

Надо отметить, что после завершения реакции среда приобретает

довольно сильную кислую реакцию, так как образовавшиеся кислые серноокислые соли аминов, естественно, сообщают среде кислую реакцию.

На основе данных, приведенных в таблице 1, вычислена энергия активации реакции персульфат—триэтиламин (см. рис. 7 и табл. 1).

Константа скорости этой реакции выражается уравнением:

$$K = 1.10^{11} \cdot \exp(-16000/RT) \quad (3)$$

Из рисунка 3 [кривые (а) и (б)] видно, что триэтиламин реагирует с персульфатом значительно быстрее, чем диэтиламин (аналогично случаям триметил- и диметиламинов).

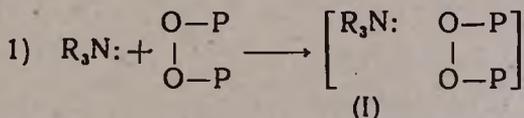
В кислой среде взятые амины практически не реагируют с персульфатом.

Обсуждение результатов

Как видно из рисунков 1 и 3, в водных растворах третичные амины окисляются персульфатом быстрее, чем вторичные, несмотря на то, что у первых нег атома водорода у азота. С увеличением числа атомов водорода у азота наблюдается замедление реакции. Такая же закономерность наблюдается и у аминоспиртов [4].

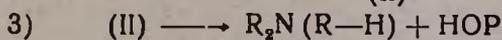
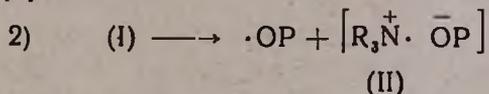
Тот факт, что в кислой среде амины вообще не окисляются персульфатом, дает право предполагать, что при их реакции первичным актом является комплексообразование между амином и перекисью, причем устанавливается связь между атомом азота амина и перекисным кислородом.

Механизм первичного акта перекись-аминных реакций до сих пор является предметом полемики. Все участники полемики согласны с тем, что первичным актом является комплексообразование между амином и перекисью:



Основное расхождение — в объяснении механизма распада (I).

По Хорнеру [8]—



Этой же схемой Хорнер, в основном, пытается объяснить механизм реакций перекисей бензоила и ацетила с первичными, вторичными и третичными аминами. Но трудно согласиться с этим, так как, по данным Хорнера [8], Имото [9] и Грабака [10], система перекись бензоила—диметиламин поглощает кислород и инициирует полимериза-

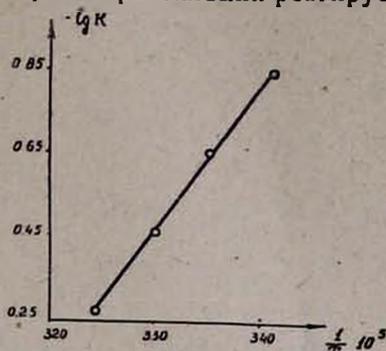
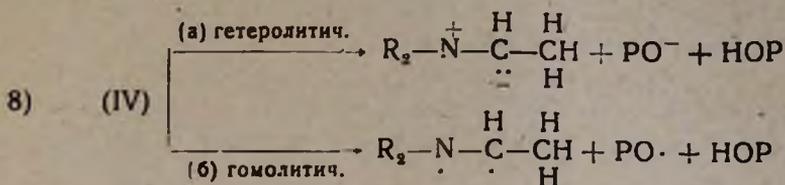
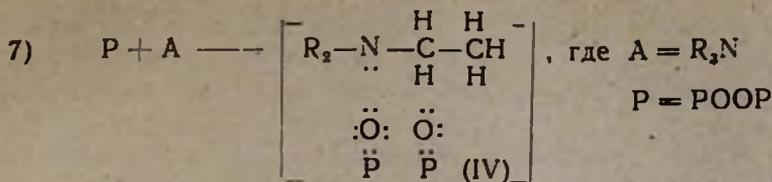


Рис. 7.



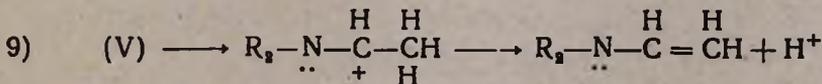
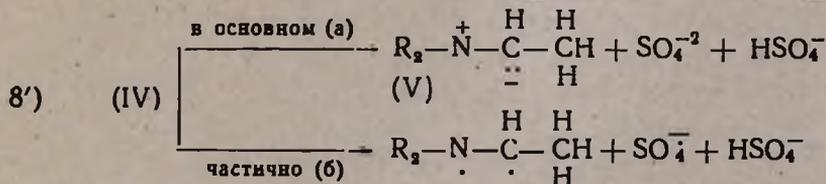
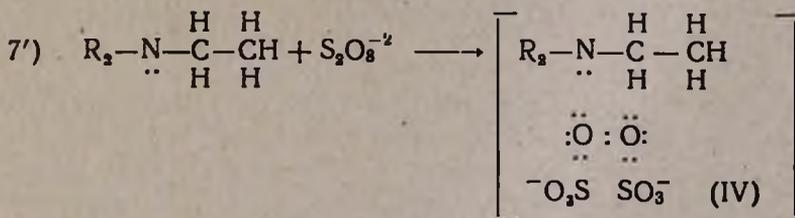
Этой схемой можно объяснить следующие экспериментальные факты:

а) когда R является электроноакцепторной группой, реакция носит преимущественно радикальный характер, например, при $R = \text{HOC}_2\text{H}_4$ — [4];

б) влияние щелочи на скорость реакции персульфат—амин.

С увеличением концентрации гидроксильных ионов вероятность ионного распада (IV) увеличивается, причем существует прямолинейная зависимость между скоростью реакции и концентрацией прибавленной щелочи [14].

На основе этой схемы легко показать механизм образования диэтилвиниламина:



В дальнейшем: $\text{HSO}_4^- + \text{R}_3\text{N} \longrightarrow \text{соль (быстро)}$

$\text{H}^+ + \text{R}_3\text{N} \longrightarrow \text{соль (быстро)}$

По этой схеме получается, что с одним молем персульфата вступают в реакцию три моля амина, в результате чего образуется Известия XIII, 5—21

один моль нового амина. Этот последний должен обладать основными свойствами (см. выше) и должен быть менее способным вступать в реакцию с персульфатом благодаря наличию π -связи в молекуле. Выше 35° отклонение от второго порядка можно объяснить тем, что наряду с триэтиламиноном начинается окисление также и диэтилвиниламина. Это доказывается еще тем, что, по данным Хилтнера [15], вследствие окисления триэтиламина персульфатом аммония при 40° наряду с другими продуктами реакции образуется также ацетальдегид.

В случае триметиламина распад соединения (IV) по механизму (8') осложняется благодаря отсутствию второго отщепляемого протона. По-видимому, этим и объясняется более сложный, самоускоряющийся характер реакции.

Выводы

1. Третичные амины (триметил- и триэтил-) значительно быстрее реагируют с персульфатом, чем соответствующие вторичные амины.

2. Реакция триметиламин—персульфат носит самоускоряющийся характер выше 2°C . При 2° кинетическая кривая хотя не имеет сигмоидной формы, но реакция сложного порядка.

3. Энергия активации реакции персульфат—триметиламин около $14,4$ ккал/моль.

4. Кинетическим методом установлено: а) что в случае реакции персульфат—триэтиламин скорость реакции описывается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k(P - x)(A - 3x),$$

где $k = 1 \cdot 10^{11} \exp(-16000/RT)$;

б) что реакция первого порядка по отдельным компонентам и что в) с одним моле персульфата реагируют три моля триэтиламина.

5. В продуктах реакции имеется вещество, обладающее основными свойствами, трудно вступающее в реакцию с персульфатом до 35° . Это вещество по всем признакам—диэтилвиниламин.

Ереванский государственный университет
Кафедра физической и коллоидной химии

Поступило 26 IV 1960

Հ. Հ. Շալիբկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան

ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԱՄԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐՈՒՄ

Հաղորդում V: Տրիմեթիլ- եվ տրիէթիլամինների եվ կալիումի պերսուլֆատի միջև բերացող սեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Մեր կատարած ուսումնասիրություններով պարզված է, որ ջրային լուծույթներում պերսուլֆատով երրորդային ամինի՝ տրիէթանոլամինի օքսի-

դաջման կինետիկական վարքագիծը լրիվ տարբերվում է առաջնային և երկրորդային ամինապիրտների՝ կոլամինի և դիէթանոլամինի ցուցաբերած օրինաչափություններից: Պերսուլֆատ-տրիէթանոլամին ռեակցիան ինքնարագացող ընթացք ունի:

Հորենրի և Նևրֆի հետազոտությունները ցույց են տալիս, որ քլորոֆորմալին լուծույթում ընդդրիլի պերօքսիդը երրորդային ամինների (տրիմեթիլ-, տրիէթիլ- և տրի-ն-բուտիլամինների) հետ անհամեմատ ավելի արագ է ռեակցիայի մեջ մտնում, քան համապատասխան առաջնային և երկրորդային ամինների հետ:

Այս նկատառումով հետաքրքիր էր պարզել, թե արդյոք ջրային լուծույթներում միֆունկցիոնալ երրորդային ամինների հետ պերսուլֆատի ռեակցիայի կինետիկական կտարբերվի՞ առաջնային և երկրորդային ամինների հետ ստացված օրինաչափություններից:

Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ երրորդային ամին-պերսուլֆատ ռեակցիան զգալիորեն ավելի արագ է ընթանում, քան համապատասխան երկրորդային ամին-պերսուլֆատ ռեակցիան և որ տրիմեթիլամին-պերսուլֆատ ռեակցիան բարդ կարգի է:

Տրիէթիլամին-պերսուլֆատ ռեակցիայի դեպքում ստացված փորձնական տվյալների կինետիկական անալիզի հիման վրա ցույց է տրված, որ

ա) արագությունը նկարագրվում է $W = k(P - x)(A - 3x)$ հավասարումով, որտեղ $k = 1 \cdot 10^{11} \cdot \exp(16000/RT)$.

բ) ռեակցիան առաջին կարգի է ըստ առանձին կոմպոնենտների,

գ) մեկ մոլ պերսուլֆատի հետ ռեակցիայի մեջ մտնում է երեք մոլ տրիէթիլամին,

դ) ռեակցիայի ընթացքում գոյանում է մինչև 35° -ում պերսուլֆատի հետ դժվարությամբ ռեակցիայի մեջ մտնող հիմնային բնույթի մի նյութ՝ դիէթիլ-վինիլամին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Труды ЕГУ 60, 143 (1957).
2. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН АрмССР 30, 4, 225 (1960)
3. О. А. Чалтыкян, А. Н. Атанасян, А. А. Саркисян, Г. А. Мармарян, Д. С. Гайбакян, ЖФХ 32, 11, 260 (1958).
4. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН АрмССР 31, 2, 73 (1950).
5. С. П. Гамбарян, Л. Э. Казарян, ЖОХ 19, 222 (1933).
6. L. Horner, K. Scherf, Ann. 573, 35 (1951).
7. Ch. Walling, N. Indictor, J. Am. Chem. Soc. 80, 21, 5814 (1958).
8. L. Horner, E. Schwenk, Angew. Chemie 10, 410 (1949).
9. M. Imoto, S. Choe, J. Inst. Polytech. Osaka City Univ. Ser. C. 4, 115 (1953) [С. А. 48, 3052a (1954)].
10. Ф. Грабак, Кандидатская диссертация, Москва, 1955.
11. S. P. Gambarjan, Ber. 58, 1775 (1925).
12. M. Imoto, S. Choe, J. Polymer. Sci. 15, 485 (1955).
13. L. Horner, E. Schwenk, Ann. 568, 69 (1950).
14. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 153 (1958).
15. Q. Hillner, см. Н. Logemann, W. Becker, Die makr. Chemie 3, 1, 31 (1949).

Л. Е. Тер-Минасян

Электросинтез *o*-фенилендиамина

Сообщение IV. Влияние состава католита на электровосстановление *o*-нитроанилина

Ранее нами [1—3] было показано, что при электрохимическом восстановлении *o*-нитроанилина такие факторы, как материал катода, катодная плотность тока и температура, оказывают значительное влияние на катодный процесс, а следовательно, и на выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу. Однако состав католита также является немаловажным фактором в реакциях электровосстановления органических соединений. При этом влияние католита на катодный процесс восстановления, по-видимому, является результатом суммарного действия концентраций деполяризатора (*o*-нитроанилина), электролита (NaOH) и растворителя (C₂H₅OH).

В настоящей статье приводятся результаты, полученные нами при изучении роли концентрации отдельных компонентов католита в катодном процессе восстановления *o*-нитроанилина.

Влияние концентрации деполяризатора

Для изучения влияния концентрации деполяризатора (*o*-нитроанилина) в католите на процесс электровосстановления нами, на основании результатов предварительных опытов, были выбраны следующие условия опыта: катод — Cu, Zn, Hg, Al, графит, Sn, Pb, Fe, Ni или Pt; католит — C₂H₅OH 400 мл + 4% раствор NaOH — 400 мл, анод — медная спираль; анолит — 2% раствор NaOH; катодная плотность тока — 10 а/дм²; температура 40°C; концентрация деполяризатора в католите: 1,25 · 10⁻²; 2,5 · 10⁻²; 5 · 10⁻²; 1 · 10⁻¹; 2 · 10⁻¹; 4 · 10⁻¹ и 8 · 10⁻¹ моль/л.

Методика экспериментов описана нами ранее [1,2]. Результаты опытов приводятся в таблице 1.

Для проверки надежности полученных результатов выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу после электролиза определялись методом извлечения из католита кристаллического *o*-фенилендиамина и его взвешивания и методом диазотирования. Диазотирование и связанные с ним вычисления выходов *o*-фенилендиамина производились по способу, описанному ранее [1].

Сопоставление полученных данных показывает, что в этом случае также, как и в предыдущих случаях [1—3], выходы *o*-фенилендиамина, определенные методом диазотирования, выше выходов, оп-

Таблица 1

Влияние концентрации *o*-нитроанилина на выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу (выходы определены методом диазотирования)

Материал катода	Концентрация <i>o</i> -нитроанилина в моль/л													
	$8 \cdot 10^{-1}$		$4 \cdot 10^{-1}$		$2 \cdot 10^{-1}$		$1 \cdot 10^{-1}$		$5 \cdot 10^{-2}$		$2,5 \cdot 10^{-2}$		$1,25 \cdot 10^{-2}$	
	по току	по в-в-ц-ст.	по току	по в-в-ц-ст.	по току	по в-в-ц-ст.	по току	по в-в-ц-ст.	по току	по в-в-ц-ст.	по току	по в-в-ц-ст.	по току	по в-в-ц-ст.
Cu	60,4	67,5	78,5	90,7	79,5	91,2	80,3	92,6	82,3	94,4	76,8	93,5	67,9	86,6
Zn	54,8	62,8	70,5	76,3	71,1	77,3	72,5	78,8	74,6	80,0	71,1	77,2	65,7	71,7
Hg	66,4	72,9	83,6	90,7	84,2	91,1	86,0	92,6	87,2	94,4	81,5	88,2	78,9	85,4
Al	46,3	52,1	50,2	61,4	50,7	62,0	52,2	62,9	52,3	63,4	51,9	63,2	49,5	63,1
Графит	56,8	62,5	68,3	74,6	69,6	75,1	70,7	75,8	72,1	78,2	68,2	84,7	64,7	71,3
Sn	59,1	65,5	72,0	78,2	74,7	80,2	74,9	81,8	76,9	82,9	74,1	80,6	68,8	73,9
Pb	68,1	73,2	86,7	94,0	87,5	94,8	88,6	95,7	90,9	97,4	84,3	90,6	80,4	86,3
Fe	52,7	62,1	62,5	71,4	63,4	70,1	64,8	71,2	65,3	72,6	62,9	68,5	58,0	64,7
Ni	51,2	58,8	66,3	72,9	66,9	73,4	68,6	74,4	70,4	76,9	66,1	73,1	62,5	68,7
Pt	48,3	62,8	59,6	71,7	65,1	73,1	65,8	74,2	67,4	77,6	64,6	76,0	60,6	72,3

ределенных по количеству извлеченного из католита кристаллического *o*-фенилендиамина. Однако необходимо отметить, что при концентрациях *o*-нитроанилина, равных 5×10^{-2} , $2,5 \times 10^{-2}$ и $1,25 \times 10^{-2}$ моль/л разница между выходами, определенными двумя различными методами, значительна и составляет не 3,7—4,5% как прежде, а соответственно приблизительно 5,5; 6,5 и 8,5%. Это можно, по-видимому, объяснить тем, что реально выделить кристаллы незначительного количества *o*-фенилендиамина (0,5—2,0 г) из большого количества католита (800 мл) очень трудно, тогда как диазотирование тех же незначительных количеств *o*-фенилендиамина, естественно, не представляет никаких дополнительных трудностей. Абсолютные потери продукта, происходящие в результате частичного растворения в католите, практически постоянны, поэтому выходы падают с уменьшением концентраций *o*-нитроанилина.

Из данных таблицы 1 видно, что при электровосстановлении *o*-нитроанилина на примененных катодах в интервале концентраций деполяризатора от $1,25 \cdot 10^{-2}$ до $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л повышение концентрации деполяризатора — *o*-нитроанилина до некоторого предела благоприятствует увеличению выходов *o*-фенилендиамина по току и по веществу. Дальнейшее повышение концентрации деполяризатора ведет к некоторому падению выходов продукта восстановления.

Увеличение выходов *o*-фенилендиамина по току и по веществу при повышении концентрации деполяризатора — *o*-нитроанилина до некоторого предела можно объяснить улучшением условий подачи восстанавливаемого вещества к катоду. Безусловно, некоторую роль играет также то обстоятельство, что при малых концентрациях *o*-нитроанилина даже малые абсолютные потери *o*-фенилендиамина при его извлечении из католита составляют большую относительную величину и, таким образом, сильно влияют на полученные результаты, тогда

как при больших концентрациях *o*-нитроанилина малые абсолютные потери продукта восстановления практически или вовсе не влияют на полученные результаты, или влияют лишь незначительно.

Оптимальной концентрацией деполяризатора является концентрация, равная $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, однако для практических целей, безусловно, целесообразной является концентрация деполяризатора, равная $4 \cdot 10^{-1}$ моль/л, так как при этом облегчаются условия выделения кристаллов *o*-фенилендиамина.

От оптимальной концентрации деполяризатора как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения концентрации деполяризатора выходы *o*-фенилендиамина падают. По-видимому, при малых концентрациях деполяризатора выходы продукта падают из-за трудности извлечения его малых количеств из катодита; при этом даже незначительные абсолютные потери ощутимо снижают выходы *o*-фенилендиамина, рассчитанные в процентах.

Уменьшение выходов при увеличении концентрации деполяризатора, вероятно, можно объяснить влиянием фактора продолжительности электролиза. Известно, что увеличение продолжительности электролиза отрицательно влияет на выходы продукта восстановления, так как оно благоприятствует протеканию побочных реакций.

Влияние концентрации электролита

Целью этой части исследования являлось установление величины оптимальной концентрации электролита (NaOH) экспериментальным путем.

Для изучения влияния концентрации растворителя (едкого натра) в катодите на процесс электровосстановления *o*-нитроанилина на основании результатов предварительных опытов были выбраны следующие условия опыта: катод Cu, Zn, Hg, Al, графит, Sn, Pb, Fe, Ni, Pt; катодит— C_6H_5ON —400 мл + $x\%$ раствор NaOH—400 мл; концентрация *o*-нитроанилина в катодите: 0,4 моль/л—44,20 г; анод—медная спираль; анолит $\frac{x}{2}\%$ NaOH; катодная плотность тока 10 а/дм²; температура 40°C; концентрация электролита в катодите 0,5; 1; 2; 4; 8 и 16%.

Результаты опытов приводятся в таблице 2. Из данных ее видно, что при электровосстановлении *o*-нитроанилина на примененных катодах в интервале концентраций электролита от 0,5 до 16,0% повышение концентрации электролита—NaOH до некоторого предела благоприятствует увеличению выходов *o*-фенилендиамина по току и по веществу. Дальнейшее повышение концентрации деполяризатора ведет к незначительному падению выходов продукта восстановления.

Оптимальные выходы *o*-фенилендиамина получаются при 2%-ной концентрации едкого натра.

Выходы *o*-фенилендиамина падают как в сторону уменьшения концентрации электролита, так и в сторону ее увеличения, очевидно,

Таблица 2

Влияние концентрации едкого натра на выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу (выходы определены методом диазотирования)

Материал катода	Концентрация едкого натра. %/о											
	0.5		1.0		2.0		4.0		8.0		16.0	
	по току	по ве- ществу	по току	по ве- ществу	по току	по ве- ществу	по току	по ве- ществу	по току	по ве- ществу	по току	по ве- ществу
Cu	73,2	86,1	75,6	87,4	78,5	90,7	76,2	90,1	74,2	86,3	73,0	83,0
Zn	66,4	71,4	69,1	74,2	70,5	76,3	69,2	74,2	66,9	71,7	64,3	68,6
Hg	77,3	86,7	80,5	87,5	83,6	90,7	82,4	87,0	79,9	85,8	77,6	80,3
Al	46,1	59,7	48,6	60,9	50,2	61,4	49,0	60,2	47,4	58,1	44,7	55,6
Графит	64,3	67,4	66,7	71,4	68,3	74,6	67,2	75,7	64,9	72,3	62,4	70,1
Sn	68,3	73,6	70,8	75,9	72,0	78,2	71,1	76,1	64,1	74,0	67,5	72,3
Pb	83,7	89,1	85,8	91,2	86,7	94,0	85,1	92,1	83,3	89,2	82,2	85,6
Fe	60,0	64,9	61,3	68,4	62,5	71,4	62,4	69,5	59,3	65,9	57,3	64,8
Ni	62,6	66,2	64,9	70,7	66,3	72,9	65,2	71,7	62,8	69,3	61,1	67,8
Pt	55,9	69,6	57,5	71,4	59,6	71,7	58,2	70,4	57,1	68,5	55,6	66,1

из-за снижения электропроводности католита, так как при этом падает катодная плотность тока и увеличивается продолжительность электролиза, что, в свою очередь, ведет к течению нежелательных побочных реакций.

Влияние концентрации растворителя

Целью этой части исследования являлось установление оптимальной величины концентрации растворителя экспериментальным путем.

Для изучения влияния концентрации растворителя (этилового спирта) в католите на процесс электровосстановления *o*-нитроанилина на основании результатов предварительных опытов нами были выбраны следующие условия опыта: катод: Cu, Zn, Hg, Al, графит, Sn, Pb, Fe, Ni или Pt; католит—этиловый спирт „а“ мл + х% раствор едкого натра (800—2а) мл; концентрация *o*-нитроанилина в католите $4 \cdot 10^{-1}$ моль/л = 44,20 г; общий объем католита 800 мл; анод—медная спираль; анолит 2% раствор NaOH; катодная плотность тока 10 а/дм²; температура 40°. Содержание этилового спирта в католите изменялось и соответственно было равно 10, 30, 50, 70 и 90%.

Результаты опытов приводятся в таблице 3. Из данных видно, что при электровосстановлении *o*-нитроанилина на примененных катодах в интервале концентраций растворителя от 10 до 90% повышение концентрации растворителя до некоторого предела благоприятствует увеличению выходов *o*-фенилендиамина по току и по веществу. После достижения этого предела дальнейшее повышение концентрации деполяризатора ведет к заметному понижению выходов продукта восстановления.

Оптимальной концентрацией растворителя является 50%. Понижение выхода *o*-фенилендиамина в разбавленных спиртовых раство-

Таблица 3

Влияние концентрации этилового спирта на выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу (выходы определены методом диазотирования)

Материал катода	Концентрация этилового спирта, %									
	10.0		30.0		50.0		70.0		90.0	
	по току	по в-щест.	по току	по в-щест.	по току	по в-щест.	по току	по в-щест.	по току	по в-щест.
Cu	67.4	80.1	72.2	83.7	78.5	90.7	77.1	88.2	74.3	84.1
Zn	61.5	67.6	65.8	70.6	70.5	76.3	69.4	75.1	65.7	70.7
Hg	73.8	79.8	76.6	83.4	83.6	90.7	79.7	86.6	76.1	81.6
Al	42.9	54.6	45.7	57.1	50.2	61.4	49.3	59.0	44.7	56.4
Графит	60.8	65.9	63.9	68.5	68.3	74.6	65.9	71.3	61.4	67.5
Sn	63.6	70.7	66.4	73.2	72.0	78.2	70.6	75.4	65.8	70.9
Pb	78.7	84.4	81.0	88.3	86.7	94.0	85.1	91.4	80.8	83.3
Fe	54.3	62.5	56.1	65.8	62.5	71.4	60.0	68.5	57.9	64.2
Ni	57.2	64.2	66.7	66.0	66.3	72.9	64.5	69.9	60.2	64.4
Pt	50.8	61.3	54.3	64.9	59.6	71.7	57.3	69.8	53.4	62.8

рах. естественно, вытекает из происходящего уменьшения растворимости *o*-нитроанилина в католите. При высоких концентрациях растворителя выход *o*-фенилендиамина падает, по-видимому, из-за ухудшения электропроводности раствора.

Результаты, полученные нами при изучении влияния состава католита на процесс электровосстановления *o*-нитроанилина, позволяют сделать следующие выводы:

1. При электровосстановлении *o*-нитроанилина повышение концентрации деполяризатора—*o*-нитроанилина до некоторого предела благоприятствует увеличению выходов *o*-фенилендиамина по току, так как при этом улучшаются условия подачи восстанавливаемого вещества к электроду. Дальнейшее повышение концентрации деполяризатора ведет к незначительному падению выхода продукта восстановления. Это, по-видимому, можно объяснить влиянием фактора продолжительности электролиза. Уменьшение выходов при малых концентрациях деполяризатора можно объяснить ухудшением условий выделения основного продукта из католита после электролиза.

Оптимальные выходы *o*-фенилендиамина получаются при концентрации *o*-нитроанилина в католите, равной 5×10^{-2} моль/л. В этом ряду опытов наблюдается приблизительно постоянная разность (3,5—4,4%) между величинами выходов *o*-фенилендиамина по току, полученными двумя различными методами: выделением кристаллического *o*-фенилендиамина и диазотированием. Аналогичная разница получается также при изучении влияния концентраций электролита и растворителя.

2. Повышение концентрации электролита—едкого натра—до некоторого предела благоприятствует увеличению выходов *o*-фенилен-

диамина по току. Дальнейшее повышение концентрации электролита ведет к некоторому падению выхода продукта восстановления.

Оптимальные выходы *o*-фенилендиамина получаются при концентрации едкого натра в катодите, равной 20%. Выходы *o*-фенилендиамина падают в сторону уменьшения концентрации электролита, очевидно, из-за снижения электропроводности катодита, так как при этом падает катодная плотность тока и увеличивается продолжительность электролиза, что в свою очередь ведет к нежелательным побочным реакциям.

3. Повышение концентрации растворителя--этилового спирта до некоторого предела благоприятствует увеличению выходов *o*-фенилендиамина по току. Дальнейшее повышение концентрации растворителя ведет к некоторому падению выхода продукта восстановления.

Оптимальные выходы *o*-фенилендиамина получаются при 50%-ной концентрации этилового спирта. Выходы *o*-фенилендиамина падают в сторону уменьшения концентрации растворителя из-за плохой растворимости *o*-нитроанилина в катодите, а при высоких концентрациях растворителя—из-за ухудшения электропроводности катодита.

Институт тонкой органической химии

АН АрмССР

Поступило 10 VIII 1960

Լ. Ե. Տեր-Միննասյան

Օ-ՖԵՆԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻԶԱԿԱՆ ԲԱՐՈՒՄԸ

Հաղորդում IV: Կաթոլիտի բաղադրության և ազդեցությունը *o*-Եիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման վրա

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մեր նախորդ աշխատանքներում ցույց է տրված, որ կաթոդի նյութը, հոսանքի կաթոդալին խտությունը և շերտաստիճանը զգալի ազդեցություն են գործում *o*-նիտրոանիլինի էլեկտրաքիմիական վերականգնման պրոցեսի վրա, ըստ որում հատկապես զգալի է կաթոդի նյութի ազդեցությունը: Սակայն կաթոլիտի բաղադրությունը նույնպես կարևոր գործոն է օրգանական միացությունների էլեկտրավերականգնման ռեակցիաներում: Այդ պատճառով էլ այս աշխատանքի նպատակն է եղել ուսումնասիրել կաթոլիտի բաղադրության ազդեցությունը *o*-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման վրա:

Այդ ուղղությամբ կատարված փորձերի արդյունքները թույլ են տալիս անել հետևյալ եզրակացությունները:

1. Դեպոլյարիզատորի, էլեկտրոլիտի (NaOH) և լուծիչի (C₂H₅OH) կոնցենտրացիայի բարձրացումը մինչև որոշ սահման նպաստում է *o*-ֆենիլինդիամինի ելքերի մեծացմանը, որից հետո նրանց կոնցենտրացիայի հետագա մեծացումը որոշ չափով իջեցնում է վերականգնման պրոդուկտի ելքերը: Դեպոլյարիզատորի վերաբերմամբ այդ հավանաբար կարելի է բացատրել էլեկտրոլիզի տեղումնային գործոնի ազդեցությամբ:

2. օ-Ֆենիլլինդիամինի ամենամեծ ելքերը տվյալ կաթոդի վրա ստացվում են օ-նիտրոանիլինի $5 \cdot 10^{-2}$ մոլ/լ կոնցենտրացիայի դեպքում, ըստ որում օ-ֆենիլլինդիամինի օպտիմալ ելքերն ըստ հոսանքի և ըստ նյութի ստացվել են պղնձից (82,3⁰/₀, 94,4⁰/₀), սնդիկից (87,2⁰/₀, 94,4⁰/₀) և կապարից (90,9⁰/₀, 97,4⁰/₀) պատրաստված կաթոդների վրա:

օ-Ֆենիլլինդիամինի ամենամեծ ելքերը տվյալ կաթոդի վրա ստացվում են նատրիումի հիդրօքսիդի 2⁰/₀ լուծույթի դեպքում, ըստ որում օ-ֆենիլլինդիամինի օպտիմալ ելքերն ըստ հոսանքի և ըստ նյութի ստացվել են պղնձից (78,5⁰/₀, 90,7⁰/₀), սնդիկից (83,6⁰/₀, 90,7⁰/₀) և կապարից (86,7⁰/₀, 94,0⁰/₀) պատրաստված կաթոդների վրա:

3. օ-Ֆենիլլինդիամինի ամենամեծ ելքերը տվյալ կաթոդի վրա ստացվում են էթիլային սպիրտի 50⁰/₀ լուծույթի դեպքում, ըստ որում օ-ֆենիլլինդիամինի օպտիմալ ելքերն ըստ հոսանքի և ըստ նյութի ստացվել են պղնձից (78,5⁰/₀, 90,7⁰/₀), սնդիկից (83,6⁰/₀, 90,7⁰/₀) և կապարից (86,7⁰/₀, 94,0⁰/₀) պատրաստված կաթոդների վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

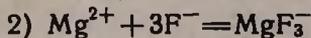
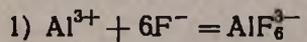
1. Л. Е. Тер-Минасян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 173 (1957).
2. Он же, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 75 (1958).
3. Он же, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 221 (1958).

В. М. Тараян

Потенциометрические реакции осаждения и комплексообразования с платиновым индикаторным электродом*

Трудность фиксации момента эквивалентности особенно дает о себе знать в методах осаждения и комплексообразования. Физико-химические методы определения конечной точки титрования, в частности потенциометрия, несколько способствуют решению этой задачи, но далеко не полностью ее разрешают. Как известно, возможность использования той или иной химической реакции для потенциометрического определения вещества в большинстве случаев зависит от выбора подходящего индикаторного электрода. Для индицирования конечной точки титрования в реакциях осаждения или комплексообразования могут служить электроды, реагирующие или на определяемые ионы металла, или на осадители и комплексообразователи. Одновременно указанные электроды не должны разрушаться исследуемым раствором и должны мгновенно и концентрационно правильно реагировать на изменение концентрации ионов. С этой точки зрения для прямого титрования, с применением реакции осаждения и комплексообразования, особенно пригодными оказались серебряные и ртутные электроды.

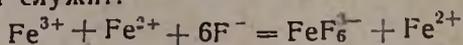
Однако возможность определения других металлов значительно расширяется благодаря применению платинового электрода, если осадитель или комплексообразователь, или определяемый компонент показывает совершенно определенный потенциал окисления—восстановления. Это относится, например, к реакциям осаждения ферроцианидами натрия и калия в присутствии небольших количеств феррициановых ионов. К сожалению, применимость метода ограничена, так как некоторые металлы дают осадки непостоянного состава. Несравненно удачнее оказалось применение Тредвеллом и Бернаскони [1] платинового электрода в потенциометрическом определении алюминия и магния фтор-ионом. В качестве потенциалобразующей пары авторами была избрана Fe^{3+}/Fe^{2+} -система. Как алюминий, так и магний образуют с фтором комплексные соли:



В присутствии избытка фтористой соли потенциал падает вслед-

* Экспериментальная часть выполнена совместно с Е. Овсепян.

ствии образования комплексной фтористой соли железа, т. е. индицирующей реакцией служит:



Непосредственно, без какой-либо индицирующей системы, платиновый электрод к реакциям осаждения был применен Атанасиу для определения бария, свинца и ртути—хроматом [2], церия, лантана и тория—оксалатом [3]. Метод применим к нейтральным растворам, и присутствие кислот, в особенности буферных растворов, вполне устраняет появление скачка потенциала. Последний зависит от внезапного изменения концентрации водородных ионов в эквивалентной точке, т. е., согласно Кольтгофу [4], имеет место „гидролитическая реакция осаждения“.

Платиновый электрод в методе Атанасиу служит индикатором для водородных ионов и может быть заменен любым другим электродом с водородно-ионной функцией.

Настоящим исследованием мы преследовали цель применением платинового индикаторного электрода возможно полнее использовать в потенциометрии многочисленные реакции осаждения и комплексообразования. В качестве потенциалобразующей пары была избрана система $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Как известно, трехвалентное железо образует стабильные комплексы с целым рядом ионов, например фтор-, фосфат- и пирофосфат-ионами, оксалат-ионом и анионами многих органических кислот.

Перечисленные анионы одновременно известны и как осадители и комплексообразователи для ряда других ионов. Это обстоятельство делает возможным применение указанных ионов, с использованием потенциалобразующей системы $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$, для разработки потенциометрического определения ряда катионов. Для начала были использованы анионы, наиболее часто применяемые в аналитической практике: F^- , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Используя в качестве титрующей жидкости фтористый натрий и щавеловокислый аммоний, нам удалось доказать возможность потенциометрического определения бериллия [5] и кальция [6]. Ниже приводятся результаты потенциометрического определения тория вышеупомянутыми четырьмя анионами.

Титрование тория

В качестве испытуемого раствора был использован раствор азотнокислого тория, не содержащий совершенно сульфат-иона*. Титр указанного раствора тория устанавливался весовым методом, после предварительного осаждения его в виде оксалата или гидроокиси. Соли тория [7, 8] гидролизуются примерно с $\text{pH}=3,5$, а потому кислотность раствора перед титрованием доводилась до $\text{pH}=2-2,5$. С этой целью применялся индикатор тимолблау, имеющий, как известно, 2

* Присутствие сульфат-иона препятствует полному осаждению тория, образуя довольно стабильный комплекс.

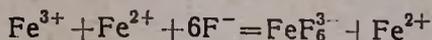
интервала перехода окраски: первый при $\approx 1,2-2,8$ (розовый—желтый), а второй $8,0-9,6$ (желтый—синий). Таким образом, испытуемый раствор перед титрованием имел оранжевую окраску (середина первого интервала перехода окраски).

Титрование производилось на холоду, в водных и водно-спиртовых (50 %) растворах. Объем титруемого раствора после прибавления спирта не превышал 60—70 мл.

Для индицирования конечной точки прибавлялась одна капля свежеприготовленного 1 н. раствора FeCl_2 . Во всех случаях титрование велось в атмосфере CO_2 , устраняющего влияние кислорода воздуха на титруемую систему и одновременно перемешивающего раствор. Измерения производились с помощью обычной компенсационной установки по Поггендорфу, со стрелочным гальванометром ($1^\circ = 0,09 \cdot 10^{-6} \text{A}$) в качестве нульинструмента и с насыщенным каломельным электродом сравнения. Индикаторным электродом служила пластинка из гладкой платины поверхностью в $1-1,5 \text{ см}^2$.

А. Титрование фтористым натрием. Титр фтористого натрия устанавливался потенциометрически, согласно методу Тредвелла [1], титрованным раствором хлористого алюминия.

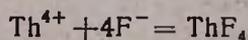
Для успешного течения индицирующей реакции:



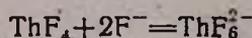
необходимо присутствие спирта и хлористого натрия; поэтому раствор насыщался последним.

Как индицирующая реакция, так и реакция комплексообразования тория со фтором зависят от кислотности раствора; ниже $\text{pH} \sim 2,1$ индицирующая реакция не имеет места, а выше $\text{pH} = 3,5$ торий осаждается в виде гидроокиси. Поэтому необходимо было исследовать, как изменяется начальная кислотность раствора тория в процессе титрования. С этой целью сначала были поставлены опыты потенциометрического титрования тория фтористым натрием с применением хингидронного электрода. Полученные результаты приведены в виде кривой на рисунке 1.

Из приведенной кривой видно, что кислотность раствора почти не изменяется вплоть до первой эквивалентной точки, т. е. до полного завершения реакции:



Затем наблюдается резкий изгиб кривой, свидетельствующий о заметном изменении концентрации водородных ионов в титруемом растворе. По достижении второй эквивалентной точки, т. е. после завершения реакции комплексообразования:



нарастание pH заметно ослабевает. Из кривой также видно, что во второй точке эквивалентности pH выше 3,5. Следовательно, часть

тория осаждается в этих условиях в виде гидроокиси, не перейдя полностью в комплекс. Последующие титрования с ферри-ферро-электродом вполне подтвердили указанное соображение (см. крив. на рис. 2 и табл. 1, опыты № 1—3).

При рассмотрении кривой № 2 явно заметны 2 скачка потенциала: первый—приблизительно соответствующий образованию ThF_4 , а второй—несколько раньше, чем это соответствует образованию комплекса Na_2ThF_6 . Процесс титрования, т. е. установка потенциала до достижения первого скачка потенциала, протекает очень медленно, затем при переходе к реакции

комплексообразования заметно ускоряется. Наблюдаемый затем преждевременный скачок потенциала вызван частичным осаждением тория в виде гидроокиси.

Титрование растворов с более высокой начальной кислотностью привело к иным результатам. Ввиду высокой начальной кислотности первый скачок потенциала вовсе не наблюдается, а второй наступает в эквивалентной точке (см. рис. 3 и табл. 1, опыты 4, 5).

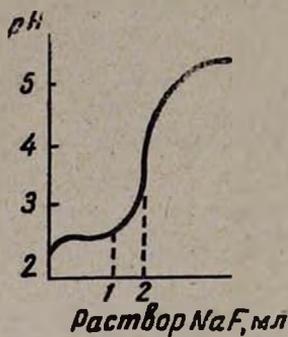


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования тория (хингидронный электрод): 1—первая точка эквивалентности, 2—вторая точка эквивалентности.

Так как повышение pH раствора в процессе титрования находится в прямой зависимости от концентрации титруемого раствора, то добавление необходимого количества кислоты несколько затруднительно, в особенности в случае с разбавленными растворами, где при подкислении очень часто можно наблюдать исчезновение и второго скачка потенциала, так как pH титруемого раствора остается ниже 2,1—2,2.

При титровании разбавленных растворов* объемом в 40—60 мл (после разбавления наполовину спиртом), содержащих не более 0,05—0,06 г ThO_2 , удается получить кривую с упомянутыми уже 2 скачками потенциала, из которых второй наблюдается в эквивалентной точке (см. табл. 1, опыты 6—9). При титровании тория в концентрациях менее вышеупомянутой первый скачок не всегда наблюдается. Величина скачка потенциала с разбавлением заметно уменьшается. Для ускорения процесса титрования лучше сразу титровать до второго скачка,

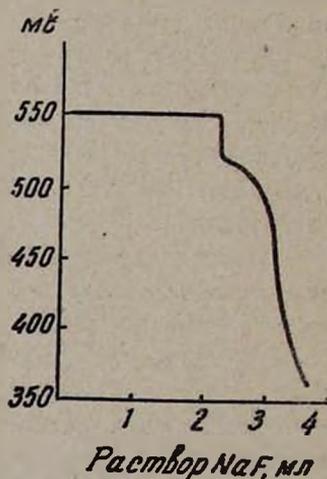


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования тория (ферри-ферро-электрод).

* Без предварительного подкисления.

Таблица 1

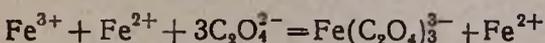
Определение тория NaF

Взято ThO ₂ в г	Нормальн. титруем. раствора	Объем титр. раствора в мл	Нормальн. NaF	Найдено ThO ₂ в г	pH в точке эквивалент.	% ошибки
0,1326	0,1004	20	0,3469	0,1225	4,04	-7,63
0,0663	0,0335	30	0,3469	0,0595	4,15	-10,25
0,0873	0,0662	20	0,3469	0,0801	4,23	-7,90
0,1326	0,1004	20	0,3469	0,1316	2,58	-0,75
0,0663	0,0335	30	0,3469	0,0664	3,37	+0,15
0,0221	0,0067	50	0,1387	0,0222	2,90	+0,45
0,0221	0,0067	50	0,1387	0,0222	2,95	+0,45
0,01326	0,0067	30	0,0694	0,01329	3,40	+0,23
0,01326	0,0033	60	0,0694	0,01328	—	+0,15

наступающего при потенциале 0,50—0,40 в. Величина эта колеблется в зависимости от pH титруемого раствора.

Б. Титрование оксалат-ионом. Применялись 0,02—0,2 н. растворы щавелевой кислоты, щавелевокислого аммония и щавелевокислого натрия (препараты х. ч.). Начальная кислотность—как и в предыдущих титрованиях: pH=2,0—2,5 (индикатор тимолблау). В некоторых опытах кислотность раствора повышалась до pH=1,2—1,5 добавлением нескольких капель 1 н. соляной кислоты.

Предварительными опытами было установлено, что индицирующая реакция:



осуществима в интервале pH от 1 до 4.

Титровались как водные, так и водноспиртовые (50%) растворы, объем которых не превышал 60—70 мл. В процессе титрования потенциал устанавливался мгновенно, а в эквивалентной точке несколько медленнее, и надо было выждать приблизительно 1—2 минуты для получения постоянного значения. В конечной точке скачок потенциала велик и поэтому кривая титрования имеет резкий изгиб в эквивалентной точке (см. рис. 4).

В водных растворах скачок потенциала несколько уменьшается; поэтому почти все титрования производились в водноспиртовом 50%-ном растворе. При применении в качестве титрующей жидкости щавелевой кислоты в начале титрования наблюдается повышение окислительного

Известия XIII, 5—22

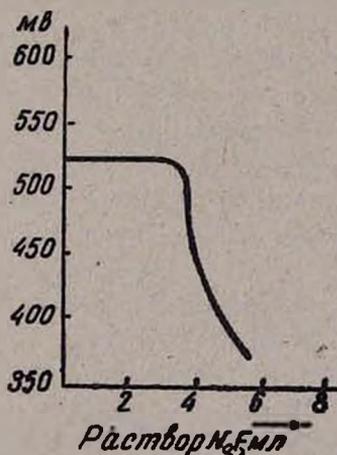
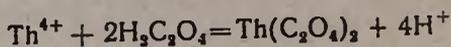


Рис. 3. Кривая потенциометрического титрования тория (ферри-ферро-электрод).

потенциала титруемой системы, что отмечается соответствующим образом на кривой. Это объясняется повышением кислотности раствора согласно реакции:



Для подтверждения указанных соображений были произведены потенциометрические титрования растворов тория оксалат-ионом с

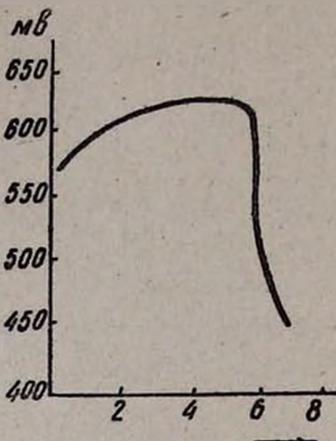


Рис. 4. Кривая потенциометрического титрования тория щавелевой кислотой (ферри-ферро-электрод).

применением хингидронного электрода. Из полученной кривой (см. рис. 5) ясно видно, что кислотность титруемого раствора в начале титрования заметно повышается (с $\text{pH} = 2,2$ до $\text{pH} = 1,7$).

Объем раствора щавелевой кислоты, мл	pH
0	2,2
2	2,0
4	1,9
6	1,8
8	1,75
10	1,7

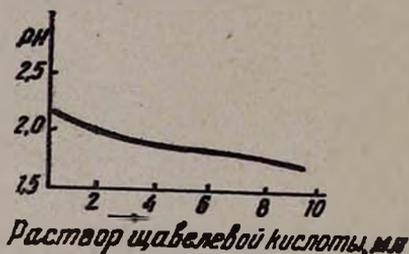


Рис. 5. Кривая потенциометрического титрования тория щавелевой кислотой (хингидронным электродом).

В следующих опытах вместо щавелевой кислоты был применен оксалат аммония. О точности результатов, полученных как с помощью щавелевой кислоты, так и оксалата аммония, можно судить на основании данных, приведенных в таблице 2.

Третья титрующая жидкость, оксалат натрия, оказалась совершенно непригодной: данные, полученные с ее помощью, резко отличались от теоретических. Так же неудачными оказались результаты титрования тория щавелевой кислотой в присутствии чувствительных количеств ионов натрия и калия. Добавление иона аммония также искажает результаты титрования, но ошибка определения в последнем случае не превышала $+1,5\%$. Таким образом, потенциометрическое определение тория оксалат-ионом протекает очень быстро, результаты достаточно точны, но метод неприменим в присутствии ионов натрия и калия.

В. Титрование фосфат- и пирофосфат-ионами. В качестве титрующей жидкости, содержащей фосфат-ион, был применен трехзамещенный фосфат натрия. Пирофосфат натрия готовился нами согласно Ванينو [9]. Перед установкой титра определенный объем его предварительно, путем гидратации*, переводился в ортофосфат. В обоих

* Гидратация осуществлялась продолжительным кипячением раствора $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в присутствии азотной кислоты.

Таблица 2

Потенциометрическое определение тория оксалат-ионом

Взято ThO_2 в г	Нормальн. титруемого раствора	Объем титруемого раствора	Титрующий реактив	Найдено ThO_2 в г	Ошибки в %	Примечание
0,0674	0,0223	45	0,2 н. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,0671	-0,44	водноспиртов. раств.
0,0606	0,0230	40	.	0,0606	0,00	.
0,0606	0,0230	40	.	0,0606	0,00	.
0,0455	0,0230	30	0,1 н. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,0456	+0,22	.
0,0455	0,0459	15	.	0,0455	0,00	водный раствор
0,0312	0,0230	20	.	0,0312	0,00	водноспиртов. раств.
0,0303	0,0230	20	.	0,03025	-0,17	.
0,0303	0,0459	10	.	0,03025	-0,17	водный раствор
0,01212	0,00459	40	0,02 н. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,01208	-0,33	водноспиртов. раств.
0,00606	0,00184	50	.	0,00607	+0,16	.
0,00364	0,00092	60	.	0,00366	+0,55	.

случаях для установки титра был применен весовой метод (весовая форма $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Концентрации титрующих растворов—0,2—0,25 н. Предварительными опытами было установлено, что PO_4^{3-} -ион взаимодействует с ионом Fe^{3+} в интервале $\text{pH}=2,5-4,0$, а пирофосфат-ион образует с Fe^{3+} весьма устойчивый комплекс в интервале pH от 1 до 4 и выше. Необходимо было также выяснить, как меняется кислотность титруемого раствора в процессе титрования. С этой целью раствор тория титровался фосфатом и пирофосфатом, а изменения концентрации водородных ионов титруемого раствора регистрировались хингидронным электродом. Полученные результаты выражены в виде кривых на рисунках 6 и 7.

Приведенные кривые говорят о том, что в процессе титрования тория фосфатом кислотность раствора понижается заметнее, чем в случае с пирофосфатом. Отсюда следовало, что при больших количествах тория в процессе титрования фосфатом легко можно было достигнуть pH осаждения гидроксида тория ($\text{pH}=3,5$) и получить низкие результаты. Иначе говоря, при замене

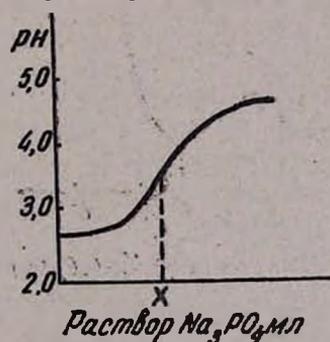


Рис. 6. Кривая потенциометрического титрования тория Na_2PO_4 (хингидронный электрод); x — точка эквивалентности.

Таблица 3

Потенциометрическое определение тория $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Взято ThO_2 в г	Нормальность титруем. раствора	Нормальн. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Найдено ThO_2 в г	Отклонение в %	Объем титруем. раствора
0,1326	0,0335	0,2263	0,1328	+0,15	60,0
0,0997	0,0335	0,2263	0,0999	+0,20	65,0
0,0497	0,0335	0,2263	0,0499	+0,40	33,0
0,0442	0,0335	0,0905	0,0443	+0,23	20,0
0,01326	0,0067	0,0453	0,01331	+0,58	30,0
0,01326	0,00335	0,0453	0,01332	+0,45	60,0
0,00884	0,00335	0,0453	0,0089	+0,67	40,0

хингидронного электрода ферри-ферро-электродом следовало ожидать преждевременного скачка потенциала. Это подтвердилось на опыте. Результаты титрования тория фосфат-ионом в присутствии $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -электрода оказались приемлемы только для разбавленных растворов. С другой стороны, невозможно было применять предварительное подкисление титруемого раствора, так как индицирующая реакция ниже $\text{pH}=2,5$ почти не имела места. Указанное обстоятельство, а также и медленная установка потенциала эквивалентной точки при титровании тория фосфат-ионом, вынудили нас отказаться от этого метода титрования.

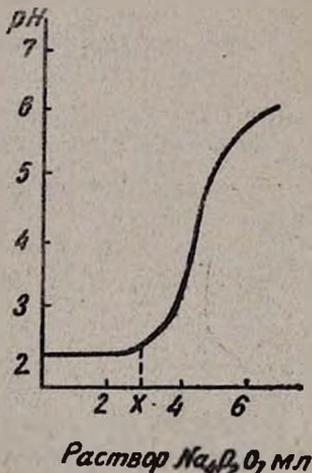


Рис. 7. Кривая потенциометрического титрования тория (хингидронный электрод), x — точка эквивалентности.

При рассмотрении второй кривой (рис. 7) ясно видно, что кислотность титруемого раствора тория не изменяется от прибавления пирофосфата натрия вплоть до самой эквивалентной точки. По достижении последней pH испытуемого раствора заметно возрастает с каждой новой порцией добавляемого пирофосфата. Отсюда следовало, что более высокая начальная кислотность раствора, т. е. $\text{pH} 1,2-2,2$ (в связи с несравненно большей устойчивостью пирофосфатного комплекса железа), позволит закончить титрование при кислотности со значениями pH ниже 3,5. Для проверки приведенных соображений были произведены титрования тория раствором пирофосфата натрия платиновым индикаторным электродом. Титруемый раствор содержал 50% спирта и для индицирования конечной точки к нему до-

бавлялась 1 капля 1 н. раствора хлористого железа. Потенциал в процессе титрования устанавливался довольно быстро. Скачок потенциала был велик и наступал в эквивалентной точке, согласно уравнению:

$\text{Th}^{4+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = \text{ThP}_2\text{O}_7$. О точности полученных результатов можно судить на основании данных таблицы 3.

Кривая титрования тория пирофосфат-ионом приведена на рисунке 8.

Раствор пирофосфата, согласно литературным данным, с течением времени гидратируется. Это обстоятельство должно привести к повышению титра пирофосфата, так как образующийся ортофосфат связывает уже шесть эквивалентов тория вместо прежних четырех. Однако при проверке нами титра пирофосфата с помощью стандартного раствора нитрата тория изменения в титре по истечении трех месяцев обнаружены не были. Таким образом, примененный нами впервые в качестве титрующей жидкости пирофосфат натрия оказался вполне пригодным.

В ы в о д ы

К потенциометрическому определению тория применена потенциалобразующая система $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$. В качестве титрующей жидкости испробованы растворы фторида, оксалата и пирофосфата. Торий титруется всеми упомянутыми анионами с образованием соответствующих труднорастворимых осадков:

- 1) $\text{Th}^{4+} + 4\text{F}^- = \text{ThF}_4$
- 2) $\text{Th}^{4+} + 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 4\text{H}^+$
- 3) $\text{Th}^{4+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = \text{ThP}_2\text{O}_7$

При этом оказалось, что осадок фторида тория, реагируя с избытком фторида: $\text{ThF}_4 + 2\text{F}^- = \text{ThF}_6^{2-}$, образует комплексное соединение, что и отмечается на кривой титрования.

При титровании тория оксалатом и пирофосфатом скачок потенциала в эквивалентной точке особенно велик и потенциал в процессе титрования устанавливается быстро. Потенциометрическому титрованию тория оксалат-ионом мешает присутствие ионов калия и натрия.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 20 IX 1960

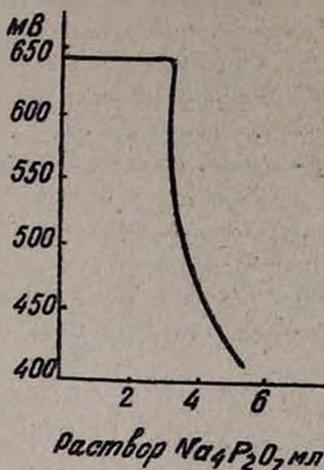


Рис. 8. Кривая потенциометрического титрования тория $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (ферри-ферро-электрод).

Վ. Մ. Թառալան

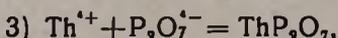
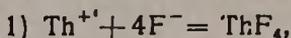
ՆՍՏԵՑՄԱՆ ԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻՈՍԵՏՐԻԿ
ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ ՊԼԱՏԻՆԵ ԻՆԴԻԿԱՏՈՐԱՅԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈՂՈՎ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

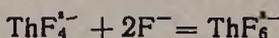
Աշխատանքը նպատակ ունի ընդլայնել նստեցման և կոմպլեքսազոյացման ռեակցիաների կիրառությունը քանակական անալիզում:

Էկվիվալենտ կետը գտնելու համար կիրառվում է Pt/Fe^{++} , Fe^{++} պոտենցիալ գոյացնող սխեման: Հետազոտության առարկան է թորիումի պոտենցիոմետրիկ որոշումը: Որպես տիտրող հեղուկներ փորձված են ֆտորիդի, օքսալատի, պիրոֆոսֆատի և ֆոսֆատի լուծույթները:

Թորիումի աղերի հիդրոլիզից խուսափելու նպատակով տիտրման պրոցեսը ռևուսնասիրված է նաև խինհիդրոնալին էլեկտրոդով: Ստացված արդյունքները թույլ տվին ընտրել թթվության օպտիմալ պայմաններ: Թորիումը հիշված բոլոր անիոններով տիտրվում է առաջացնելով հետևյալ զըժվարալուծ նստվածքները՝



ըստ որում թորիումի ֆտորիդի նստվածքը ֆտորիդի ավելցուկի հետ առաջացնում է նաև կոմպլեքսալին միացություն՝



Դրա հետ կապված տիտրման հիշված ղեպքում ղիտված է պոտենցիալի 2 թռիչք:

Թորիումը պիրոֆոսֆատով և օքսալատով տիտրելիս էկվիվալենտ կետում պոտենցիալի թռիչքն առանձնապես մեծ է: Տիտրման ընթացքում պոտենցիալն արագ է կայունանում: Օքսալատ-իոնով թորիումի պոտենցիոմետրիկ տիտրմանը խանգարում են կալցիում և նատրիում իոնները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. D. Treadwell, B. Bernasconi, *Helv. Chim. Acta* **13**, 500 (1930).
2. J. A. Atanasiu, *J. chim. phys.* **23**, 501 (1926); *C. r.* **182**, 519 (1926).
3. J. A. Atanasiu, *Ztschr. f. anal. Chemie* **112**, 15, 19 (1938); **113**, 276 (1938).
4. И. М. Кольтгоф, Объемный анализ 1. НТХИ, Ленинград, 1930, 68;
И. М. Кольтгоф, Н. Фурман, Потенциометрическое титрование. ОНТИ, Ленинград, 1935, 163.
5. В. М. Тараян, *Зав. лаб.* **8**, 543 (1946).
6. В. М. Тараян, *Зав. лаб.* **5**, 554 (1947).
7. Бриттон, *Водородные ионы*. ОНТИ, Ленинград, 1936, 314.
8. Э. А. Остроумов, *Зав. лаб.* **4**, 404 (1947).
9. Vanino, *Handbuch der präparativen Chemie*, S. 345, Stuttgart, 1925.

А. А. Абрамян, С. М. Аташян и М. А. Бальян

Микроопределение галогенов в органических соединениях

Сообщение II. Новый метод совместного микроопределения хлора и серы в органических соединениях, содержащих С, Н, О, Cl, S и С, Н, О, N, Cl, S

При применении способа, предложенного одним из нас совместно с Саркисян [1],—разложении органических веществ перманганатом калия в запаянных стеклянных трубках—азот, находящийся в соединениях, выделяется в элементарном виде и, следовательно, при меркуриметрическом титровании не мешает определению хлора и брома.

В настоящем сообщении излагается новый способ одновременного микроопределения хлора и серы в органических соединениях, не содержащих и содержащих также азот.

Органические вещества подвергаются разложению перманганатом калия в запаянных стеклянных трубках при температуре 400° в течение часа. При этом они полностью разлагаются, хлор восстанавливается и количественно переходит в ионную форму, а сера окисляется и одновременно соединяется с продуктами разложения $KMnO_4$, образуя растворимые в воде сульфаты. Количество хлор-иона определяют объемным способом—меркуриметрически. Сульфаты осаждают нитратом бария, а затем в полученном $BaSO_4$ определяют серу весовым способом.

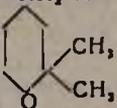
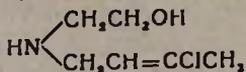
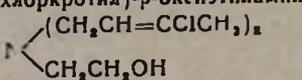
Экспериментальная часть

Микроопределение хлора в хлорорганических соединениях, содержащих также азот. Разложение азотсодержащего хлорорганического соединения и определение в нем хлора производится так, как описано ранее [1]. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Совместное микроопределение хлора и серы в органических соединениях, содержащих С, Н, О, Cl, S и С, Н, О, N, Cl, S. Величина навески зависит от точности весов и от содержания серы в веществе. Навеска должна составлять 4—7 мг, если взвешивают на микроаналитических весах, и 7—20 мг, если применяют весы типа АДВ—200.

Взятие навесок, запивание трубок для разложения, процесс разложения, вскрывание трубок и определение хлора производят так, как описано ранее. После определения хлора для определения серы раствор нагревают до кипения, прибавляют 2—3 мл (с избытком) 5%-ного водного раствора $Ba(NO_3)_2$ (раствор проверяют на отсутствие галогена нитратом серебра; если раствор содержит галогены, последние осаждают из теплого раствора нитратом серебра). Перенос осад-

Таблица 1

Вещества	Навеска в мг	Cl в %		
		вычис- лено	найдено	разница
диметиламинпирирохлоргидрат $\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	7,00		21,85	-0,11
	6,90	21,96	21,81	-0,15
	10,25		21,78	-0,18
	11,62		29,58	-0,35
ди-γ-хлоркротилмочевина $\text{O}=\text{C}(\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2)_2$	15,67	29,93	29,48	-0,45
	12,41		29,49	-0,44
γ-хлоркротилоксиэтиламин	10,32		23,74	+0,02
	14,37	23,72	23,66	-0,06
	9,73		23,63	-0,09
ди-(γ-хлоркротил)-β-оксиэтиламин	12,35		22,71	-0,10
	13,82	29,81	29,50	-0,31
	8,44		29,38	-0,43
1-диметиламино-3-хлор-3-метокси- пентен-2	11,66		20,17	+0,17
	14,39	20,00	20,23	+0,23
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CCl}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	13,70		19,98	-0,02

ка BaSO_4 и фильтрование осуществляют одним из общепринятых методов. Для промывания осадка вместо соляной кислоты применяют дистиллированную воду. После прокаливания сульфат бария взвешивают*.

Серу можно определить также до определения хлора, предварительно осаждая и отделяя ее в виде BaSO_4 , и в фильтрате определить хлор.

Хотя в обоих случаях получаются совпадающие результаты, однако рекомендуется сначала определять хлор. В противном случае при промывании осадка BaSO_4 фильтрат получается объемистый и для его уменьшения требуется продолжительное выпаривание. Рекомендуется при навеске 4—7 мг употреблять бидистиллат и 0,0075—0,01 н. раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Результаты анализа некоторых веществ по вышеописанному методу приведены в таблице 2.

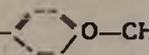
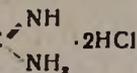
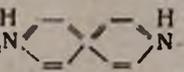
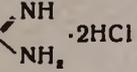
В ы в о д ы

Предложен новый микрометод совместного определения хлора и серы в органических соединениях.

Разложение органических веществ проводится перманганатом калия. При этом находящиеся в соединениях азот и сера не мешают определению хлора.

* В настоящее время наша лаборатория разрабатывает объемный способ определения серы.

Таблица 2

Вещества	Навеска в мг	Cl в %			S в %				
		вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница		
бензолсульфохлорид $C_6H_5SO_2Cl$	6,058 4,456 7,812	20,11	20,21 20,48 20,42	+0,10 +0,37 +0,31	18,13	18,58 18,25 18,27	+0,45 +0,12 +0,14		
N-γ-нафтил-γ-хлоркротилсульфамид $CH_2CCl=CHCH_2SO_2N$ 	5,460 6,182 5,745		11,86	12,17 12,05 12,42		+0,31 +0,19 +0,44	10,82	10,66 10,88 10,75	-0,16 +0,08 -0,07
N-(п-метоксифенил)-γ-хлоркротилсульфамид $CH_2CCl=CHCH_2SO_2N$ 	6,110 4,432 4,762			12,92		12,62 12,74 12,65		-0,30 -0,18 -0,27	11,67
диэтиламиноэтилзотиоуранум-хлоргидрат $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C$  $\cdot 2HCl$	4,540 4,762 6,115	28,74			28,49 28,80 28,54	-0,25 +0,06 -0,20		12,95	
ди-N, N-(γ-хлоркротилсульфо)бензидин $CH_2CCl=CHCH_2SO_2N$ 	5,726 6,110 4,996		14,51		14,40 14,67 14,77	-0,11 +0,16 +0,26	13,08		
диметиламиноэтилзотиоуранум-хлоргидрат $(CH_3)_2NCH_2CH_2S-C$  $\cdot 2HCl$	5,686 6,548 6,197			32,33	32,33 32,33 32,13	+0,05 +0,06 -0,20			14,54

Определение хлора в азотосодержащих хлорорганических соединениях выполняется таким же способом, как и в случае соединений, не содержащих азот.

Точность определения хлора колеблется в пределах $\pm 0,06-0,45\%$, а для серы $\pm 0,03-0,50\%$.

Ա. Ս. Աբրահամյան, Ս. Մ. Աբաջյան եւ Մ. Ա. Բալյան

ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ՄԻԿՐՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԵՋ

Հաղորդում II: C, H, O, Cl, S և C, H, O, N, Cl, S բաղադրությունն ունեցող օրգանական միացությունների մեջ քլորի և ծծումբի համատեղ որոշման նոր միկրոեղանակ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մշակել ենք քլոր պարունակող ծծումբօրգանական միացությունների մեջ քլորի և ծծումբի համատեղ որոշման նոր միկրոեղանակ:

Ազոտ պարունակող քլորօրգանական միացությունների քայքայումը $KMnO_4$ -ի միջոցով կատարելիս ազոտը հիմնականում փոխարկվում է էլեմենտար ազոտի: Քլորի որոշումը ոչնչով չի տարբերվում ազոտ չպարունակող քլորօրգանական միացությունների մեջ քլորի որոշման եղանակից:

Կալիումի պերմանգանատի օգնությամբ օրգանական միացությունները քայքայելիս նրանց մեջ եղած ծծումբը չի խանգարում քլորի որոշմանը:

Քլոր-իոնը մերկուրիմետրիկ եղանակով որոշելուց հետո լուծույթում եղած SO_4^{--} -իոնը նստեցնում ենք բարիումի նիտրատի օգնությամբ և $BaSO_4$ մեջ ծծումբը որոշում կշռալին եղանակով:

Քլորի որոշման ճշտությունը տատանվում է $\pm 0,06$ — $0,45\%$ -ի, իսկ ծծումբինը՝ $0,03$ — $0,50\%$ -ի սահմաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Абрамян, Р. С. Сарксян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 341 (1959).

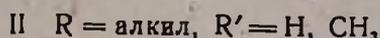
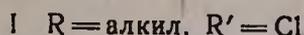
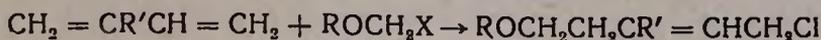
С. А. Вартамян, Г. А. Мусаханян и Л. В. Оганова

Химия аллилхлоридов

Сообщение I. Синтез 1-нитрило-5-алкоксипентенов-2

Недавно в нашей лаборатории было установлено, что α -хлорэфиры в присутствии хлористого цинка гладко присоединяются к 2-хлорбутадиену-1,3 только в положении 1,4. Таким путем был синтезирован целый ряд новых, ранее неописанных 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 (I) и изучены некоторые их химические превращения [1].

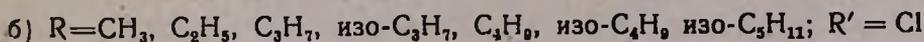
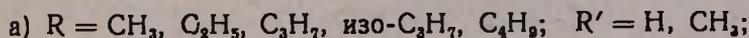
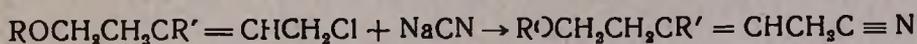
Было известно, что α -хлорэфиры также присоединяются к бутадиену-1,3 и 2-метилбутадиену-1,3 с образованием 1-хлор-5-алкоксипентенов-2 (II) [2]:



В последнее время карбоновые кислоты, содержащие C₅—C₁₁, и их эфиры нашли широкое применение в качестве исходных соединений для синтеза новых пластификаторов и моющих средств [3]. Поэтому разработка нового метода синтеза 4-алкоксикарбоновых кислот могла бы иметь не только синтетический интерес, но и практическое значение.

Для синтеза указанных выше алкоксикислот и их эфиров мы наметили путь синтеза соответствующих 5-алкоксинитрилов (III), а затем путем их гидролиза и алкоголиза получить отвечающие им кислоты и эфиры. Поэтому в настоящей статье мы поставили себе целью исследовать реакцию взаимодействия 5-алкоксихлоридов (I и II) с цианистым натрием.

Оказалось, что аналогично 1,3-дихлорбутену-2 [4] 1,3-дихлор-5-алкоксипентены-2 в водноспиртовом растворе ацетона в присутствии иодистого калия в течение 8—12 часов при 50° реагируют с цианистым натрием и с хорошими выходами дают соответствующие нитрилы. Реакция аналогично идет и с 1-хлор-3-метил-5-алкоксипентенами-2, а также с 1-хлор-5-алкоксипентенами-2.

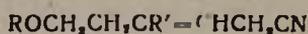


Строение полученных нитрилов доказано на примере 1-нитрило-3-метил-5-этоксипентенов-2. Окислением вышеуказанного нитрила с помощью перманганата калия был выделен метил-β-этоксипентилкетон и циануксусная кислота.

Экспериментальная часть

Получение 1-нитрило-5-алкоксипентенов-2. В трехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, была помещена смесь 1,2 моля цианистого натрия, 0,33 моля иодистого калия в 360 мл ацетона, 360 мл спирта, 180 мл воды и в течение одного часа вносился 1 моль соответствующего хлорида. Реакционная смесь перемешивалась на водяной бане при 50° в течение 8—12 часов. После отгонки растворителя смесь экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт промывался водой, высушивался серноокислым магнием и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме.

Условия реакции и константы синтезированных нитрилов приведены в таблице.



R	R'	Количество хлорида в 2	Количество NaCN в 2	Продолжит. реакции в час.	Выход в %	Т. кип. в °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ N в %	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	Cl	50	21,5	14	71,2	92—94/3	1,4702 [7]					
C ₂ H ₅	Cl	10	4	10	83,9	97—98/3	1,4690 [7]					
C ₃ H ₇	Cl	15	4,4	10	62	106—107/3	1,4660	1,0356	50,21	49,62	7,88	7,42
изо-C ₃ H ₇	Cl	15	4,4	9	56,3	93—95/2	1,4640	1,0419	49,64	49,62	7,88	7,42
C ₄ H ₉	Cl	15	4,1	15	56	109—110/2	1,4650	1,0289	54,46	54,24	7,23	6,94
изо-C ₄ H ₉	Cl	50	13,8	14	55,6	110—111/4	1,4580	1,0137	54,50	54,24	7,45	6,94
изо-C ₅ H ₁₁	Cl	82	20	14	61,2	125—126/2	1,4610	0,9907	59,71	58,86	6,05	6,40
CH ₃	CH ₃	22	8,6	14	49	89—90/4	1,4525	0,9390	39,93	40,20	10,36	10,07
C ₂ H ₅	CH ₃	10	3,3	10	73,4	85—86/3	1,4570	0,9451	44,17	44,75	9,03	9,12
C ₃ H ₇	CH ₃	8,5	3,7	10	55,5	95—96/3	1,4515	0,9059	49,82	49,37	8,33	8,38
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	25	11,1	14	48,5	94—95/4	1,4505	0,9271	48,52	49,37	8,45	8,38
C ₄ H ₉	CH ₃	15	4,6	12	66,4	99—101/2	1,4530	0,9176	53,31	53,95	7,97	7,70
CH ₃	H	14	6,1	10	68,3	76—78/4	1,4520	0,9520	35,41	35,52	11,26	11,20
C ₂ H ₅	H	16	6,4	12	61,3	76—77/2	1,4450	0,9150	40,41	40,13	10,34	10,07
C ₃ H ₇	H	10	3,6	10	55,3	88—89/2	1,4470	0,9028	45,01	44,76	9,30	9,15
изо-C ₃ H ₇	H	10	3,6	10	49,9	89—90/4	1,4460	0,8991	45,20	44,76	9,18	9,15
C ₄ H ₉	H	13	4,3	12	50,6	83—85/2	1,4470	0,9078	49,16	49,37	8,34	8,38

Окисление 1-нитрило-3-метил-5-этоксипентена-2. В ту же колбу была помещена смесь 8,4 г 1-нитрило-3-метил-5-этоксипентена-2 и 100 мл воды. При интенсивном перемешивании и охлаждении ледяной водой (5—8°) небольшими порциями было прибавлено 17,5 г

мелкорастертого марганцевокислого калия в течение 4 часов. Смесь оставлена на ночь, на следующий день перемешана в течение 4 часов и отфильтрована. Окись марганца несколько раз промыта горячей водой, нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сернокислым магнием и после отгонки эфира разогнаны в вакууме. Получен 1 г метил- β -этоксипентилкетона с т. кип. $89-90^\circ$ при 10 мм, n_D^{20} 1,4700, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавился при $99-100^\circ$ (из спирта). По литературным данным, 2,4-динитрофенилгидразон этого кетона имеет т. пл. 100° [5].

Из кислой фракции выделены кристаллы с т. пл. 65° , по литературным данным, циануксусная кислота имеет т. пл. 66° [6].

В ы в о д

Синтезированы новые, ранее не описанные 1-нитрило-3-хлор-5-алкоксипентены-2, 1-нитрило-3-метил-5-алкоксипентены-2 и 1-нитрило-5-алкоксипентены-2 и доказано их строение.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 17 IX 1960

Ս. Հ. Վարդանյան, Գ. Ս. Մուսայանյան, Լ. Վ. Օզանովա

ԱՆԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում 1: 1-Նիտրիլ-5-ալիլօքսիպենտեն-2-ենի սինթեզը

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր լաբորատորիայում նախկինում ցույց է տրված, որ α -քլորեթերները ցինկի քլորիդի ներկայությամբ հեշտությամբ միանում են 2-քլորբուտադին-1,3-ին միայն 1,4-դիզքում: Այս ճանապարհով սինթեզված են մի շարք նոր, դրականության մեջ չնկարագրված 1,3-դիքլոր-5-ալիլօքսիպենտեն-2-ներ և ուսումնասիրված են նրանց քիմիական սոխարկումները:

Հայտնի է, որ քլորեթերները նույնպես միանում են բուտադին-1,3-ին և 2-մեթիլբուտադին-1,3-ին, առաջացնելով 1-քլոր-5-ալիլօքսիպենտեն-2-ներ:

Վերջին ժամանակներս C_5-C_{13} պարունակող կարբոնական թթուները և նրանց եթերները, որպես ելանյութեր, լայն կիրառություն են գտել նոր պլաստիֆիկատորների և լիպոզոլ նյութերի ստացման համար: Այսպիսով, δ -ալիլօքսիկարբոնական թթուների ստացման նոր եղանակի մշակումը կարող է ներկայացնել ոչ միայն սինթետիկ հետաքրքրություն, այլև ստանալ գործնական նշանակություն:

Վերը հիշատակված ալիլօքսիթթուների և նրանց եթերների ստացման նպատակով մենք ցույց ենք տվել 3-ալիլօքսինիտրիլների սինթեզի եղանակ: Դրանց հիդրոլիզով և ալկոհոլիզով պետք է ստացվեն համապատասխան թթուներ և եթերներ:

Հողվածում մենք նպատակ ենք դրել ուսումնասիրել 5-ալիօքսիքլորիդների (1 և 2) և նատրիումի ցիանիդի փոխազդման ուսուցիչան:

Պարզված է, որ 1 3-դիքլոր-5-ալիօքսիպենտեն-2-ները ացետոն-սպիրտ ջրալին լուծույթում կալիումի լողիդի ներկայությամբ 8—12 ժամվա ընթացքում 50°-ում առկայության մեջ են մտնում նատրիումի ցիանիդի հետ և լավ ելքերով տալիս են համապատասխան նիտրիլները: Վերը նկարագրված ուսուցիչան նման են ընթանում նաև 1-քլոր-3-մեթիլ-5-ալիօքսիպենտեն-2-ի, ինչպես նաև 1-քլոր-5-ալիօքսիպենտեն-2-ի հետ:

Ստացված նիտրիլների կառուցվածքն ապացուցված է 1-նիտրիլ-3-ալիօքսիպենտեն-2-ի օրինակի վրա:

Վերը նկարագրված նիտրիլը կալիումի պերմանգանատի օդնույթում օքսիդացնելիս անջատված է մեթիլ-էթօքսիէթիլկետոն և ցիանքացախաթթու:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Л. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 195 (1957).
2. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН 4, 427; 5, 541 (1946).
3. К. Г. Мизуч, Р. А. Лапина, Хим. наука и пром. 4, 5, 592 (1959).
4. М. Fellzon, M. Julia, С. г. 235, 1654 (1952); С. А. Вардамян, ЖПХ 25, 1322 (1952); В. Д. Азатян, М. А. Арахелян, Научно-исследовательские работы хим. институтов и лабораторий АН СССР 310, 1941—1943.
5. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, С. Г. Мацоян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ 23, 1986 (1953).
6. И. Хейльброн, Словарь органических соединений 1. ИЛ, Москва, 1944, 585.
7. С. А. Вартамян, Л. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, СХН 11, 263 (1958).

А. Н. Акопян и А. М. Саакян

Исследования в области химии дивинилацетилена и его галоидопроизводных

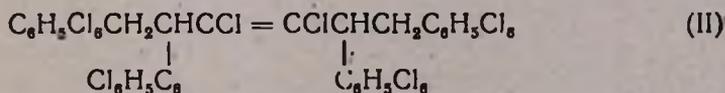
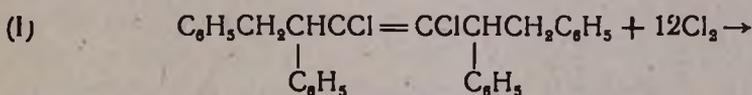
Сообщение V. Некоторые реакции 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что при конденсации бензола с 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексеном-3 (продукт хлорирования дивинилацетилена) [2] одним из основных продуктов конденсации является 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексен-3. В настоящей работе излагаются результаты изучения некоторых реакций (хлорирование, нитрование) указанного тетрафенилдихлоргексена-3, а также свойства и превращения полученных хлор- и нитропроизводных.

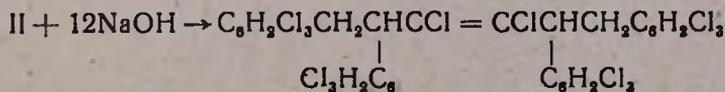
При хлорировании тетрафенилдихлоргексена-3, в зависимости от условий хлорирования, можно было ожидать продуктов как замещения, так и присоединения. Из литературы известно, что хлорирование хлористого бензила при освещении солнечными лучами приводит к образованию $C_6H_5Cl_2-CHCl_2$ [3].

Одновременно известно, что из общеизвестных пестицидов гексахлоран „ДДТ“ и др. принадлежат к числу аналогичных соединений.

Поставленные нами опыты хлорирования тетрафенилдихлоргексена-3 в растворе четыреххлористого углерода при освещении электролампой в 1000 вт. привели к 100%-ному выходу единственного продукта состава $C_{30}H_{26}Cl_6$, что соответствует превращению фенильных групп в гексахлорциклогексильные:



Попытки подтверждения строения образовавшегося 1,2,5,6-тетра-(гексахлорциклогексил)-3,4-дихлоргексена-3 путем его окисления 20%-ной азотной кислотой в автоклаве при 220° не увенчались успехом. Вещество осталось без изменений. Поэтому оно по аналогии с превращением гексахлоранов в тетрахлорбензолы было подвергнуто дегидрохлорированию в 1,2,5,6-тетра (2,4,6-трихлорфенил)-3,4-дихлоргексен-3:



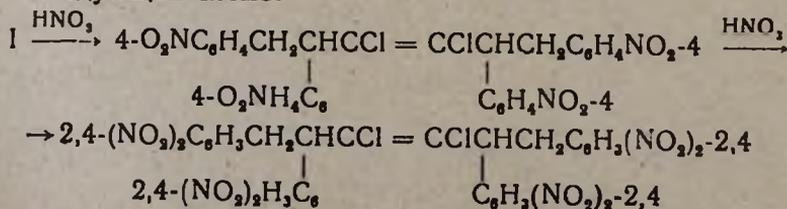
Окисление полученного трихлорфенил-соединения азотной кислотой привело к образованию трихлорбензойной кислоты с т. пл. 162—165°. Согласно литературным данным, из изомеров трихлорбензойных кислот изомер с расположением атомов хлора 2,3,5 плавится при 163°, с расположением 2,4,5, способный к сублимации, плавится при 162—164°, а с расположением 2,4,6—при 164°. Полученная нами кислота не сублимируется и по форме кристаллов и растворимости совпадает с изомером с расположением атомов хлора 2,4,6.

Испытание 1,2,5,6-тетра(гексахлорциклогексил)-3,4-дихлоргексена-3, проведенное в отделе защиты растений Института земледелия МСХ АрмССР, показало, что, как можно было ожидать, аналогично гексахлорану он, хотя и обладает инсектицидным свойством, но слабо выраженным.

Что касается реакции нитрования, рассмотрение литературных данных показывает, что в большинстве случаев к ней прибегают для выяснения строения замещенных в ядре ароматических соединений. При этом аналогичные с тетрафенилдихлоргексеном-3 соединения при соблюдении некоторых условий (низкая температура) подвергаются так называемой мононитрации, в результате чего преобладает образование пара-нитросоединения, а в более жестких условиях (нагревание или применение нитрующей смеси) идет динитрация с расположением нитрогрупп в орто- и пара-положениях к имевшемуся заместителю [5]. Окислением арилмоно- или динитросоединения превращают в соответствующие нитробензойные кислоты.

В проведенных нами опытах нитрации тетрафенилдихлоргексена-3 также наблюдались вышеприведенные закономерности, т. е. нитрование азотной кислотой ($d = 1,52$) при охлаждении реакционной смеси давало тетранитрофенильное соединение—1,2,5,6-тетра (*п*-нитрофенил)-3,4-дихлоргексен-3, а нитрование с нагреванием или нитрование нитрующей смесью приводило к октанитросоединению—1,2,5,6-тетра-(2,4-динитрофенил)-3,4-дихлоргексену-3. Последний получается также при нитровании азотной кислотой тетра(*п*-нитрофенил)дихлоргексена-3. При всех способах нитрации образование тринитрофенильного производного не было отмечено.

То обстоятельство, что из полученного нитросоединения—тетра-(нитрофенил)дихлоргексена-3 при окислении в автоклаве 20%-ной азотной кислотой при 270° образовалась *п*-нитробензойная кислота, а из тетра(динитрофенил)дихлоргексена-3—2,4-динитробензойная кислота, показывает, что нитрование 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3 идет по следующей схеме:



Экспериментальная часть

Хлорирование 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3 в 1,2,5,6-тетра(гексахлорциклогексил)-3,4-дихлоргексен-3. В цилиндрический реактор диаметром 40 мм с доходящим до дна барботером и отводной трубкой, которая через склянку Тищенко с серной кислотой сообщается с атмосферой, помещается 15 г тетрафенилдихлоргексена-3 и 300 г четыреххлористого углерода. Смесь насыщается хлором при охлаждении снаружи ледяной водой до привеса 18—20 г и освещается электролампой в 1000 вт. с расстояния 30 см. Операция повторяется 2—3 раза, пока весь порошкообразный тетрафенилдихлоргексен-3, хлорируясь, не перейдет в раствор (всего 30 часов). После удаления растворителя и промывки оставшегося аморфного белого порошка метиловым спиртом получается 43 г (100% теории) 1,2,5,6-тетра(гексахлорциклогексил)-3,4-дихлоргексена-3, плавящегося в интервале 204—224° (признак наличия различных модификаций).

Найдено %: С 27,48; Н 1,90; Cl 70,77
 $C_{30}H_{28}Cl_{28}$. Вычислено %: С 27,50; Н 1,98; Cl 70,51.

Дегидрохлорирование 1,2,5,6-тетра(гексахлорциклогексил)-3,4-дихлоргексена-3 в 1,2,5,6-тетра(2,4,6-трихлорфенил)-3,4-дихлоргексен-3. В трехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещается 10 г тетрафенилдихлоргексена-3, 35 г ацетона и 20 г 96%-го спирта. Реактор снаружи охлаждается водой. При непрерывном перемешивании в течение 15 минут через свободный тубус вносится 4,5 г размельченной гидроокиси натрия. Перемешивание продолжается еще 3 часа при 50°, после чего реакционная смесь фильтруется, осадок несколько раз промывается водой для удаления хлористого натрия. Остаток 4,3 г (65% теорет.) слегка желтоватого порошкообразного 1,2,5,6-тетра(трихлорфенил)-3,4-дихлоргексена-3, который после растворения в бензоле и осаждения из метилового спирта плавится при температуре 132°, плохо растворяется в спиртах, ацетоне и петролиновом эфире, хорошо растворяется в четыреххлористом углероде, дихлорэтане и бензоле.

Найдено %: С 41,22; Н 1,28; Cl 57,65
 $C_{30}H_{14}Cl_{14}$. Вычислено %: С 41,3; Н 1,60; Cl 57,06.

Окисление 1,2,5,6-тетра(трихлорфенил)-3,4-дихлоргексена-3 20%-ной азотной кислотой при 220°. Навеска вещества с двадцатикратным по весу количеством 20%-ной азотной кислоты нагревается в автоклаве при 220° в продолжение 2,5 часов. Выпавшие кристаллы отфильтровываются; после кристаллизации из воды имеют т. пл. 162—165°. Т. пл. 2,4,6-трихлорбензойной кислоты 164° [6].

Найдено %: Cl 47,6; кислотное число 173
 $C_7H_3O_2Cl_3$. Вычислено %: Cl 47,2; кислотное число 177.

Нитрование 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3 в 1,2,5,6-тетра(п-нитрофенил)-3,4-дихлоргексен-3. В 50 мл круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, помещают 5 г 98%-ной азотной кислоты и при непрерывном перемешивании и охлаждении ледяной водой по порциям вносят 5 г тетрафенилдихлоргексена-3. Через несколько минут смесь фильтруют, осадок промывают горячим дихлорэтаном для удаления непрореагировавшего исходного вещества, затем ацетоном.

Получается 5,1 г (75% теорет.) белого аморфного порошка с т. пл. 266—268°, отличающегося нерастворимостью в большинстве обычных органических растворителей (ацетон, бензол, ксилол, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, спирты, хлороформ, эфир).

Найдено %: С 56,56; Н 3,40; N 8,87; Cl 11,5
 $C_{30}H_{22}N_4O_6Cl_2$. Вычислено %: С 56,50; Н 3,45; N 8,89; Cl 11,1.

При окислении образца этого соединения 20%-ной азотной кислотой в автоклаве при 270° получается п-нитробензойная кислота, которая после сублимации плавится в соответствии с литературными данными при 238°. Кислотное число 245, содержание азота 8,4%.

$C_7H_5NO_4$. Вычислено: кислотное число 239; N 8,3%.

Нитрование 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3 в 1,2,5,6-тетра(2,4-динитрофенил)-3,4-дихлоргексен-3. Образец тетрафенилдихлоргексена-3 (3 г) с пятикратным количеством 98%-ной азотной кислоты при непрерывном встряхивании нагревается при 50—60° до полного его растворения (20—30 мин.). Нагревание продолжается еще 5—10 минут, после чего раствор выливается в ледяную воду, выпавший осадок фильтруется, промывается водой. Выход 5,3 г (98,8% теорет.). 1,2,5,6-Тetra(2,4-динитрофенил)-3,4-дихлоргексен-3 представляет собой слегка желтоватый аморфный порошок, который хорошо растворяется в ацетоне, дихлорэтано, хлороформе, набухает в бензоле и ксилоле и не растворяется в спиртах, при нагревании, не плавясь, разлагается иногда со вспышкой.

Найдено %: С 44,31; Н 2,30; N 13,33; Cl 8,60
 $C_{30}H_{18}N_8O_{10}Cl_2$. Вычислено %: С 44,06; Н 2,2; N 13,70; Cl 8,69.

Нитрование 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3 в 1,2,5,6-тетра(2,4-динитрофенил)-3,4-дихлоргексен-3 нитрующей смесью. В пробирку наливают 6 г концентрированной серной кислоты и 10 г дымящей 98%-ной азотной кислоты. При наружном охлаждении пробирки ледяной водой и непрерывном встряхивании вносят по порциям 1 г кристаллического тетрафенилдихлоргексена-3. Последний, реагируя с нитрующей смесью, моментально растворяется. После разбавления реакционной смеси ледяной водой оседает 1,7 г (94% теорет.) желтого аморфного порошка—октанитросоединение.

Этот же продукт получается при встряхивании и нагревании до 50° 1 г 1,2,5,6-тетра(нитрофенил)-3,4-дихлоргексена-3 с 3 мл 98%-ной азотной кислоты до его полного растворения.

При окислении 1,2,5,6-тетра(динитрофенил)-3,4-дихлоргексана-3 в автоклаве 20%-ной азотной кислотой при 220° в продолжение двух часов и после выпарки излишка азотной кислоты были получены кристаллы динитробензойной кислоты, которые после перекристаллизации из бензола плавилась при 180—182°. По литературным данным [7], т. пл. 2,4-динитробензойной кислоты 182°.

Найдено %: N 13,7; кислотное число 196
 $C_7H_4N_2O_6$. Вычислено %: N 13,2; кислотное число 200.

В ы в о д ы

1. Изучены реакции и продукты хлорирования и нитрования 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексана-3 (продукта конденсации бензола с 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексеном-3).

2. Показано, что при хлорировании тетрафенилдихлоргексана-3 в четыреххлористом углероде при освещении электролампой в 100С вт. происходит только присоединение хлора к фенильным группам, в результате чего образуется 1,2,5,6-тетра(гексахлорциклогексил)-3,4-дихлоргексен-3.

3. Дегидрохлорирование 1,2,5,6-тетра(гексахлорциклогексил)-3,4-дихлоргексана-3 (по аналогии с превращением гексахлоранов в трихлорбензолы) приводит к образованию 1,2,5,6-тетра(2,4,6-трихлорфенил)-3,4-дихлоргексана-3.

4. Показано, что в зависимости от условий при нитровании 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексана-3 получается 1,2,5,6-тетра-(*п*-нитрофенил)-3,4-дихлоргексен-3 или 1,2,5,6-тетра-(2,4-динитрофенил)-3,4-дихлоргексен-3.

Все вышеуказанные соединения синтезированы впервые.

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 7 III 1960

Ս. Կ. Հակոբյան եւ Ս. Մ. Սահակյան

**ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ
 ՀԱՆՈԳԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳՎԱԼՈՒՄ**

Հաղորդում V: 1,2,5,6-Տետրաֆենիլ-3,4-դիքլորհեքսեն-3-ի մի քանի
 ռեակցիաների մասին

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Ուսումնասիրել ենք 1,2,5,6-տետրաֆենիլ-3,4-դիքլորհեքսեն-3-ի նիտրման և քլորման ռեակցիաները և ստացված նյութերի հատկությունները:

Ծուլց ենք տվել, որ տետրաֆենիլդիքլորհեքսեն-3-ը ածխածնի տետրաքլորիդում ֆոտոքլորման ենթարկելիս տեղի է ունենում միայն քլորի միացում ֆենիլային խմբերին, որի հետևանքով դրանում է 1,2,5,6-տետրա(հեքսաքլորցիկլոհեքսիլ)-3,4-դիքլորհեքսեն-3: Վերջինս դեհիդրոքլորման են-

թարկվելիս (հեքսաքլորանները տրիքլորբենզոլի փոխարկվելու անալոգիայով) ստացվում է 1,2,5,6-տետրա(2,4,6-տրիքլորֆենիլ)-3,4-դիքլորհեքսեն-3:

Յուլց է տրված, որ նալած 1,2,5,6-տետրաֆենիլ-3,4-դիքլորհեքսեն-3-ի նիտրման պայմաններին, գոյանում են 1,2,5,6-տետրա(4-նիտրոֆենիլ)-3,4-դիքլորհեքսեն-3, կամ 1,2,5,6-տետրա(2,4-դինիտրոֆենիլ)-3,4-դիքլորհեքսեն-3:

Վերոհիշյալ բոլոր միացութունները սինթեզված և բնութագրված են առաջին անգամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. H. Акопян, А. М. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 269 (1960).
2. D. D. Coffman, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 55, 2040 (1933).
3. Van der Linden, Rec. trav. chim. 57, 1033 (1938).
4. E. N. Huntress, „Organic Chlorine Compounds“, New York, 1948.
5. Escales, Ber. 37, 3599 (1904); Friedländer, Cohn, Monatsh 23, 545 (1902).
6. Sudborough, J. Chem. Soc. 1895, 67, 602.
7. И. Хейльборн, Г. М. Бэнбери, Словарь органических соединений. ИЛ, Москва, 1949.

О. Л. Мнджоян, Г. М. Погосян

Исследования в области производных аминокетонов

Сообщение I. Некоторые α -фенил- β -диалкиламино-4-алкоксипропиофеноны

Аминоэфиры как замещенных, так и других органических кислот до сих пор были и остаются одним из основных типов эффективных соединений в ряду синтетических спазмолитиков. Однако в связи с легкой гидролизуемостью сложноэфирной группы, затрудняющей получение растворимых соединений и дальнейшее их использование, были начаты поиски спазмолитиков среди других классов органических соединений. Среди этих исследований следует отметить также работы, проведенные в ряду β -аминокетонов и соответствующих аминоспиртов, результаты которых показали, что некоторые замещенные аминопропиофеноны [1] и особенно соответствующие им аминоспирты [2] являются активными спазмолитиками. Так, например, α -фенил- β -диметиламинопропиофенон имеет такую же активность, как и спазмолитин.

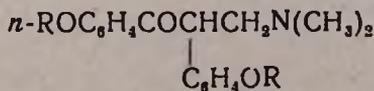
С другой стороны, β -аминокетоны были изучены с целью получения новых анальгетиков—заменителей амидона. При этом было обнаружено, что часто лишенные анальгезирующих свойств аминокетоны проявляют значительную местноанестетическую активность [3].

Из числа алкоксипроизводных β -аминокетонов были предложены для клинического испытания как анестетики—хлоргидрат β -пиперидино-4-пропоксипропиофенона под названием „Фаликаин“ [4], а затем и 4-бутоксипроизводное под названием „Диклон“ [5]. В дальнейшем химиотерапевтические исследования этих аминокетонов выявили их антибактериальные и фунгицидные свойства [6].

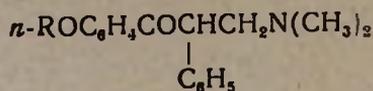
Имеются также указания о депрессорном влиянии некоторых аминокетонов на центральную нервную систему.

Все вышеизложенное говорит о том, что различные производные β -аминокетонов в зависимости от состава и строения молекулы, как и следовало ожидать, проявляют различные биологические свойства.

Имея ввиду это обстоятельство, с целью изучения влияния введения алкоксильных групп в бензольное ядро α -фенил- β -диалкиламинопропиофенонов для получения избирательно-действующих соединений нами были начаты синтезы аминокетонов нижеследующего общего строения:



В настоящем сообщении приведены данные, относящиеся к α -фенил- β -диалкиламино-4-алкоксипропиофенонам:



Синтез этих соединений осуществлен реакцией Минниха [7] по методу Максвелла и Блике [8] через соответствующие алкоксидезоксибензоины, причем в зависимости от значения алкоксильного радикала в одинаковых условиях опыта выходы колеблются от 70 до 94%.

4-Алкоксидезоксибензоины в большинстве своем были получены по реакции Фриделя-Крафтса—из хлорангидрида фенилуксусной кислоты и соответствующих алкоксибензолов в среде бензина. 4-Изопропокси и изобутоксидезоксибензоины получались по описанному способу алкилированием 4-оксидезоксибензоина [9].

В основном для получения аминокетонов использовался хлористоводородный диметиламин, однако с пропокси- и бутоксидезоксибензоинами применялся также хлоргидрат пиперидина.

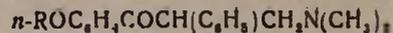
С целью исследования влияния замены кетогруппы на спиртовую было произведено восстановление α -фенил- β -диметиламино-4-н-бутоксипропиофенона до соответствующего аминоспирта амальгамой натрия. Для изучения влияния эфиروобразующей группы на фармакологическую активность полученный аминоспирт эстерифицировался действием хлористого ацетила.

Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице. Элементарный анализ произведен сотрудниками аналитического отдела нашего института Тонакян и Мегроян.

Фармакологические исследования, проведенные в отделе фармакологии нашего института Медникяном, Герасимьяном и Геворкяном, показали, что с введением алкоксильных групп спазмолитическая активность меняется незначительно, в то время как анестетический эффект резко повышается, особенно при удлинении алкильного остатка, и сохраняется приблизительно на одинаковом уровне в случае бутокси-, амилокси- и гексилоксипроизводных. С увеличением активности снижается токсичность препаратов. Например, активность 1%-ного раствора α -фенил- β -диметиламино-4-этоксипропиофенона по Ренье 613, LD₅₀—351, а для *n*-амильного аналога соответственно 1300 и 900. При переходе от гексилоксипроизводного к гептилоксипроизводному и последующем удлинении алкильной цепи отмечается резкое снижение активности. Замена диметиламина пиперидином оказывает благоприятное влияние как на повышение активности, так и на снижение токсичности.

При переходе от аминокетона к соответствующему аминоспирту и аминоэфиру, на примере бутоксианалога, особых изменений в смысле анестетической активности и токсичности не наблюдается.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %						Анализ в % (Cl в хлоргидр.)		Т. пл. солей в °С		
			С		Н		вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	хлор- гидраты	подмети- лаги	метилсуль- фометилаги
			вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено							
CH ₃	84,4	87—88	76,32	76,44	7,42	7,12	4,94	4,81	11,11	11,20	142—143	160—161	98—99
C ₂ H ₅	94,1	67—68	76,76	76,60	7,74	7,67	4,71	4,70	10,64	10,92	151—152	174—175	111—112
C ₃ H ₇	79,9	79—80	77,17	76,79	8,03	8,3 ^o	4,50	4,29	10,21	10,40	148—149	183—184	78—79
изо-C ₃ H ₇	76,6	62—63	77,17	77,39	8,03	8,00	4,50	4,32	10,21	10,57	154—155	159—160	105—106
C ₄ H ₉	70,7	55—56	77,53	77,35	8,30	8,44	4,30	4,42	9,82	9,93	142—143	172—173	88—89
изо-C ₄ H ₉	91,7	83—84	77,53	77,64	8,30	8,28	4,30	4,11	9,82	9,99	145—146	191—192	119—120
C ₅ H ₁₁	82,6	44—45	77,87	78,11	8,55	8,47	4,13	4,22	9,45	9,55	123—124	158—159	109—110
*изо-C ₅ H ₁₁	85,3	—	70,30	70,13	7,98	8,02	3,72	3,74	9,45	9,50	139—140	155—156	118—119
C ₆ H ₁₃	82,1	39—40	78,18	78,03	8,78	8,65	3,96	4,17	9,11	8,95	114—115	198—200	150—152
C ₇ H ₁₅	73,5	36—38	78,47	78,27	8,99	8,95	3,81	3,67	8,79	8,90	108—109	151—152	145—147
C ₈ H ₁₇	85,2	42—43	78,74	78,47	9,18	9,05	3,67	3,47	8,50	8,70	91—92	163—164	156—157
C ₉ H ₁₉	88,3	44—45	78,99	78,85	9,36	9,13	3,54	3,24	8,22	8,27	95—96	135—137	115—116

* Тягучая маслообразная жидкость; приведены данные анализов хлоргидрата.

Таблица 2

Структурная формула	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %						Анализ в % (Сl в хлоргидр.)		Т. пл. солей в °С		
			С		Н		N		вычислено	найдено	хлоргидраты	йодметилаты	метилсульфометилаты
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено					
$n\text{-C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	71,1	53—54	80,63	80,37	7,51	7,55	5,53	5,29	12,26	12,39	156—157	173—174	134—135
$n\text{-C}_7\text{H}_7\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{-N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$	90,5	87—88	78,63	78,35	8,26	8,26	3,98	4,22	9,16	9,04	145—146	107—109	100—101
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{-N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$	55,6	67—69	78,90	78,92	8,49	8,64	3,83	4,00	8,84	9,13	150—151	155—156	94—95
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	85,1	83—84	77,06	77,25	8,86	8,88	4,29	4,47	9,76	9,74	155—156	75 (разл.)	86—87
** $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OSOCH}_3)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	91,3	—	68,06	68,00	7,89	7,94	3,45	3,27	8,75	8,83	128—129	174—175	130—131

** Маслообразная жидкость; приведены данные анализов хлоргидрата.

Подробные данные биологических исследований будут опубликованы отдельно.

Водные растворы хлоргидратов аминокетонов при кипячении, а в некоторых случаях даже при комнатной температуре, подвергаются разложению с образованием соответствующих ненасыщенных алкоксикетонов, причем с удлинением алкильного остатка алкоксильных групп скорость разложения увеличивается.

Экспериментальная часть

Все алкоксибензолы получены взаимодействием фенола с соответствующими алкилгалоидами в присутствии спиртового раствора едкого кали.

4-н-Бутоксидезоксибензоин. Раствор 145,5 г (1 моль) хлорангидрида фенилуксусной кислоты в 250 мл бензина (т. кип. 80—100°) приливался по каплям к непрерывно перемешиваемой и охлаждаемой ледяной водой смеси 135 г (1,01 моля) безводного хлористого алюминия и 150 г (1 моль) *n*-бутоксидебензола в 250 мл бензина. Затем смесь нагревалась на кипящей водяной бане до прекращения заметного выделения хлористого водорода, на что требуется 1,5—2 часа.

Содержимое колбы осторожно выливалось на смесь, состоящую из 800 г колотого льда и 300 г концентрированной соляной кислоты. Выпавший белый осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из метанола; т. пл. 84—85° (по литературным данным, 84,5—85,5°). Выход *4-н*-бутоксидезоксибензоина 219 г или 80% от теории.

Аналогичным способом были получены другие алкоксидезоксибензоины, кроме *4*-изопропокси- и *4*-изобутоксидезоксибензоинов. Получение последних осуществлено по известному способу—алкилированием *4*-оксидезоксибензоина в присутствии металлического натрия.

α-Фенил-β-диметиламино-4-н-бутоксипропиофенон. Смесь 26,8 г (0,1 моля) *n*-бутоксидезоксибензоина, 12,2 г (0,15 моля) хлористоводородной соли диметиламина, 4,5 г (0,15 моля) параформальдегида, 30 мл абсолютного этилового спирта и 0,25 мл соляной кислоты при непрерывном перемешивании кипятилась в течение одного часа, затем добавлялось еще 3 г параформальдегида и продолжалось кипячение в течение 24 часов. После отгонки растворителя содержимое колбы переносилось в делительную воронку и обрабатывалось 200 мл воды и 100 мл эфира. К отделенному водному слою было прибавлено 100 мл 40%-ного водного раствора едкого натра. Выделившийся при этом слой аминокетона затвердевает. После отсасывания аминокетон перекристаллизовывался из смеси этилацетат—бензин; т. пл. 55—56°. Выход 23 г или 70,7% от теории. Аналогичным образом были получены другие аминокетоны.

α-н-Бутоксифенил-β-фенил-γ-диметиламинопропанол-1. 30 г *α*-фенил *β*-диметиламино-4-н-бутоксипропиофенона в 200 мл 50%-ного раствора уксусной кислоты восстанавливалось 2%-ной амальгамой

натрия. Выделившийся с помощью 40%-ного раствора едкого натра слой аминспирта отделялся, водный экстрагировался эфиром, высушивался сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток в колбе затвердевал. После перекристаллизации из петролейного эфира т. пл. 83—84°. Выход 25,7 г или 85,1% от теории.

Хлористоводородная соль уксуснокислого эфира α-н-бутоксифенил-β-фенил-γ-диметиламинопропанола-1. К раствору 16 г α-н-бутоксифенил-β-фенил-γ-диметиламинопропанола-1 в 20 мл абсолютного бензола прикапывалось при охлаждении колбы льдом 5 г хлористого ацетила, растворенного в 20 мл абсолютного бензола. Смесь нагревалась на водяной бане в течение двух часов. После обычной обработки и отгонки растворителя в колбе оставалось тяжелое масло, которое при перегонке разлагалось. Полученный из этой массы хлоргидрат плавился при 128—129°; выход 18 г или 91,3% от теории.

Выводы

1. Реакцией Минниха через соответствующие дезоксибензоины осуществлен синтез 14 новых 4-алкоксипроизводных α-фенил-β-диметиламинов α-фенил-β-пиперидинопропиофенонов.

2. Произведено восстановление α-фенил-β-диметиламино-4-н-бутоксипропиофенона до соответствующего аминспирта амальгамой натрия. Получен уксуснокислый эфир α-н-бутоксифенил-β-фенил-γ-диметиламинопропанола-1.

3. При введении алкоксильных групп в пара-положение бензольного кольца α-фенил-β-диалкиламинопропиофенонов и особенно удлинении алкильного остатка от метила до гексила, наряду со снижением токсичности, отмечается резкое повышение местноанестетической активности.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 4 V 1960

Հ. Լ. ՄԵՋՅՈՅԱՆ. Գ. Մ. ՊՈՂՍՅԱՆ

ՆԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ Բ-ԱՄԻՆԱԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում I: Մի բանի α-ֆենիլ-β-դիալկիլամինա-4-ալկոքսիպրոպիոֆենոնների

Ա մ փ ո փ ու մ

β-Ամինակետոնների բնագավառում կատարված ուսումնասիրությունների տվյալներն ասում են այն մասին, որ նրանց զանազան ածանցյալները ցուցաբերում են տարբեր բիոլոգիական հատկություններ: Նրանցից շատերն օժտված են սպազմալիտիկ, անեստեզիայի, ֆունգիցիդային, բակտերիաստատիկ հատկություններով:

Նվառի ունենալով ալդ և նպատակ ունենալով ուսումնասիրել ալկո-
րսի-խմբերի աղդեցութունը α-ֆենիլ-β-դիալկիլամինապրոպիոֆենոնների
սպազմալիտիկ հատկությունների վրա, սինթեզել ենք α-ֆենիլ-β-դիմեթիլա-
մինա-4-ալկոքսիպրոպիոֆենոններ:

Ալդ միացություններն ստացել ենք Մաննիխի ռեակցիայով, համապա-
տասխան 4-ալկոքսիդեզոքսիբենզոլինների միջոցով:

4-Ալկոքսիդեզոքսիբենզոլիններն ստացվել են ֆենիլքացախաթթվի քլո-
րանհիդրիդի և համապատասխան ալկոքսիբենզոլինների փոխազդեցության միջո-
ցով, ալլումինիումի քլորիդի ներկայությամբ, բենզինի միջավայրում:

Ստացված ամինակետոնների քլորհիդրատների ֆարմակոլոգիական ու-
սումնասիրությունների արդյունքները ցույց են տալիս, որ ալկոքսի խմբերի
ալկիլալին շղթան մեթիլից մինչև ամիլ երկարացնելու ընթացքում մեծա-
նում է անեսթեզալի նրանց ակտիվությունը և զուգընթացաբար թուլանում
տոքսիկականությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

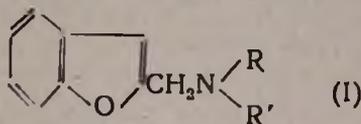
1. J. J. Denton, R. J. Turner, W. B. Neier, V. A. Lawson, H. P. Schedl, J. Am. Chem. Soc. 71, 2048 (1949); 72, 3792 (1950).
2. J. J. Denton, V. A. Lawson, W. B. Neier, H. P. Schedl, R. J. Turner, J. Am. Chem. Soc. 71, 2050, 2053, 2054 (1949); 72, 3279, 3795 (1950).
3. W. Wilson, Zu-Yooy, Kyt, J. Chem. Soc. 1952, 1321.
4. E. Profft, Chem. Tech. 10, 302 (1958) [C. A. 53, 6223h (1959)].
5. E. R. Bockstahler, D. L. Wright, J. Am. Pharm. Assoc. 48, 542, 5 (1957).
6. H. J. Florestano, M. E. Bahler, A. D. Chandler, J. Am. Pharm. Assoc. 48, 539 (1957).
7. Mannich, Ber. 55, 356 (1922).
8. F. F. Blicke, Adams, Organic Reactions 1, 303 (1942).
9. E. R. Bockstahler, D. L. Wright, J. Am. Chem. Soc. 71, 3760 (1949).

А. Л. Миджоян и М. А. Калдрикян

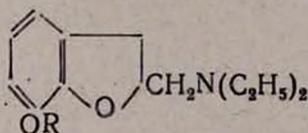
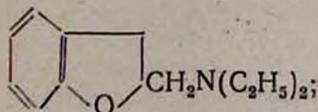
Исследования в области производных бензофурана

Сообщение IV. Синтез некоторых моно- и дизамещенных амидов 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты и их восстановление алюмогидридом лития

В предыдущем сообщении [1] нами был описан синтез некоторых бензофурфурилалкиламинов (I) восстановлением моно- и дизамещенных амидов бензофуран-2-карбоновой кислоты:

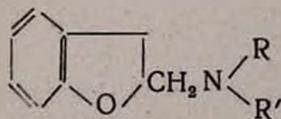


В литературе имеется указание на то, что 2,3-дигидробензофурфурилдиэтиламин, его 7-метокси-, 7-этоксипроизводные:



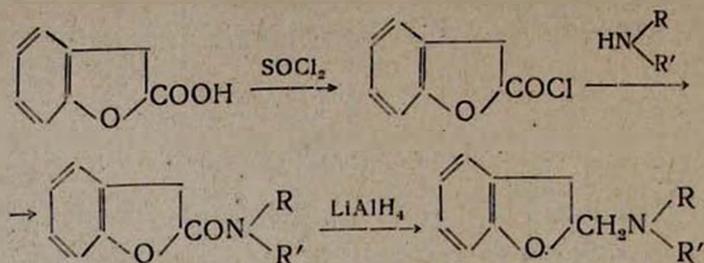
обладают местноанестезирующим действием [2]. Однако фармакологические свойства этих соединений еще недостаточно изучены. Эти амины синтезированы взаимодействием 2-бромометилкумарана с соответствующими диалкиламинами [3]. В дальнейшем теми же авторами показано, что 2-бромометилкумаран, полученный бромированием *o*-аллилфенилацетата с последующей циклизацией алкоголятом натрия, представляет собой не чистое вещество, а смесь двух изомеров: 2-бромометилкумарана и 3-бромохромана [4].

В связи с этим представлялась интересной разработка доступного метода синтеза 2,3-дигидробензофурфурилалкиламинов со следующей общей формулой:

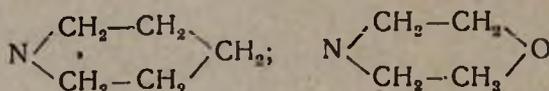


Это дало бы возможность получить различные N-алкилзамещенные 2,3-дигидробензофурфуриламины и изучить их фармакологические свойства.

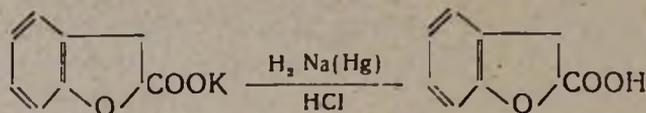
Синтез намечаемых аминов осуществлялся восстановлением соответствующих амидов 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты алюмогидридом лития:



где $\text{NRR}' = \text{NHCH}_3; \text{NHC}_2\text{H}_5; \text{N}(\text{CH}_3)_2; \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2;$



2,3-Дигидробензофуран-2-карбоновая кислота получалась восстановлением бензофуран-2-карбоновой кислоты 2%-ной амальгамой натрия в щелочной среде в основном по описанному в литературе способу [5] с некоторыми изменениями в деталях:



Исходя из литературных данных о том, что фуран-2-карбоновая кислота и ее эфиры гладко гидрируются под давлением в присутствии катализаторов никеля на окиси хрома или никеля Ренея до соответствующих производных тетрагидрофуран-2-карбоновой кислоты, мы пытались получить 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновую кислоту гидрированием этилового эфира или самой бензофуран-2-карбоновой кислоты в автоклаве под давлением в присутствии катализатора никеля на окиси хрома в среде абсолютного этилового спирта.

При гидрировании бензофуран-2-карбоновой кислоты было констатирувано, что поглощение водорода не наблюдается даже при 160° и давлении 220 атм. в течение 10 часов, и взамен исходной кислоты из реакционной смеси выделяется в основном ее этиловый эфир (выход 51,1%; т. кип. $145-146/2$ мм; n_D^{20} 1,5580), омылением которого получается бензофуран-2-карбоновая кислота с т. пл. $191-192^\circ$; точка плавления смешанной пробы с известным образцом не дает депрессии. При гидрировании же этилового эфира бензофуран-2-карбоновой кислоты поглощение водорода начинается при 160° и давлении 180 атм. После перегонки реакционного продукта получается вещество с т. кип. $124-5^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,5304; d_4^{20} 1,1424, при омылении которого образуется белое кристаллическое соединение с т. пл. $140-147^\circ$. После перекристаллизации из 50%-ной уксусной кислоты точка плавления повышается до $161-163^\circ$. По-видимому, при гидрировании происходит расщепление бензофуранового кольца и образуется смесь различных кислот. Аналогичное явление наблюдали и Папа с сотрудниками [6]

при попытке восстановления бензофуран-2-карбоновой кислоты на катализаторе никель Ренея в щелочной среде.

Взаимодействием с незначительным избытком хлористого тионила в среде абсолютного бензола 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновая кислота превращена в хлорангидрид, который введен в реакцию с различными первичными и вторичными аминами, в том числе и коламином. Таким образом были получены моно- и ди-N-замещенные амиды 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты, восстановление которых проведено в эфирном растворе алюмогидрида лития. На один моль монозамещенного амида мы применяли 2,0 моля алюмогидрида лития, а для двузамещенного амида—1,5 моля. Как при восстановлении амидов бензофуран-2-карбоновой кислоты, так и здесь продолжительность нагревания в течение 8—16 часов является важным фактором для обеспечения максимальных выходов.

Восстановление β -оксиэтиламида 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты вследствие его плохой растворимости в бензоле и эфире проведено с применением видоизмененного аппарата Соклета, однако и при этом получается вещество с т. кип. $155-157^{\circ}/2$ мм, результаты количественных анализов которого неудовлетворительны.

Большинство амидов 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты, за исключением диэтиламида, представляет собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в бензоле, спирте, плохо—в эфире, нерастворимые в воде.

Все 2,3-дигидробензофуран-2-карбонилалкиламины бесцветные жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях.

Выходы и некоторые физико-химические константы синтезированных нами амидов 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты и соответствующих аминов приведены в таблицах 1 и 2.

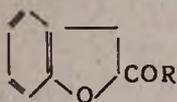
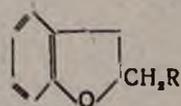


Таблица 1

R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	Т. пл. в °С	А н а л и з в %					
					С		Н		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃ NH	82,5	145—147	2	85—86	68,03	67,77	6,38	6,25	7,78	7,90
C ₂ H ₅ NH	89,6	161—162	5	69—70	68,89	69,08	6,95	6,80	7,00	7,32
(CH ₃) ₂ N	83,8	160—161	5	78—79	69,12	69,08	7,05	6,80	7,45	7,32
(C ₂ H ₅) ₂ N*	84,3	154—155	3	—	71,00	71,20	7,55	7,81	6,22	6,38
CH ₂ —CH ₂ —N CH ₂ —CH ₂	84,0	196—198	2	76—77	72,60	72,70	7,09	7,40	5,87	6,05
O—CH ₂ —CH ₂ —N CH ₂ —CH ₂	83,5	215—217	5	107—108	67,10	66,93	6,48	6,48	6,12	6,00
HOCH ₂ CH ₂ NH	65,3	215—217	3	69—70	63,62	63,75	6,02	6,32	6,75	6,75

* Вещество жидкое, d_4^{20} 1,1133; n_D^{20} 1,5365.

Таблица 2



R	Выход в %	Т кип. в °С	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з в %						Т. пл. солей в °С		
						найдено	вычислено	С		Н		N		хлор-гидратов	Йод-метилатов	Йод-этилатов
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
CH ₃ NH	80,6	102—103	2	1,0616	1,5355	47,89	47,71	73,65	73,59	7,91	8,02	8,33	8,58	201—202	164—165	—
C ₆ H ₅ NH	83,3	114—115	2	1,0354	1,5260	52,54	52,44	74,65	74,53	8,77	8,53	7,52	7,90	197—198	—	150—151
(CH ₃) ₂ N*	87,5	88—89	1	1,0225	1,5215	52,82	52,78	74,97	74,53	8,54	8,53	7,64	7,90	190—191	210—211	108—110
(C ₂ H ₅) ₂ N**	90,3	114—115	2	1,0033	1,5145	61,65	62,02	76,49	76,05	9,08	9,32	6,92	6,82	—	—	—
	90,6	145—146	4	1,0522	1,5370	64,50	64,32	77,49	77,37	8,50	8,81	6,72	6,44	178—179	140—141	—
	87,2	155—156	2	1,1166	1,5410	61,17	61,46	71,11	71,20	7,80	7,81	6,12	6,38	209—210	167—168	—

* по литературным данным, т. кип. 2,3-дигидробензофурфурилдиметиламина 134—135°/19 мм, т. пл. хлоргидрата 191—192°.

** по литературным данным, т. кип. 2,3-дигидробензофурфурилднэтиламина 140—141°/10 мм, т. пл. оксалата 122—123°, d₁₁²⁰ 1,011, n_D²⁰ 1,5219.

Для испытания биологических свойств 2,3-дигидробензофурфурилалкиламинов получены их растворимые в воде соли: хлоргидраты, йодметилаты и йодэтилаты.

Полученные нами амины являются промежуточными продуктами для синтеза биологически активных соединений, однако сами, как таковые, могут представить фармакологический интерес.

Экспериментальная часть

2,3-Дигидробензофуран-2-карбоновая кислота. В раствор 280 мл воды и 23 г КОН при нагревании вносят 64,8 г (0,4 моля) бензофуран-2-карбоновой кислоты, смешанной с небольшим количеством воды. Полученный раствор переносят в стеклянный сосуд с притертой пробкой и после охлаждения постепенно, энергично перемешивая, прибавляют 1400 г 2%-ной амальгамы натрия. По окончании реакции водный раствор отделяют от ртути, нейтрализуют соляной кислотой. При этом выпадает 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновая кислота в виде масла, которое путем охлаждения и растирания стеклянной палочкой кристаллизуется. Кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из 50%-ной уксусной кислоты, т. пл. 113—114°. Выход 51,7 г или 80,5% теории.

Хлорангидрид 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 32,8 г (0,2 моля) 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты и 30,9 г (0,25 моля) хлористого тионила в 50 мл абсолютного бензола нагревают на водяной бане с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой 5—6 часов. После отгонки бензола и избытка хлористого тионила остаток перегоняют в вакууме, т. кип. 105—106°/1 мм. Выход 31,5 г (86,5%); d_4^{20} 1,2133; n_D^{20} 1,5514.

Найдено %: С 59,04; Н 4,03; Cl 19,29

$C_8H_7O_2Cl$. Вычислено %: С 59,19; Н 3,85; Cl 19,41.

Метиламид 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты. В сухой бензольный раствор 18,2 г (0,1 моля) хлорангидрида 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты при охлаждении пропускают ток метиламина до привеса на 6,2 г. Смесь нагревают на водяной бане 3—4 часа, отфильтровывают образовавшийся солянокислый метиламин, промывают его абсолютным бензолом.

Отгоняют бензол, остаток перегоняют в вакууме, т. кип. 145—7°/2 мм. Выход 14,9 г (84,3%).

Этил-, диметиламиды 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты получены аналогично метиламиду.

Диэтиламид 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты, N-(2,3-дигидробензофуруил)-пиперидин и -морфолин, К смеси 0,2 моля соответствующего амина и 50 мл абсолютного бензола при охлаждении из капельной воронки прибавляют раствор 0,1 моля хлорангидрида 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты в 50 мл абсолютного бензола. Реакционную массу нагревают на водяной бане 3—4

часа. Отфильтровывают хлоргидрат амина, промывают его абсолютным бензолом, отгоняют бензол, остаток перегоняют в вакууме.

β-Оксиэтиламинид 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты. К смеси 12,2 г (0,2 моля) коламина и 30 мл абсолютного бензола при охлаждении постепенно прибавляют в раствор 18,2 г (0,1 моля) хлорангидрида 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты в среде абсолютного бензола. Смесь нагревают на водяной бане 3—4 часа, отгоняют бензол, к остатку прибавляют 30 мл воды. Водный слой отделяют от маслянистого и последний перегоняют в вакууме, т. кип. 215—7°/3 мм, т. пл. 69—70°. Выход 13,5 г (65,3%).

2,3-Дигидробензофурфурилалкиламины. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 0,2 моля (или 0,15 моля) алюмогидрида лития, растворенного в 200 мл абсолютного эфира. При перемешивании через капельную воронку постепенно прикапывают 0,1 моля амида 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты в 50 мл абсолютного бензола. Смесь нагревают на водяной бане в случае монозамещенных амидов в течение 14—16 часов, а дизамещенных—от 8 до 10 часов и при охлаждении осторожно прибавляют 30 мл воды. Отфильтровывают осадок, промывают его несколько раз эфиром. Эфирный раствор высушивают над безводным серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

В ы в о д ы

1. Взаимодействием хлорангидрида 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты с разными первичными и вторичными аминами получено 7 соответствующих амидов.

2. Изучено восстановление моно- и дизамещенных амидов 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты алюмогидридом лития и синтезировано 6 2,3-дигидробензофурфурилалкиламинов.

Институт тонкой органической химии

АН АрмССР

Поступило 10 V 1960

Ս. Լ. Մճոյան, Մ. Հ. Կալդրիկյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԵՆԶՈՖՈՒՐԱՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում IV: 2,3-Դիհիդրոբենզոֆուրան-2-կարբոնաքլի մի քանի մանու-
և երկտեղակալված ամիդների սինթեզը և նրանց վերականգնումը
լիթումի ալումահիդրիդով

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ հաղորդման մեջ մենք նկարագրել ենք մի քանի բենզոֆուր-
ֆուրիլակիլամինների սինթեզ, որը իրականացրել ենք վերականգնելով բեն-

զոֆուրան-2- կարբոնաթթվի մոնո- և երկտեղակալված ամիդները լիթիումի ալյումահիդրիդի միջոցով: Ըստ զրականության տվյալների 2,3-դիհիդրոբենզոֆուրոֆուրիլիէթիլամինը և նրա 7- ալիօքսիածանցյալները ունեն տեղական անէսթեզիա առաջ բերող հատկություններ: Սակայն նրանց ֆարմակոլոգիական հատկությունները բավարար չափով ուսումնասիրված չեն:

Ներկա հաղորդումը վերաբերում է 2,3-դիհիդրոբենզոֆուրոֆուրիլակիլամինների համար մատչելի մեթոդի մշակմանը՝ հիմնված լիթիումի ալյումահիդրիդով 2,3-դիհիդրոբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի մոնո- և երկտեղակալված ամիդների վերականգնման վրա:

2,3-Վիհիդրոբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուն ստացել ենք բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուն հիմնալին միջավայրում 20/0-նոց նատրիումի ամալգամով վերականգնելով: Միաժամանակ փորձել ենք 2,3-դիհիդրոբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուն սինթեզել ինչպես բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի, այնպես էլ նրա էսթերի հիդրոլիզով ճնշման տակ, նիկելը քրոմի օքսիդի վրա կատալիզատորով: Սակայն բավարար արդյունքներ չենք ստացել:

2,3-Վիհիդրոբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուն թիոնիլի քլորիդի ազդեցությամբ վեր ենք ածել համապատասխան քլորանհիդրիդի, որը սեպտիկայի մեջ դնելով տարբեր առաջնային և երկրորդային ամինների հետ, ստացել ենք 2,3-դիհիդրոբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի մոնո- և երկտեղակալված ամիդներ: Վերջինները լիթիումի ալյումահիդրիդով վերականգնել ենք մինչև համապատասխան ամինները:

Սինթեզված 2,3-դիհիդրոբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի ամիդների և 2,3-դիհիդրոբենզոֆուրոֆուրիլակիլամինների ելքերը և մի քանի ֆիզիկաքիմիական հաստատուները բերված են 1,2 աղյուսակներում:

Ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության նպատակով ստացել ենք ամինների ջրում լուծելի աղեր՝ քլորիդրատներ, լողմեթիլատներ և լողէթիլտաներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Миджоян, М. А. Калдрисян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 55 (1960).
2. Gomez, J. Pharm. Chim. 20, 337 (1934).
3. E. Fourneau, P. Maderni, Y. de Lestrangle, J. Pharm. Chim. 18, 185 (1933).
4. A. Gabert, H. Normant, C. r. 235, 1407 (1952).
5. Stoermer, König, Ber. 39, 493 (1905).
6. D. Papa, E. Schwenk, H. F. Ginsberg, J. Org. Chem. 16, 253 (1951).

Ընդհանուր եվ ֆիզիկական ֆիմիա

- Ա. 2. Ալյուշյան, Մ. 2. Մանգիկյան — Հիդրման ազորեցիոն խառր կատալիզատորների ուսումնասիրությունը: Հազորդում V: Միլիկազելի վրա ազորեցված Pd-Pt խառր կատալիզատորների ուսումնասիրությունը 307
- 2. 2. Զալրիկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան — Գերուլֆաա-ամին սեակցիանների կինետիկան ջրային լուծույթներում: Հազորդում V: Տրիմեթիլ- և արիլեթիլամինների և կալիումի պերուլֆատի մեջ և ընթացող սեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրությունը 316
- Լ. Ե. Տեր-Մինասյան — օ-Ֆենիլենդիամինի էլեկտրասինթեզը: Հազորդում V: Կաթուղիի բաղադրության ազդեցությունն օ-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականդման վրա 323

Անօրգանական և անալիտիկ ֆիմիա

- Վ. Մ. Թառայան — Նստեցման և կոմպլեքսազոյաղման պոտենցիոմետրիկ սեակցիաներ պլատինն ինդիկատորային էլեկտրոդով 333
- Ա. Ա. Աբրահամյան, Ա. Մ. Աբրաշյան, Մ. Ա. Բալյան — Հալոգենների միկրոտրոնումը օրգանական միացությունների մեջ: Հազորդում II: C,H,O,Cl,S և C,H,O,N,Cl,S բաղադրությունն ունեցող օրգանական միացությունների մեջ քլորի և ձծումբի որոշման նոր միկրոսեպանակ 343

Օրգանական ֆիմիա

- Ա. 2. Վարդանյան, Գ. Ա. Մուսախանյան, Լ. Վ. Օզանովա — Ալիլըլորիդների քիմիան: Հազորդում I: 1-նիտրիլ-5-ալկոքսիպենտեն-2-ների սինթեզը 347
- Ա. Ն. Հակոբյան, Ա. Մ. Սահակյան — Ուսումնասիրություններ դիվինիլացետիլենի և նրա հալոգենային միացությունների բնագավառում: Հազորդում V: 1,2,5,6-Տետրաֆենիլ-3,4-դիքլորհեքսեն-3-ի մի քանի սեակցիանների մասին 351
- 2. Լ. Մնջոյան, Գ. Մ. Գոդոսյան — Հետազոտություններ քամինակետաների ածանցյալների բնագավառում: Հազորդում I: Մի քանի α-ֆենիլ-β-դիալկիլամինա-6-ալկոքսիպրոպիոֆենոններ 357
- Ա. Լ. Մնջոյան, Մ. 2. Կալդրիկյան — Հետազոտություններ բենզոֆուրանի ածանցյալների բնագավառում: Հազորդում IV: 2,3-Դիհիդրոբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի մի քանի մոնո- և երկակազալված ամիդների սինթեզը և նրանց վերականգնումը լիթիումի ալյումահիդրիդով 365

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

- А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян* — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. Сообщение V. Исследование смешанных Pd-Pt-катализаторов на силикагеле 307
- О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлeryн* — Реакция персульфата калия с аминами в водных растворах. Сообщение V. Кинетика реакции персульфата калия с триметил- и триэтиламинами 315
- Л. Е. Тер-Минасян* — Электросинтез *o*-фенилендиамина. Сообщение IV. Влияние состава католита на электровосстановление *o*-нитроанилина 325

Неорганическая и аналитическая химия

- В. М. Тараян* — Потенциометрические реакции осаждения и комплексообразования с платиновым индикаторным электродом 333
- А. А. Абрамян, С. М. Аташян, М. А. Балян* — Микроопределение галогенов в органических соединениях. Сообщение II. Новый метод совместного микроопределения хлора и серы в органических соединениях, содержащих С, Н, О, Cl, S и С, Н, О, N, Cl, S 343

Органическая химия

- С. А. Вартамян, Г. А. Мусаханян, Л. В. Оганова* — Химия аллилхлоридов. Сообщение I. Синтез 1-нитрило-5-алкоксипентенов-2 347
- А. Н. Акопян, А. М. Саакян* — Исследования в области химии дивинилацетилена и его галондопроизводных. Сообщение V. Некоторые реакции 1,2,5,6-тетрафенил-3,4-дихлоргексена-3 351
- О. Л. Мнджоян, Г. М. Погосян* — Исследования в области производных аминокетонов. Сообщение I. Некоторые α -фенил- β -диалкиламино-4-алкоксипропиофеноны 357
- А. Л. Мнджоян, М. А. Калдрикян* — Исследования в области производных бензофурана. Сообщение IV. Синтез некоторых моно- и дизамещенных амидов 2,3-дигидробензофуран-2-карбоновой кислоты и их восстановление алюмогидридом лития 365