ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ

ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԵՐԵՎԱՆ ЕРЕВАН

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (*գիտ. քարտուղար*), Ա. Հ. Ալչուջյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Թադևոսյան (*խմբագրի տեղակալ*), Վ. Մ. Թառայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մնջոյան (*պատ. խմբագիր*), Հ. Հ. Չալբիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

ВФ 00663 Заказ 260 Изд. 2018 Тираж 600

Сдано в набор 3/VIII 1961 г. Подписано к печати 26/X 1961 г.
Объем 7,5 печ. л.

Типография Издательства АН АрмССР, Ереван, Барекамутян, 24.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

ОБМЕН

ԸՆԿԵՐ Ն. Ս. ԽՐՈՒՇՉՈՎԸ ԲՅՈՒՐԱԿԱՆՈՒՄ

Մայիսի 8-ին Բյուրականի աստղադիտարանում հյուր եղավ ՍՄԿՊ Կենտկոմի Առաջին քարտուղար, ՍՍՌՄ Մինիստրների Սովետի Նախագահ Ն. Ս. Խրուշչովը: Մեծապատիվ հյուրին ուղեկցում էին Հայաստանի Կոմպարտիայի Կենտկոմի առաջին քարտուղար Յա. Ն. Զարոբյանը, Հայկական ՍՍՌ Մինիստրների Սովետի նախագահ Ա. Ե. Քոչինյանը, Հայկական ՍՍՌ Գերագույն Սովետի Նախագահության նախագահ Շ. Մ. Ազուշանյանը, Սովետական Միության Մարշալ Ի. Խ. Բագրամյանը և այլ պաշտոնական անձինք: Բյուրականում ընկեր Խրուշչովը հանդիպում ունեցավ Հայաստանի գիտնականների մի մեծ խմբի հետ:

Թանկագին հյուրին դիմավորեցին Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների ակադեմիայի պրեզիդենտ, ակադեմիկոս Վ. Հ. Համբարձումյանը, Ակադեմիայի նախագահության անդամները, Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների ակադեմիայի պատվավոր անդամ, ակադեմիկոս Ն. Ի. Մուսխելիշվիլին:

Ակադեմիկոս Վ. Հ. Համբարձումյանը ընկեր Ն. Ս. Խրուշչովին պատմեց հայ աստղոֆիզիկոսների հետազոտությունների մասին, ցուցադրեց աստղային երկնքի գիտական մեծ արժեք ներկայացնող, Բյուրականում արված, բազմաթիվ լուսանկարներ՝ այդ բլուր մեզանից հարյուր միլիոնավոր լուսային տարի հեռու գտնվող գալակտիկաներից մեկի ֆոտորիբեղը: Ակադեմիկոս Վ. Հ. Համբարձումյանն ասում է, որ Աստղադիտարանում կատարվող գիտական հետազոտությունների գլխավոր նպատակն է ուսումնասիրել տիեզերքում տեղի ունեցող ֆիզիկական պրոցեսները, ավելի խորը թափանցել տիեզերքի գաղտնիքների մեջ:

Ընկեր Ն. Ս. Խրուշչովը այնուհետև ծանոթանում է Աստղադիտարանի գիտական սարքավորումներին: Նա կտրում է աշտարակներից մեկի մուտքը փակող կարմիր ժապավենը և առաջինը բարձրանում աշտարակ, ուր տեղակայված է Շմիդտի սիստեմի մի նոր հեռադիտակ, որը իր մեծությամբ երկրորդն է աշխարհում:

Նիկիտա Սերգեևիչ Խրուշչովը ակադեմիկոս Վ. Հ. Համբարձումյանին և բազմաթիվ գիտնականներին հարցրեց Լենինգրադի օպտիկական գործարանում ստեղծված այդ հեռադիտակի առավելությունների, նրա փորձարկումների ընթացքի մասին և շնորհավորեց գիտնականներին ու կառուցողներին հզոր դիտակայանի կառուցման և սարքավորումների տեղակայման աշխատանքների ավարտման կապակցությամբ:

Աստղադիտարանի նիստերի դահլիճում տեղի ունեցավ Ն. Ս. Խրուշչովի զրույցը հանրապետության ականավոր գիտնականների հետ:

Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների ակադեմիայի ակադեմիկոսներ Ս. Ս. Մկրտչյանը, Հ. Գ. Մաղաքյանը, Ա. Լ. Մնջոյանը, Ս. Ն. Մերգելյանը, Ա. Ղ. Նազինյանը, Ա. Ի. Ալիխանյանը, Ակադեմիայի թղթակից-անդամ Մ. Գ. Մանվելյանը, տեխնիկական գիտությունների դոկտոր Ա. Ե. Հակոբյանը հանգամանորեն խոսեցին Հայաստանում գիտության նվաճումների և զարգացման

մեծ հետաքրքրություն ցուցաբերեց Հայաստանի գիտնականների աշխատանքների նկատմամբ. նա հանգամանորեն հարց ու փորձ արեց Հայաստանի ընդերքի հնարավոր հարստությունների, նրանց արդյունաբերական նշանակության մասին, հետաքրքրվեց նեֆելինային սիենիտների օգտագործման խնդրով, տուֆից ստացվող արհեստական բետոնով և այլ արժեքավոր նյութերով, հայկական բյուրեղապակու ստացումով, ֆիզիոլոգիապես ակտիվ նյութերի սինթեզի ասպարեզում նոր օրգանական բիմիայի ինստիտուտում ձեռք բերված նվաճումներով, էլեկտրոնային արագագործ հաշվիչ մեքենաների ստեղծման և ժողովրդական տնտեսության մեջ նրանց օգտագործման հարցերով:

Ն. Ս. Խրուշչովին մատուցվեցին բազմաթիվ նվերներ, որոնք արտացոլում են Հայաստանի գիտնականների աշխատանքը, դրանորում այն մեծ հետաքրքրությունը, որ ռեսպուբլիկայի գիտնականների աշխատանքը բացում է ժողովրդական տնտեսության ասպարեզում: Նվերների թվում հանձնվեց նաև Հայաստանի օգտակար հանածոների գեղեցիկ ձևավորված մի հավաքածու:

Գիտնականների առջև փայլուն. բովանդակալից ճառով հանդես եկավ Ն. Ս. Խրուշչովը: Նա գիտնականներին շնորհակալություն հայտնեց կարևոր հաղորդումների համար, նշեց Հայաստանի գիտնականների կատարած աշխատանքների մեծ նշանակությունը. ընդգծեց այդ աշխատանքների ձեռք բերած համբավը: Միաժամանակ ընկեր Խրուշչովը ավելացրեց, որ, իհարկե, չպետք է գոռոզանալ ձեռք բերված նվաճումներով, չպետք է բավարարվել դրանով, այլ անհրաժեշտ է առավել ուժեղացնել աշխատանքները նոր նվաճումների հասնելու համար:

Ընկեր Խրուշչովը մի շարք կարևոր ցանկություններ հայտնեց կյանքի հետ գիտության, պրակտիկայի հետ տեսության կապի հետագա ամրապնդման մասին, գիտնականների ուշադրությունը բևեռեց գործնական կարևորագույն խնդիրների լուծման վրա:

Հանգամանորեն խոսելով ՍՄԿՊ Կենտկոմի և ՍՍՌՄ Մինիստրների Սովետի՝ գիտության վերակառուցման մասին ընդունված որոշման նշանակության մասին, Ն. Ս. Խրուշչովն ընդգծեց, որ գիտական աշխատանքի վերակառուցումը՝ համապետական լուրջ և կարևոր գործ է: Եթե մինչև այժմ կարելի էր համաձայնվել այն բանի հետ, որ մի կենտրոնից կարելի է ղեկավարել գիտության բոլոր ճյուղերի գործունեությունը, ապա այժմ դա ռեալ չէ:

Այժմ ժամանակն է գիտական հիմնարկների մի մասը հանձնելու այլ կազմակերպություններին, որոնք շահագրգռված են զարգացնելու գիտության այս կամ այն ճյուղը: Այդ կհեշտացնի գիտության և տեխնիկայի ավելի հիշտ ղեկավարմանը, նրանց կարևոր և ակտուալ ճյուղերի ավելի արագ զարգացմանը:

Ես հույս ունեմ, ասաց Ն. Ս. Խրուշչովը, որ գիտահետազոտական աշխատանքների կոորդինացման Պետական կոմիտեի ստեղծումը կօժանդակի գիտության ամրապնդմանը մեր երկրում և հնարավորություն կտա այն պլանավորել ավելի ռացիոնալ:

Գիտության և տեխնիկայի դերը ավելի է մեծանում ներկայումս, երբ սովետական երկիրը մտել է կոմունիստական հասարակարգի ծավալուն կառուցման ժամանակաշրջանը,— ասաց ընկեր Խրուշչովը: Ներկա պայմաններում հատուկ նշանակություն է ձեռ բերում ժողովրդատնտեսական մեծ նշանակություն ունեցող կարևորագույն գիտական պրոբլեմների գծով տարվող տեսական հետազոտությունների հետագա ուժեղացումը. արտադրությանը գիտության մոտեցումը, գիտության նվաճումների ներդրումը արտադրության մեջ:

Ընդգծելով, որ սովետական գիտությունը և տեխնիկան պետք է համաշխարհային գիտության մեջ միշտ գրավեն առաջավոր դիրքեր, ընկեր Խրուշչովը վստահություն հայտնեց, որ Հայաստանի գիտնականներն այսուհետև ևս իրենց ուժերն ու գիտելիքները կնվիրաբերեն կոմունիստական շինարարության մեծ գործին, սովետական բազմազգ գիտության առաջավոր ընտանիքում իրենց լուման կմուծեն գիտության զարգացմանը գործում:

Հայաստանի գիտնականները ընկեր Խրուշչովի ճառը լսեցին բացառիկ հետաքրքրությամբ: Նրանք, ի դեմս ընկեր Ն. Ս. Խրուշչովի, Սովետական Միության Կոմունիստական պարտիային և Սովետական կառավարությանը շնորհակալություն հայտնեցին սովետական գիտության և նրա ազգային ջոկատների նկատմամբ ցուցաբերած բացառիկ հոգատարության համար, հավատիացրին պարտիայի լենինյան Կենտրոնական Կոմիտեին, որ ոչ մի ջանք չեն խնայի իրենց առջև դրված խնդիրները պատվով կատարելու, կոմունիզմի նյութատեխնիկական բազայի ստեղծման գործում իրենց լուման մուծելու ուղղությամբ:

Ընկեր Խրուշչովը Բյուրականում Հայաստանի գիտնականների հետ անցկացրեց ավելի քան հինգ ժամ:

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, М. С. Чобанян и Э. Р. Саруханян

Исследование кинетики реакций персульфат—амины в водных растворах

Сообщение XII. Изучение кинетики окисления коламина и пиридина персульфатом калия в присутствии ионов серебра

Ранее нами было установлено [1,2], что реакции аминов, легко взаимодействующих с персульфатом калия при комнатной температуре в отсутствии сильных щелочей и других катализаторов, заметно ускоряются в присутствии малых количеств (10^{-4} *г-ион/л* и меньше) ионов переменной валентности (Ag^{+}, Cu^{+2}). При этом оказалось, что в случае большинства изученных нами аминов при таких малых концентрациях иона-катализатора одновременно протекают две параллельные реакции—некатализированная и катализированная. Удельная скорость катализированной реакции почти на два порядка больше некатализированной. Однако, поскольку концентрация ионов-катализаторов была намного меньше концентрации реагентов (амина и персульфата), то скорости обеих реакций были соизмеримы. Повышать концентрацию иона-катализатора нельзя было, так как при концентрациях последнего выше 10^{-4} *г-ион/л* могла иметь место также прямая реакция между персульфат-ионом и свободным ионом-катализатором, искажающая кинетическую картину изучаемых нами реакций.

При наличии двух параллельных реакций скорость реакции, катализированной ионом переменной валентности, определялась нами косвенным путем—из разности экспериментально определенных скоростей суммарной и некатализированной

$$W_{кат.} = W_{сумм.} - W_{некат.} \qquad (1)$$

В случае алифатических аминов порядок катализированной реакции оказался опять первым как по амину, так и по персульфату и иону-катализатору, т. е. присутствие последнего, ускоряя реакцию, не меняет ее порядка по компонентам [1].

В случае аминоспиртов [2] картина несколько осложняется. Реакция триэтаноламина с персульфатом, как некатализированная, так и катализированная ионами серебра, самоускоряющаяся. Ион серебра ускоряет обе области некатализированной реакции, не изменяя характера кинетической кривой.

Некатализированная реакция диэтаноламина с персульфатом протекает без самоускорения. Ион серебра при концентрациях

$<1\cdot10^{-4}$ *г-ион/л* ускоряет эту реакцию, не изменяя ее порядка. При $[Ag^{+}]=1\cdot10^{-4}$ *г-ион/л* вид кинетической кривой меняется: реакция становится самоускоряющейся. Самоускорение, очевидно, связано с вовлечением в реакцию окисления окси-групп, облегчающимся в присутствии ионов серебра при концентрации последних не ниже $1\cdot10^{-4}$ *г-ион/л*. Нами было констатировано также, что вообще для реакций персульфат—амины ион серебра является более сильным катализатором, чем ион Cu^{+2}. Но главное отличие в поведении этих двух ионов заключается в том, что концентрационная зависимость каталитической активности иона Ag^{+} значительно круче, чем иона Cu^{+2}. Это особенно резко сказывается в случае реакции моноэтаноламина с персульфатом, которая при концентрациях реагентов $(2-5)\cdot10^{-2}$ моль/*л* до 40° практически не протекает [3].

В присутствии ионов серебра при концентрации последних $<1\cdot10^{-4}$ *г-ион/л* и при 20° эта реакция протекает с незначительной скоростью. При той же температуре, но при $[Ag^{+}]=1\cdot10^{-4}$ *г-ион/л* реакция протекает с достаточно большой, легко измеримой скоростью (при $[Ag^{+}]=10^{-5}$ реакция совсем не протекает, поэтому трудно исследовать влияние промежуточных $[Ag^{+}]$).

Для выявления механизма каталитического действия серебра на реакции персульфат—аминоспирты весьма удобна для исследования именно реакция коламин—персульфат, так как в этом случае $W_{некат.}=0$ вплоть до 40° и возможно прямое определение скорости катализированной реакции.

Такая же возможность имеется и в случае пиридина. Поэтому в настоящей работе, наряду с каталитической реакцией коламин—персульфат, исследована также реакция персульфата с пиридином—амином, не имеющим окси-группы.

Экспериментальная часть

За ходом реакции, как и ранее, следили с помощью йодометрического определения изменения концентрации персульфата во времени. Все растворы были приготовлены на бидистиллате.

Изучение влияния исходных концентраций реагентов на кинетику реакции коламин—персульфат калия—Ag^{+}

Во всех опытах концентрация ионов серебра $[Ag^{+}]=1\cdot10^{-4}$ *г-ион/л* = const. и температура 20°.

а. *Влияние исходной концентрации коламина.* Исходная концентрация персульфата $[P]_0$=const.=0,025 моль/*л*, варьировалась исходная концентрация коламина $[A]_0$ от $0{,}6\cdot10^{-2}$ до $5{,}0\cdot10^{-2}$ моль/*л*. Кинетические кривые в координатах количество прореагировавшего персульфата (x)—время (t) приведены на рисунке 1.

б. Влияние исходной концентрации персульфата. Исходная концентрация коламина $[A]_0 = const. = 0{,}025$ моль/л, варьировалась исходная концентрация персульфата $[P]_0$ от $1{,}25 \cdot 10^{-2}$ до $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Соответствующие кинетические кривые в тех же координатах приведены на рисунке 2.

Из рисунков 1 и 2 видно, что каталитическое окисление коламина персульфатом в присутствии иона Ag^{+} при 20° протекает с

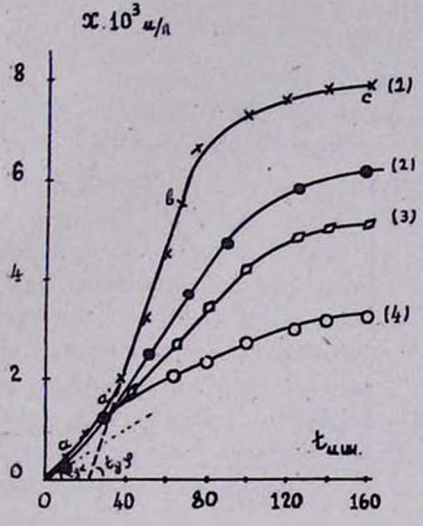


Рис. 1. [A]=0,050 моль/л, (2) 0,025, (3) 0,0125, (4) 0,00625.

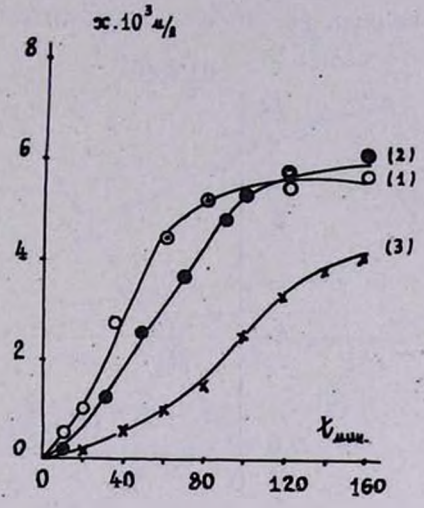


Рис. 2. (1) [P]=0,05 моль/л, (2) 0,025, (3) 0,0125.

самоускорением. Кинетические кривые состоят из трех участков: начального (медленного) (участок оа на кривых), участка самоускорения (ав) и, наконец, участка замедления в результате израсходования реагентов (следует отметить, что в продуктах реакции обнаружено соединение с альдегидной группой [2]). Для выявления влияния исходных концентраций реагентов на каждый из первых двух участков кинетических кривых сравнивали между собою тангенсы углов наклона участков ва ($tg\alpha$), а также ав ($tg\varphi$). Из сравнения $tg\alpha$ для различных $[A]_0$ между собою и различных $[P]_0$ между собою следует, что изменения как $[A]_0$, так и $[P]_0$ приводят к изменению скорости реакции в начальном периоде (W_1). Так как длительность этого периода недостаточно велика, то невозможно было установить строго количественную зависимость W_1 от $[A]_0$ (как следует из рисунка 4, скорость реакции в начальном периоде приблизительно прямо пропорциональна концентрации персульфата (рис. 4). Сравнение $tg\varphi$ для различных $[A]_0$ приведено на рисунке 3, а для различных $[P]_0$—на рисунке 5.

Из рисунка 3 следует, что $tg\varphi \sim [A]_0$, а из рисунка 5 следует, что $tg\varphi \sim [P]_0^{1/2}$, т. е. скорость реакции во втором, самоускоряющемся периоде

$$W = k_2' [A] \cdot \sqrt{[P]} \qquad (2)$$

где $k_2' = ([Ag^+])$.

Изучение кинетики каталитической реакции пиридин—персульфат калия—ион серебра

Вплоть до 40 пиридин не вступает в реакцию с персульфатом в водных растворах. Он не окисляется также перекисью бензоила в органических растворителях [4]. В присутствии ионов Cu^{+2} реакция пиридин—персульфат начинает протекать с измеримой скоростью при температурах $\geqslant 40°$. Каталитическое окисление пиридина персульфатом довольно быстро протекает также и при 20°, но в присутствии ионов Ag^+. В этом случае реакция протекает без самоускорения (см. рис. 6).

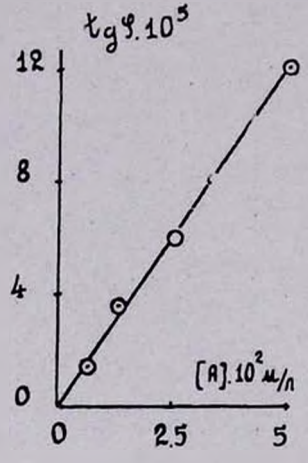


Рис. 3.

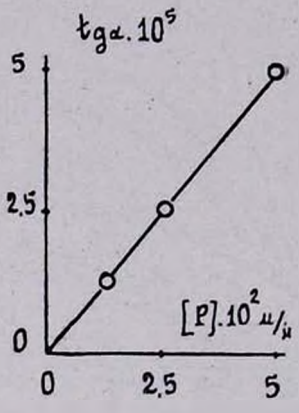


Рис. 4.

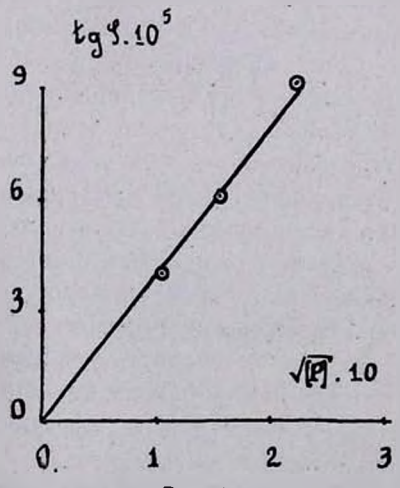


Рис. 5.

На рисунке 7 приведены графики в координатах x/P—x—время для различных температур.

Из рисунка 7 следует, что скорость реакции пиридин—персульфат—Ag^+ описывается обычным для алифатических аминов уравнением

$$W = k'[A] \cdot [P] \qquad (3)$$

$$k' = \varphi([Ag^+])$$

На рисунке 8 приведен график зависимости скорости этой реакции от температуры в координатах—lgk—1/T.

Из рисунка 8 видно, что константа скорости этой реакции подчиняется уравнению Аррениуса. Константа скорости

$$k = 3{,}10^{9} \cdot \exp(-14200/RT)\ л \cdot мол.^{-1}\ мин.^{-1} \quad (4)$$

Обсуждение результатов

Первым долгом надо обратить внимание на то, что в отсутствии катализаторов коламин, подобно другим первичным аминам [5], с трудом вступает в реакцию с персульфатом калия вследствие экранирования атома азота водородными атомами. Если коламин, несмотря на наличие окисляемой окси-группы в молекуле, также с трудом окисляется персульфатом, то надо полагать, что окислитель атакует сначала атом азота. Без затрагивания атома азота молекулы аминоспирта окисление окси-групп, очевидно, не имеет места. Многие ионы переменной валентности, в частности ионы Ag^{+}, Cu^{+}, Cu^{+2}, Co^{+2} и другие, легко образуют комплексы с аминами (и аминоспиртами) [6,7]. При концентрациях Ag^{+} порядка 10^{-4} *г*-ион/*л* и амина — порядка 10^{-2} моль/*л* ион серебра (или другого металла) практически полностью находится в виде комплекса. В этих условиях вероятность прямой реакции свободного Ag^{+} с персульфатом чрезвычайно мала по сравнению с реакцией серебряноаминного комплексного иона с персульфат-ионом. Из результатов наших предыдущих исследований нами было заключено, что с персульфат-ионом вступает в первичную реакцию моноаминовый комплексный ион серебра (или другого металла), образуя тройной комплекс ($A \cdot Ag^{+} \cdot S_2O_8^{-2}$).

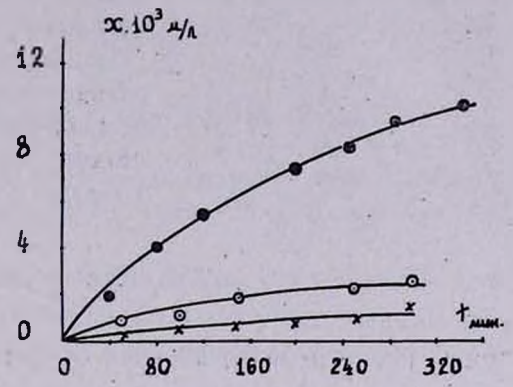


Рис. 6. +(●) Р+пиридин+Ag^{+} при 20°С, (○) Р+пиридин+Cu^{+2} при 40°, (×)Р+Ag при 40°.

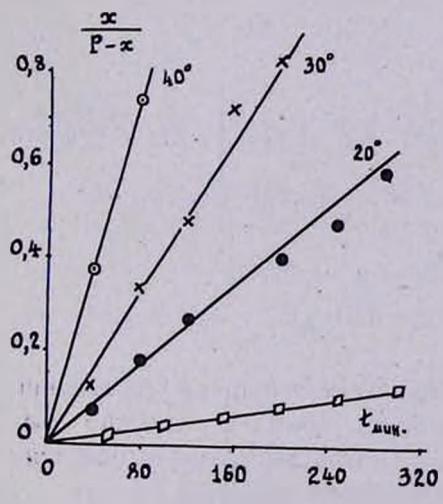


Рис. 7. (□) катализатор Cu^{+2} и t = 40°.

В случае коламина образование кинетически активного двойного комплекса $A \cdot S_2O_8^{-2}$ весьма затруднено вследствие экранирования неподеленной пары электронов атома азота двумя водородными атомами. В случае пиридина образование аналогичного комплекса также затруднено вследствие значительного уменьшения плотности электронного

облака у атома азота под влиянием двойных связей в гетероцикле пиридина (слабая основность $K_{осн.} \simeq 10^{-9}$).

Ион переменной валентности, присоединяясь к молекуле амина, облегчает образование кинетически активного комплекса.

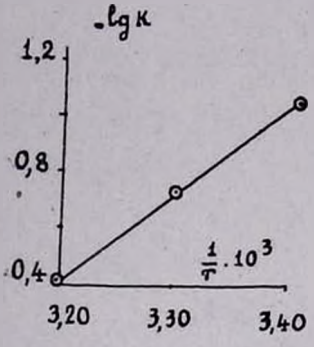


Рис. 8.

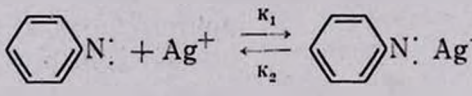
В тройном комплексе ($A \cdot Ag^{+} \cdot S_2O_8^{-2}$) имеет место переход одного электрона от восстановителя (амина) к окислителю (персульфату) через ион-катализатор.

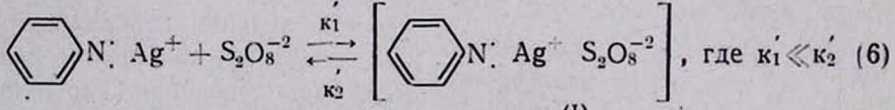
Если стадия образования кинетически активного моноаминного тройного комплекса является лимитирующей общую скорость стадией, то скорость реакции будет описываться уравнением

$$W = k \cdot [Ag^{+}] \cdot [A] \cdot [P] \qquad (5)$$

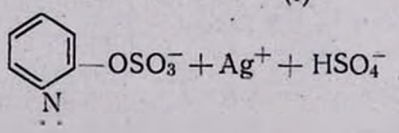
что действительно наблюдается в реакциях перс ульфат—алифатические амины—Ag^{+} (или Cu^{+2}). Скорость реакции пиридин—персульфат—Ag^{+} также первого порядка относительно амина и персульфата, т. е. описывается, по-видимому, уравнением (5), где $k' = k \cdot [Ag^{+}]$. Энергия активации этой реакции 14,2 *ккал*/моль, между тем как энергия активации прямой реакции $Ag^{+} + S_2O_8^{-2}$ равна 14,9 *ккал*/моль [8], т. е. с участием амина реакция протекает легче, чем в его отсутствии.

Каталитическую реакцию пиридина с персульфатом можно было бы представить следующей схемой:

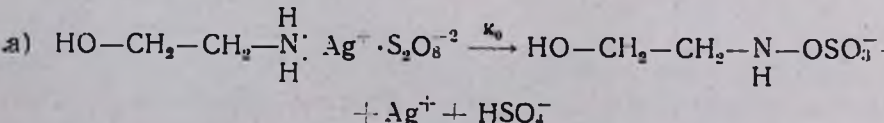
а) 

б) 
, где $k_1' \ll k_2'$ (6)

(I)

в) 

В случае коламина, благодаря наличию окси-группы в β-положении, непосредственное ее окисление в тройном комплексе должно быть затруднено. В этом случае переход одного электрона и окисление коламина можно было бы представить схемой:

а) 
(7)

а[1]) $HO-CH_2-CH_2-\overset{H}{\underset{H}{N}}\cdot Ag^{+}\cdot S_2O_8^{-2} \xrightarrow{K_1} O-CH_2-CH_2-\overset{H}{\underset{H}{N}}\cdot + Ag^{+} + HSO_4^{-} + SO_4^{-}$

б) $H_2N-CH_2-CH_2-O\cdot + S_2O_8^{-2} \xrightarrow{K_2} H_2N-CH_2-CHO + HSO_4^{-} + SO_4^{-}$ (8)

в) $SO_4^{-} + H_2N-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{K_3} HSO_4^{-} + H_2N-CH_2-CH_2-O\cdot$

г) $H_2N-CH_2-CH_2-O\cdot + SO_4^{-} \xrightarrow{K_4} H_2N-CH_2-CHO + HSO_4^{-}$

Применение к этой схеме метода квази-стационарных концентраций Боденштейна—Семенова приводит к уравнению скорости реакции

$$W = \left(\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{K_4}\right)^{1/2} \cdot [A] \cdot [P] \cdot [Ag^{+}]^{1/2} \qquad (9)$$

что не совпадает с экспериментально найденным нами уравнением для области самоускорения.

Можно представить реакцию коламин—персульфат—Ag^{+} также и следующей схемой:

а) $HO-CH_2-CH_2-\overset{H}{\underset{H}{N}}\cdot Ag^{+}\cdot S_2O_8^{-2} \rightarrow HO-CH_2-CH_2-NH_2 + Ag^{+2} + SO_4^{-2} + SO_4^{-}$

б) $2Ag^{+2} \rightleftharpoons Ag^{+3} + Ag^{+}$

в) $Ag^{+3} + HO-CH_2-CH_2-NH_2 \xrightarrow{K_1} H^{+} + \cdot O-CH_2-CH_2-NH_2 + Ag^{+}$

г) $H_2N-CH_2-CH_2-O\cdot + S_2O_8^{-2} \xrightarrow{K_2} H_2N-CH_2-CHO + HSO_4^{-} + SO_4^{-}$ (10)

д) $SO_4^{-} + H_2N-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{K_3} HSO_4^{-} + H_2N-CH_2-CH_2-O\cdot$

е) $SO_4^{-} + H_2N-CH_2-CH_2-O\cdot \xrightarrow{K_4} HSO_4^{-} + H_2N-CH_2-CHO$

(не исключается также образование радикала $H_2N-CH_2-\dot{C}H-OH$).

Если допустить, что началом стационарности является достижение концентрации Ag^{+3} значения, определяемого равновесием (10 б), то схема (10) приводит к уравнению скорости

$$W = \left(\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{2K_4}[Ag^{+}]\right)^{2/3} \cdot [A] \cdot \sqrt{[P]} \qquad (11)$$

или $$W = к' \cdot [A] \cdot \sqrt{[P]} \qquad (12)$$

где $$к' = \left(\frac{к_1 \cdot к_2 \cdot к_3}{2к_4} \cdot [Ag^+] \right)^{1/2} \qquad (13)$$

Уравнение (12) вполне соответствует экспериментально найденному нами уравнению (2) для участка самоускорения.

Из этого анализа можно заключить, что быстрое окисление окси-группы коламина и вследствие этого самоускорение реакции осуществляется сильным окислителем—трехвалентным ионом серебра, возникающим в результате десмутации ионов Ag^{+2} [9].

Такое заключение делает понятным также весьма крутую концентрационную зависимость каталитической активности иона серебра в отличие от таковой иона Cu^{+2}.

Выводы

1. В отсутствии ионов переменной валентности и сильных щелочей реакции коламин—персульфат и пиридин—персульфат не протекают вплоть до 40°, то есть для этих реакций $W_{некат.} = 0$.

2. Катализированная ионами серебра реакция коламина с персульфатом имеет самоускоряющийся характер.

3. Скорость реакции в области самоускорения описывается уравнением

$$W = к' \cdot [A] \cdot \sqrt{[P]}$$

4. Показано, что такое уравнение может быть выведено при допущении окисления окси-группы амина трехвалентным ионом Ag^{+3}. Последний образуется путем десмутации ионов Ag^{+2}, образующихся окислением иона Ag^+ в аминном комплексе.

5. Катализированная ионами серебра реакция пиридина не самоускоряется. Константа скорости этой реакции описывается уравнением

$$к = 3 \cdot 10^9 \exp(-14200/RT)$$

6. При окислении как аминов, так и в особенности аминоспиртов персульфатом каталитическая активность ионов серебра больше, чем ионов Cu^{+2}

7. Концентрационная зависимость каталитической активности Ag^+ также больше, чем ионов Cu^{+2}.

Ереванский государственный университет
Кафедра физической химии
и проблемная лаборатория кинетики полимеризационных процессов

Поступило 21 XI 1960.

Հ. Հ. Չալթիկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Մ. Ս. Ջոքանյան և Է. Ռ. Սառուխանյան

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԱՄԻՆՆԵՐ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Հաղորդում XII: Արծաթի իոնի ներկայությամբ պերսուլֆատի հետ կոլամինի և պիրիդինի ռեակցիաների կինետիկայի ուսումնասիրությունը

Ամփոփում

Ցույց էր տրված, որ սենյակի ջերմաստիճանում ամին-պերսուլֆատ ռեակցիաները զգալիորեն արագանում են փոփոխական վալենտականության մի քանի իոնների, հատկապես Ag^{+}-ի և Cu^{+2}-ի փոքր քանակների ներկայությամբ (10^{-4} գ-իոն/լ և ավելի փոքր)։

Փորձնական արդյունքները ցույց են տվել, որ պերսուլֆատի և միֆունկցիոնալ ամինների միջև ընթացող Ag^{+} իոնով կատալիզված ռեակցիաները բավարարում են 2-րդ կարգի սովորական հավասարմանը։ Ամինասպիրտների դեպքում այս օրինաչափությունը նույնպես չի փոխվում, բայց երբ $[Ag^{+}] > 1\cdot10^{-4}$ գ-իոն/լ, ապա անկախ ամինասպիրտի բնույթից, ռեակցիայի մեխանիզմը ենթարկվում է կտրուկ փոփոխության. ռեակցիան դառնում է ինքնարագացող։ Ինքնարագացման բնույթը պարզելու համար նպատակահարմար գտանք ուսումնասիրել կոլամինի և պիրիդինի պերսուլֆատով և Ag^{+} իոնով կատալիզված օքսիդացման արագությունը, քանի որ հիշյալ ամինները կատալիզատորի բացակայությամբ մինչև 40° չեն փոխազդում պերսուլֆատի հետ և, հետևաբար, այս դեպքի համար W[illegible] = 0։ Այս հանգամանքը նպաստավոր է հատկապես այն տեսակետից, որ ինքնարագացման տիրույթը չի աղավաղվի պերսուլֆատի և ամինի միջև ընթացող անմիջական ռեակցիայի արագությամբ։

Մեր ստացած արդյունքներից կարելի է հանգել հետևյալ եզրակացությունների.

1) Ag^{+} իոնով կատալիզված պերսուլֆատ-ամին ռեակցիան ինքնարագացող է, իսկ նույն պայմաններում պիրիդինի օքսիդացման արագությունը բնութագրվում է 2-րդ կարգի հավասարումով։

2) Պիրիդինի դեպքում ռեակցիայի արագության հաստատունը արտահայտվում է

$$к=3\cdot10^{9}\exp(-14200/RT)$$

հավասարումով։

3) Պերսուլֆատ—կոլամին—Ag^{+} ռեակցիայի դեպքում ինքնարագացման տիրույթի արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.

$$W=к'\cdot[A]\cdot\sqrt{[P]}$$

4) Հետազոտման կինետիկական մեթոդը թույլ է տալիս ենթադրելու, որ ամինասպիրտների կատալիտիկ օքսիդացման ինքնարագացող բնույթը ռեակցիայի ընթացքում գոյացած Ag^{+2}-ի դիսմուտացիայից առաջացած Ag^{+3}-ի և ամինասպիրտների միջև ընթացող անմիջական փոխազդեցության արդյունքն է։ Ենթադրվում է, որ հիշյալ ռեակցիան ունի ռադիկալային-շղթայական բնույթ։

5) Անկախ ամինի բնույթից, ջրային լուծույթներում պերսուլֆատով ամինների օքսիդացման ռեակցիայի վրա Ag^{+} իոնի կատալիտիկ ազդեցությունն ավելի մեծ է, քան Cu^{+2}-ինը, ըստ որում Ag^{+}-ի կատալիտիկ ակտիվության կախումը կոնցենտրացիայից ավելի կտրուկ է արտահայտվում, քան Cu^{+2}-ինը։

ЛИТЕРАТУРА

1. *О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян*, Изв. АН АрмССР, ХН **14**, 197 (1961).
2. *О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян*, Изв. АН АрмССР, ХН **14**, 209 (1961).
3. *О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян*, ДАН АН АрмССР, **31**, 73 (1960).
4. *L. Horner, E. Schwenk*, Lieb. Ann. **566**, 691 (1950).
5. *О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян*, ДАН АрмССР **31**, 5, 275 (1960).
6. *J. Bjerrum*, Chem. Rev. **46**, 381 (1950).
7. *B. Kirson*, Bull. Soc. Chim. France **1956**, 1793.
8. *D. Yost*, J. Am. Chem. Soc. **48**, 152 (1926).
9. *B. Gordon, A Wehl*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 273 (1958).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян и Э. Б. Оганесян

Исследование растворимости в системе Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O при 0 и 25°С

Ранее нами уже рассматривались условия осаждения $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ в присутствии метасиликата калия [1] и едкого кали [2]. Представляет интерес выяснить условия осаждения гидрометасиликата натрия из растворов, содержащих карбонат натрия, в частном случае из растворов, полученных при обменной реакции между метасиликатом кальция и содой [3]. Исследуя жидкую фазу части системы Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O, Денисов и Блешинский [4] установили, что растворимость силиката натрия линейно уменьшается при увеличении концентрации карбоната натрия. Так как данными авторами исследована часть системы и не изучен состав твердой фазы, мы нашли необходимым произвести более подробное исследование указанной системы.

Экспериментальная часть

Изучение диаграммы растворимости системы Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O производилось методом установления равновесия исходного раствора в термостате при постоянных температурах 0 и 25°С.

Исходными веществами были гидрометасиликат натрия ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$) и карбонат натрия марки „ХЧ". Время установления равновесия определялось путем систематического аналитического контроля за составом жидкой фазы; растворы выдерживались в среднем 10 дней, контрольные образцы—больше одного месяца. Состав твердой фазы устанавливался методом „остатков" Шрейнемакерса. Состав осадков исследовался на пирометре Курнакова. При помощи полученных данных были построены изотермы растворимости системы Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O при 0 и 25°.

Изотермы растворимости системы Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O при 0 и 25°

Изотерма растворимости (таблица 1, рис. 1) при 0° имеет три ветви кристаллизации. При повышении концентрации Na_2CO_3 с 0 до 5,09 % идет выделение девятиводного гидрометасиликата натрия ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$). Вторая ветвь отвечает кристаллизации твердых растворов, образованных на основе $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ в пределах концентраций 9,16—4,0 % Na_2SiO_3 и 5,9—7,4 % Na_2CO_3. Имеется узкое поле, отвечающее выде. еник $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Эвтонической точке совместной кристаллизации $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ + твердый раствор отвечает примерно следующий состав: 9,16% Na_2SiO_3 и 5,9% Na_2CO_3, а для Na_2CO_3 $10H_2O$ + твердый раствор –3,06% Na_2SiO_3 и 6,15% Na_2CO_3.

Таблица 1

Система Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O при 0°С

Состав жидкой фазы в вес. %		Состав остатка в вес. %			Состав твердой фазы.
Na_2SiO_3	Na_2CO_3	Na_2SiO_3	Na_2CO_3	Влажн. по разнице	
10,96	2,13	37,55	0,77	61,88	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$
10,96	4,14	38,02	0,63	61,35	"
11,27	5,40	31,87	3,25	64,88	"
9,16	5,90	24,60	10,10	65,30	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$+тверд. раствор
7,90	7,23	24,16	11,22	64,62	твердый раствор
4,99	7,07	20,30	13,19	66,51	"
4,93	6,95	23,75	12,64	63,61	"
4,87	7,46	19,69	17,09	63,22	"
3,15	7,40	20,30	17,09	62,61	"
3,06	6,15	12,90	25,30	61,80	твердый р-р+$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
4,00	5,40	0,75	31,87	67,38	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
2,90	7,90	0,49	32,57	66,94	"
1,66	8,49	0,30	26,21	73,49	"

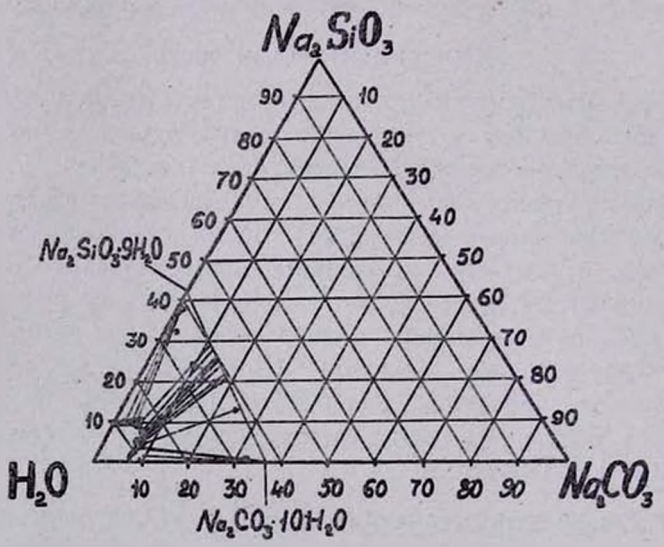


Рис. 1.

Изотерма растворимости при 25° (табл. 2, рис. 2) имеет также три ветви кристаллизации с составами фаз, аналогичными изотерме 0°С. Поле выделения девятиводного гидрометасиликата натрия ограничивается содержанием Na_2SiO_3—16,6—17,21%, Na_2CO_3—0,43—1,47%, твердого раствора Na_2SiO_3—9,13—13,40%, Na_2CO_3—7,85—25,6% и десятиводного гидрата соды Na_2SiO_3—0,89—6,09%; Na_2CO_3—23,2—23,77%,

Таблица 2

Система Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O при 25°С

Состав жидкой фазы в вес. %		Состав остатка в вес. %			Состав твердой фазы
Na_2SiO_3	Na_2CO_3	Na_2SiO_3	Na_2CO_3	Влажн. по разнице	
17,21	1,47	42,20	1,10	56,70	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$
16,60	0,43	41,80	1,10	57,10	"
13,40	14,86	23,50	15,29	61,21	твердый раствор
13,31	7,85	34,24	6,02	59,74	"
12,18	13,34	30,45	12,90	56,65	"
11,98	15,92	21,00	16,30	62,70	"
9,95	20,76	15,00	23,24	61,76	"
9,13	25,60	12,00	27,20	64,80	твердый р-р $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
6,09	23,20	1,30	35,74	62,96	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
3,19	23,30	0,65	34,93	64,42	"
1,63	23,31	0,21	33,47	66,32	"
0,89	23,77	0,18	35,34	64,48	"

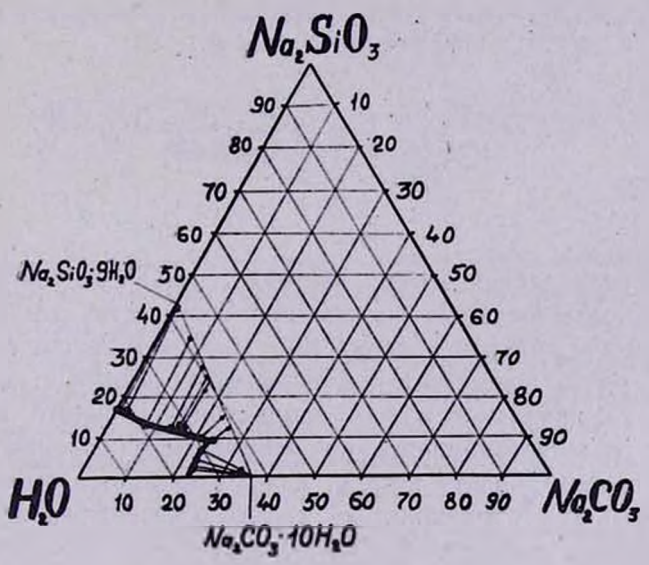


Рис. 2.

Обсуждение результатов

Для подтверждения составов твердых фаз, определенных методом „остатков" Шрейнемакерса, были сняты термограммы осадков из всех трех полей кристаллизации при температурах 0 и 25°. Термограмма осадка из области кристаллизации гидрометасиликата натрия имеет эндотермические эффекты при 40, 70 и 1083°, что хорошо совпадает с литературными данными [5]. Термограмма $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$—большой эндотермический эффект при 155° и три очень слабых при 495, 655 и

800°; температура плавления $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$, равная 35,4°, на термограмме не проявилась. Термограммы трех твердых растворов, составы которых были: 1) Na_2SiO_3—20,3, Na_2CO_3—13,18; 2) Na_2SiO_3—23,75, Na_2CO_3—12,64 и 3) Na_2SiO_3—19,69%, Na_2CO_3—17,09%, дали близкие эффекты с колебаниями температур, не превышающими 15°. Термограмма, например, второго осадка (рис. 3) имела следующие экзотермические эффекты: очень слабый при 35°, который не всегда проявлялся и связан, по всей вероятности, с наличием небольшого количества $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (температура плавления $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, очень

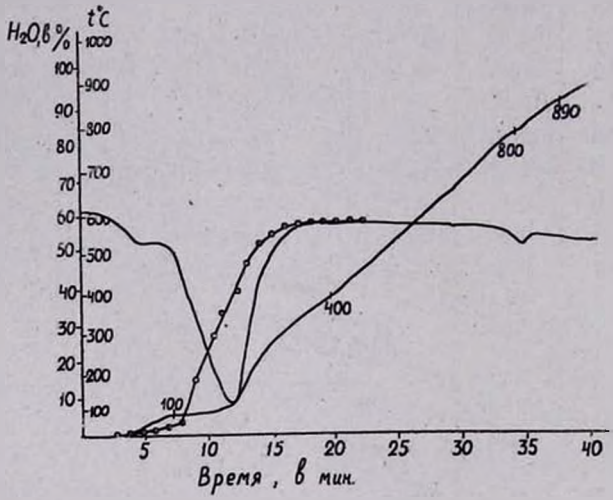


Рис. 3.

сильный эндотермический эффект при 100°, связанный с потерей воды из соли, что подтверждается измерением количества выделяющейся воды при помощи гидрида кальция [5]. Кривая выделения воды, начиная с 100°, резко возрастает, причем начало эффекта и конец хорошо совпадают с началом и концом выделения основного количества воды. Выше указанной температуры термограмма содержит эффекы, отвечающие гидрокарбонату натрия. Следовательно, в температурном интервале 100—115° происходит не только обезвоживание твердого раствора, но и его разложение. Образование твердого раствора между $Na_2SiO_3 \cdot 9\,H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ следует считать теоретически вполне возможным, так как эти соли имеют общей катион (Na^+), химические свойства их очень близки, обе являются солями сильной щелочи (NaOH) и слабых кислот H_2SiO_3 и H_2CO_3. Достоверные данные по ионным радиусам $SiO_3^{''}$ и $CO_3^{''}$ в водных растворах в литератре отсутствуют, но можно предположить, что их отношение будет находиться в пределах, допускающих образование твердых растворов и, наконец, близость кристаллических систем: так, $Na_2SiO_3 \cdot 9\,H_2O$ имеет ромбическую, а $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ моноклинческую. Для второго осадка была получена рентгенограмма (контрольно были сняты также $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$

и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), которая близка к рентгенограмме Na_2CO_3 10 H_2O. Только расстояние между линиями увеличено, исходя из чего можно предположить, что твердый раствор образован путем внедрения молекул $Na_2SiO_3 \cdot 9\ H_2O$ в структуру $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$. Линии, присущие девятиводному кристаллогидрату метасиликата натрия, отсутствуют. Изотермы при 0 и 25° показывают, что из тройной системы Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O путем кристаллизации можно выделить $Na_2SiO_3 \cdot 9\ H_2O$ до содержания в растворе Na_2CO_3 — 5,09% при 0° и 1,47% при 25°.

Вывод

Исследованы изотермы растворимости Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O при 0 и 25°С. Показано, что изотермы растворимости имеют три поля кристаллизации, отвечающие выделению: а) $Na_2SiO_3 \cdot 9\ H_2O$, б) твердых растворов на основе $Na_2SiO_3 \cdot 9\ H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$, в) $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 24 III 1961

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Գաբրիելյան, Է. Ա. Սայադյան, Ս. Ս. Ոսկանյան և Է. Ռ. Հովհաննիսյան

0° ԵՎ 25°C-ՈՒՄ Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O ՍԻՍՏԵՄԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ամփոփում

Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O սիստեմի լուծելիության ուսումնասիրությունը հնարավորություն կտա նշել նատրիումի մետասիլիկատը նատրիումի կարբոնատից բաժանելու ուղիները։

Այդ սիստեմի լուծելիությունն ուսումնասիրվել է սկզբնական հագեցած լուծույթը թերմոստատում 0 և 25°-ում հավասարակշռության վիճակի բերելու մեթոդով։ Սիստեմը հավասարակշռության բերելու ժամանակը որոշվել է հեղուկ ֆազի բաղադրությունը պարբերաբար ստուգելով։ Պինդ ֆազի բաղադրությունը որոշվել է Շրեյնեմակերսի «մնացորդների» մեթոդով։

Լուծելիության կորագրերը պարունակում են չորս հիմնական բնագավառ. 1. Չհագեցած լուծույթների բնագավառ, 2. $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$-ով հագեցած բնագավառ, 3. $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ և $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ պինդ լուծույթների բնագավառ, 4. $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$ բնագավառ։

Բոլոր բնագավառների նստվածքները գրանցել են կուռնակովի ինքնագրող ապարատի վրա։ Ծուլց է տրված, որ պինդ լուծույթների թերմոգրամը տարբերվում է ինչպես $Na_2SiO_3 \cdot 9\ H_2O$-ի, այնպես էլ $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$-ի թերմոգրամից։

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян*, Изв. АН АрмССР, ХН **12**, 95 (1959).
2. *М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, А. А. Абрамян*, Материалы совещания по химии и технологии глинозема. АН СССР, Новосибирск, 1960, 185.
3. *М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян*, Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 25 (1960).
4. *М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. В. Геворкин, Д. Г. Асланян*, Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 235 (1960).
5. *И. Ф. Денисов, С. В. Блешинский*, Тр. ин-та химии Киргиз. ФАН СССР **5**, 79 (1953).
6. *М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян*, Изв. АН АрмССР, ХН **11**, 159 (1958).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. В. Геворкян,
Д. Г. Асланян, В. Ц. Карапетян

Изучение системы Na_2SiO_3—$Ca(OH)_2$—H_2O при 25° С и условий адсорбции едкого натра на осадке метасиликата кальция

Для выяснения условий образования метасиликата кальция из разбавленных растворов, содержащих метасиликат натрия, нами была изучена при 25° система Na_2SiO_3—$Ca(OH)_2$—H_2O методами физико-химического анализа—растворимости, измерения электропроводности, вязкости и измерения кажущегося объема осадков. Были также исследованы условия адсорбции натриевой щелочи на получающемся осадке метасиликита кальция. Указанная система в литературе не описана. Краткий обзор по получению метасиликата кальция был приведен ранее [1].

Методика эксперимента

В качестве исходных продуктов для изучения системы Na_2SiO_3—$Ca(OH)_2$—H_2O были взяты растворы метасиликата натрия, содержащего 122,9 *г/л* SiO_2, и насыщенного известкового молока.

Для проведения опытов в мерную 250 *мл* колбу вводились 1 *мл* концентрированного раствора метасиликата натрия и возрастающее от опыта к опыту количество известкового молока; смесь доводилась до метки дистиллированной водой и после перемешивания переносилась в ампулу, которая запаивалась и устанавливалась в воздушном термостате до установления равновесия, которое происходило за 1 час. После этого ампула вынималась из термостата, отпаивалась, и фильтрованием жидкая фаза отделялась от осадка. В фильтрате определялось содержание Na_2O, SiO_2 и CaO.

Состав осадка рассчитывался по разнице между концентрациями исходной смеси и фильтрата. Определение CaO и Na_2O производилось комплексометрическим и объемным титрованием, а определение SiO_2—колориметрически—по желтому комплексу с молибдатом аммония, производилось также измерение электропроводности и вязкости растворов.

В таблице 1 приведены результаты анализов исходных смесей и полученных фильтратов, а также составы выпавших осадков. Из данных таблицы видно, что по мере повышения соотношения CaO/SiO_2 в исходной смеси от 0,2 до 0,5 происходит уменьшение количества кремнезема в растворе и образование осадка с переменным составом (по CaO). При дальнейшем изменении соотношения окиси кальция к

Исходная смесь						
CaO в виде насыщен. р-ра $Ca(OH)_2$			SiO_2 в виде р-ра Na_2SiO_3			отнош. CaO/SiO_2 в молях
в *мл*	в *г*	в молях	в *мл*	в *г*	в молях	
20	0,0225	0,0040178	1	0,1229	0,0020581	0,2
40	0,0450	0,0008033	1	0,1229	0,0020581	0,4
50	0,0563	0,0010053	1	0,1229	0,0020581	0,5
60	0,0675	0,0012053	1	0,1229	0,0020581	0,6
80	0,090	0,0016071	1	0,1229	0,0020581	0,8
100	0,1125	0,0020077	1	0,1229	0,0020581	1,0
120	0,135	0,00242836	1	0,1229	0,0020581	1,2
140	0,1575	0,0028128	1	0,1229	0,0020581	1,4
150	0,1686	0,0030107	1	0,1229	0,0020581	1,5
160	0,180	0,0032143	1	0,1229	0,0020581	1,6
180	0,2025	0,0036161	1	0,1229	0,0020581	1,8

Таблица 1

Фильтрат				Осадок				
CaO		SiO_2		CaO		SiO_2		отнош. CaO/SiO_2 в молях
в г	в молях	в г	в молях	в г	в молях	в г	в молях	
0,00385	0,00006875	0,0792	0,00132	0,01249	0,0002195	0,0437	0,0007283	0,302
0,00525	0,00009375	0,0997	0,001658	0,03359	0,0005998	0,0822	0,001370	0,4375
0,00420	0,000075	0,0555	0,0009167	0,04589	0,0008195	0,0679	0,001132	0,7241
0,00265	0,00004732	0,0475	0,0009717	0,05869	0,001048	0,0754	0,001257	0,8339
0,0028	0,000050	0,0231	0,000385	0,08104	0,001447	0,0998	0,001663	0,8700
0,0042	0,0000750	0,0236	0,000396	0,10214	0,001824	0,0992	0,001653	1,1040
0,0238	0,000325	0,0244	0,000406	0,10504	0,001876	0,0986	0,001643	1,1420
0,0280	0,000500	0,0075	0,000125	0,12334	0,002203	0,1150	0,001923	1,1452
0,03083	0,00055045	0,00214	0,000357	0,13174	0,002353	0,12076	0,002013	1,1689
0,04505	0,0008045	0,00221	0,000369	0,12879	0,00230	0,12069	0,002011	1,1434
0,0441	0,001145	0,00179	0,000298	0,13224	0,002361	0,12111	0,002019	1,1699
0,08143	0,001454	0,00165	0,000263	0,13741	0,002454	0,12129	0,002022	1,2138
0,1005	0,001797	0,00143	0,000288	0,14084	0,002515	0,121172	0,002020	1,2453
0,12995	0,002321	0,00179	0,000298	0,14494	0,002572	0,121114	0,00.019	1,2742

кремнезему от 0,5 до 1,0 состав получающегося осадка приближается к единице. Метасиликат кальция получается в случае, если соотношение исходных компонентов равно 0,95. При изменении соотношения исходных компонентов от 1,0 до 2,5 соотношение окиси кальция к кремнезему в осадке изменяется незначительно, оставаясь в пределах 1,1—1,27.

Электропроводность растворов измерялась по мостовой схеме компенсационным методом.

Из рисунка 1 и таблицы 2 видно, что с увеличением соотношения CaO/SiO_2 в исходной смеси от 0,2 до 1,0 электропроводность растворов линейно растет. При изменении соотношения окиси кальция к кремнезему от 1,0 до 1,4 она продолжает расти, но в точках 1,0 и 1,4 меняет направлнние. Далее,

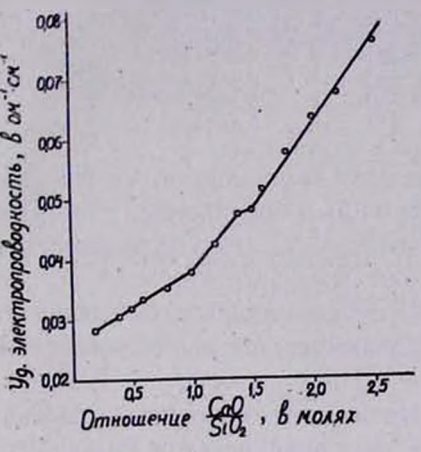


Рис. 1.

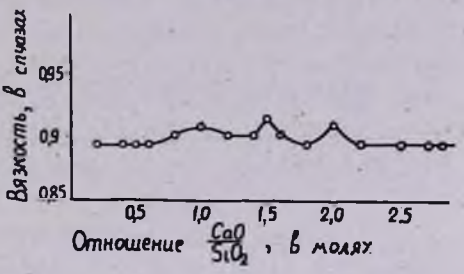


Рис. 2.

при CaO/SiO_2=1,4 до 2,5 электропроводность продолжает линейно увеличиваться.

Вязкость растворов измерялась в капиллярном вискозиметре типа ВК системы Тинкевича, установленном в водяном термостате, при $25 \pm 0{,}1°$. Калибровка вискозиметра производилась дистиллированной водой.

Вязкость растворов рассчитывалась из выражения $M=0{,}06345 \cdot \tau$, где 0,06345 константа сосуда, рассчитанная по воде.

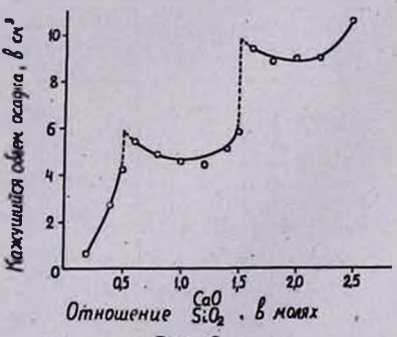


Рис. 3.

Из таблицы 2 и рисунка 2 видно, что с увеличением соотношения CaO/SiO_2 от 0,2 до 1,0 вязкость растворов увеличивается, достигая некоторой величины, а при дальнейшем возрастании этого соотношения от 0,1 до 1,5—уменьшается и потом снова увеличивается, достигая максимальной величины, а далее, при изменении соотношения от 1,5 до 2,5, вновь проходит максимум при соотношени исходных компонентов, равном 2,0.

Таблица 2

Исходное отношение CaO/SiO_2	Состав фильтрата в *г/л*		Сопротивление в *ом·см*	Электропроводность в $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	Вязкость в сантипуазах
	CaO	SiO_2			
0,2	0,01440	0,3168	1270	0,002837	0,894
0,4	0,02100	0,3988	1170	0,003079	0,894
0,5	0,01680	0,2200	1130	0,003188	0,894
0,6	0,01140	0,1900	1074	0,003354	0,894
0,8	0,01120	0,0924	1020	0,003532	0,901
1,0	0,06180	0,0944	950	0,0087929	0,908
1,2	0,0952	0,0976	850	0,0042389	0,901
1,4	0,01680	0,0800	760	0,0047409	0,901
1,5	0,12332	0,00856	750	0,004804	0,914
1,6	0,18020	0,00884	688,5	0,005151	0,901
1,8	0,2564	0,00716	627,7	0,0057401	0,894
2,0	0,32572	0,00644	586	0,006148	0,908
2,2	0,4020	0,00572	532,4	0,0067676	0,894
2,49	0,51980	0,00716	481	0,0074908	0,894

При изменении соотношения между компонентами в исходном растворе, когда образуются малорастворимые соединения, изменяется количество образующегося осадка, что можно наблюдать визуально. При графическом изображении величины кажущегося объема осадков, в зависимости от состава исходной смеси, получается диаграмма состав—свойство, на которой при образовании новых соединений могут получаться перегибы.

Для измерения кажущегося объема осадков в градуированные цилиндры емкостью 25 *мл* вводился исходный раствор метасиликата натрия в количестве 0,1 *мл* и все возрастающее от опыта к опыту количество раствора насыщенного известкового молока, содержимое цилиндров доводилось дистиллированной водой до 25 *мл*. После этого смесь перемешивалась в течение 30 минут, цилиндры быстро ставились в штатив, и производился отсчет объема осадков через определенное время. Результаты опытов наносились на график, в котором ординатой служил кажущийся объем осадков, а абсциссой—соотношение CaO/SiO_2 в исходной смеси в молях.

Таблица 3

Исходное отношение CaO/SiO_2 в молях	Кажущийся объем осадков в $см^3$
0,2	0,642
0,4	2,725
0,5	4,22
0,6	5,445
0,8	4,92
1,0	4,73
1,2	4,46
1,4	5,14
1,5	5,86
1,6	9,035
1,8	8,95
2,0	9,21
2,2	9,25
2,49	10,75

Из рисунков 3 и 4 и таблицы 3 видно, что с повышением отношения исходных компонентов от 0,5 до 1,0 кажущийся объем осадков несколько уменьшается, достигая минимума в точке, соответствующей $CaO/SiO_2 = 1,0$. В дальнейшем объем осадка увеличивается до отношения $CaO/SiO_2 = 1,5$, а затем, проходя второй минимум, расположенный выше первого, снова увеличивается при отношении исходных компонентов от 2,0 до 2,5.

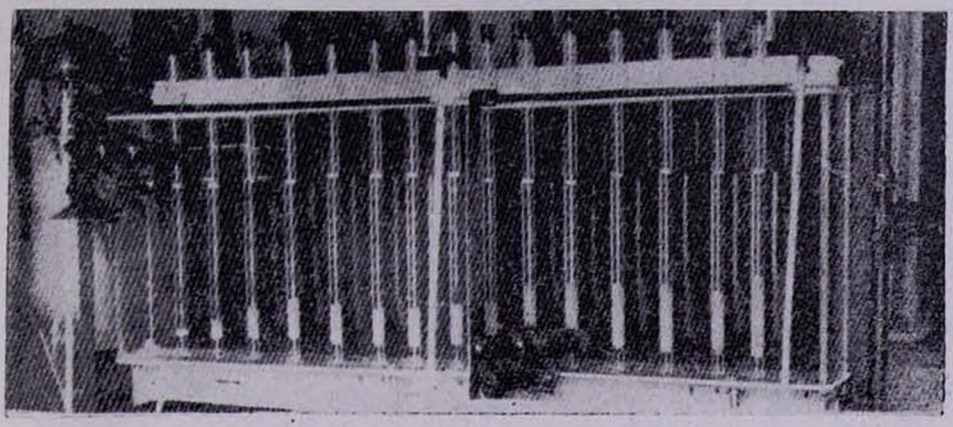


Рис. 4.

Адсорбция едкого натра на осадке метасиликата кальция

При образовании осадка метасиликата кальция из известкового молока и раствора метасиликата натрия происходит адсорбция щелочи из раствора на поверхности $CaSiO_3$.

Для выяснения условий минимальной адсорбции едкого натра в случае, если получающийся осадок имеет $CaO/SiO_2=1{,}0$, нами были поставлены опыты с разным количеством свободного едкого натра в растворе. Для этого к исходной смеси добавлялось заранее рассчитанное количество фиксанала 0,2 н. NaOH (0,155 и 0.310 г Na_2O), смесь доводилась дистиллированной водой до 250 *мл*, переносилась в ампулу, запаивалась и выдерживалась при перемешивании в термостате в течение часа, после чего в фильтрате определялось содержание Na_2O титрованием 0,1 н. HCl в присутствии индикатора метилоранжа.

Из данных таблицы 4 следует, что при 25° (серия 1), при одной и той же температуре, увеличение содержания свободной щелочи не влияет на величину адсорбции. При повышении температуры адсорбция едкого натра на поверхности метасиликата кальция сначала увеличивается и достигает максимума при 50°, а затем с ростом температуры до 65° уменьшается, достигая минимальной величины при 25°. Дальнейшее повышение температуры с 65 до 80° не влияет на адсорбцию едкого натра на осадке метасиликата кальция. Однако возрастание температуры выше 80°, например до 90°, заметно увеличивает количество адсорбционного едкого натра. Так, если при 80° адсорбция составляет 0,0258 г Na_2O/1 г $CaSiO_3$ или ~0,05 молей Na_2O на каждый моль метасаликата кальция, то при 90° она соответственно равна 0,039 г Na_2O или 0,073 моля Na_2O на моль $CaSiO_3$.

Таблица 4

№ серии	№ оп.	Т. в С	Количество свобод. Na_2O, добавл. к исх. смеси, в г	Величина общего адсорбированного Na_2O в г	Адсорбция Na_2O на 1 г сухого $CaSiO_3$	Адсорбция Na_2O в молях на 1 моль сухого $CaSiO_3$
I	1	25	0,155	0,0077	0,025846	0,0484
	2		0,310	0,0077	0,025846	0,0484
	3					
II	1	40	—	—	—	—
	2		0,155	0,0116	0,038970	0,0729
	3		—	—	—	—
III	1	50	0	0,00385	0,012927	0,00236
	2		0,155	0,0155	0,052061	0,0978
	3		0,310	0,0155	0,052061	0,0978
IV	1	58	—	—	—	—
	2		0,155	0,0116	0,038970	0,0729
	3		—	—	—	—
V	1	65	0	0,00385	0,012927	0,00236
	2		0,155	0,0077	0,025846	0,0484
	3		0,310	0,0077	0,025846	0,0484
VI	1	80	0	0,00885	0,012927	0,00236
	2		0,155	0,0077	0,025846	0,0494
	3		0,310	0,0077	0,025846	0,484
VII	1	90	0	0,00385	0,012927	0,00236
	2		0,155	0,0116	0,088970	0,0729
	3		0,310	0,0116	0,038970	0,0729

Обсуждение результатов

На рисунке 5 совмещены данные, полученные по измерению электропроводности и вязкости растворов, а также кажущегося объема осадков при изменении соотношения окиси кальция к кремнезему в исходной смеси.

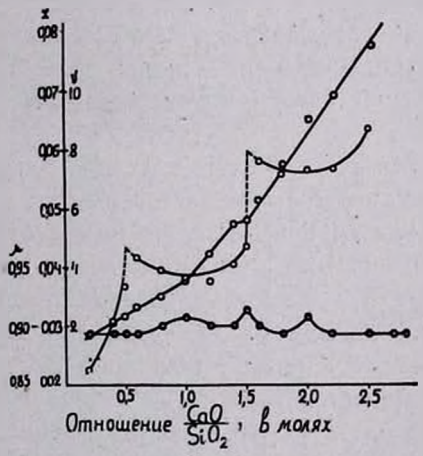


Рис. 5.

На кривой изменения кажущегося объема осадков при $CaO/SiO_2 = 0{,}5$ замечается изменение направления кривой, из чего можно заключить, что возможно протекание следующей реакции:

$$2Na_2SiO_3 + Ca(OH)_2 + H_2O \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows 4NaOH + CaO \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$$

В то же время из табличных данных видно, что при соотношении CaO/SiO_2 от 0,2 до 0,5 в осадке содержание кальция несколько завышенное.

При отношении $CaO/SiO_2 > 0{,}5$ начинается выделение новой твердой фазы—метасиликата кальция по уравнению:

$$Na_2SiO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2NaOH + CaO \cdot SiO_2$$

Метасиликат кальция образуется при соотношении компонентов в исходной смеси от 0,5 до 1,0. Осадок при этом состоит из смеси $CaO \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ и $CaO \cdot SiO_2$. Точка, соответствующая отношению $CaO/SiO_2 = 1,0$, характеризуется перегибом на кривой электропроводности (изменением направления на кривой), небольшим максимумом на кривой вязкости растворов и минимумом объема осадка на кривой изменения кажущегося объема осадков.

В интервале отношений $CaO/SiO_2 = 1,0—1,5$, вероятно, имеет место образование силиката кальция—$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ по реакции:

$$2Na_2SiO_3 + 3Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2NaOH + 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$$

Осадок при этом состоит из смеси метасиликата кальция и указанного силиката кальция. В точке, имеющей отношение $CaO/SiO_2 = 1,4$, на кривой электропроводности имеется перегиб, который нами пока не может быть объяснен. Полное образование вышеуказанного силиката по реакции характеризуется перегибом на кривой электропроводности, максимумом на кривой изменения кажущегося объема осадков и небольшим максимумом вязкости.

При отношении исходных компонентов от 1,5 до 2,0 мы предполагаем вероятность образования дикальциевого силиката:

$$Na_2SiO_3 + 2Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2NaOH + 2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$$

Осадок на этом участке состоит из смеси $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ и $2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$. Конец образования $2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ характеризуется минимумом объема осадков на кривой кажущегося объема осадков и небольшим максимумом на кривой вязкости.

Таким образом, возможно, что при изменении отношения исходных компонентов от 1,0 до 2,5 образуются силикаты $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ и $2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$. Данные же анализов дают изменение отношения CaO/SiO_2 в осадке от 1,0 до 1,27, т. е. заниженное содержание окиси кальция в осадке. По-видимому, этот факт имеет место из-за частичного гидролиза силикатов, при котором ионы кальция переходят в раствор, что уменьшает их количество в осадке.

Из всех силикатов самым компактным, имеющим наименьший объем осадка, является метасиликат кальция, и для получения чистого осадка его (т. е. $CaO/SiO_2 = 1,0$) отношение CaO/SiO_2 в исходной смеси должно быть равным 0,95. При наличии в растворе свободной щелочи осадок метасиликата кальция адсорбирует из раствора едкий натр. Причем нужно заметить, что выше определенной концентрации Na_2O в растворе увеличение свободной щелочи не влияет на величину адсорбции. Из данных таблицы 4 видно, что повышение температуры от 25 до 50° увеличивает адсорбцию Na_2O, а повышение от 50 до 80° уменьшает ее. Дальнейшее повышение температуры от 80 до 90° вдвое увеличивает количество адсорбированной на осадке щелочи и

это объясняется тем, что выше 90 идет частичное образование соединения $2Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$.

Минимальная величина адсорбции составляет ~0,026 *г* Na_2O или 0,05 моля его на 1 моль образующегося метасиликата кальция.

Выводы

1. Изучена система Na_2SiO_3—$Ca(OH)_2$—H_2O методами растворимости, электропроводности, вязкости, измерения кажущегося объема осадков при 25°. Установлено, что:

а) в интервале отношений CaO/SiO_2=0,5 - 1,0 образуется метасиликат кальция;

б) для получения осадка метасиликата кальция с CaO/SiO_2, максимально близким к единице, нужно отношение исходных компонентов брать равным 0,95, т. е. дать некоторый избыток метасиликата натрия.

2. Исследована адсорбция едкого натра на поверхности осадка метасиликата кальция при разном содержании свободной щелочи. Показано, что:

а) увеличение концентрации свободного едкого натра в растворе выше определенной величины не влияет на степень адсорбции;

б) для получения осадка метасиликата кальция, содержащего минимальное количество адсорбированного едкого натра, синтез метасиликата кальция следует проводить в интервале температур 65—80°. При этом минимальная адсорбция составляет около 0,026 *г* на каждый грамм сухого $CaSiO_3$ или 0,05 моля на каждый моль метасиликата кальция.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 4 V 1961

Մ. Գ. Մանվելյան. Հ. Գ. Բաբայան. Ս. Վ. Գևորգյան. Դ. Գ. Ասլանյան. Վ. Ց. Կարապետյան

25 C-ՈՒՄ Na_2SiO_3—$Ca(OH)_2$—H_2O ՍԻՍՏԵՄԻ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՆՍՏՎԱԾՔԻ ՎՐԱ ԿԾՈՒ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՅԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ուսումնասիրված է Na_2SiO_3—$Ca(OH)_2$—H_2O սիստեմը 25 C-ում ֆիզիկաքիմիական անալիզի մեթոդներով՝ լուծելիությամբ էլեկտրահաղորդականությամբ ու մածուցիկության չափումներով, ինչպես և նստվածքների թվացող ծավալների չափմամբ։

Հաստատված է, որ ելային խառնուրդում CaO/SiO_2 հարաբերության փոփոխման դեպքում տեղի է ունենում կալցիումի տարբեր հիդրոսիլիկատների գոյացում։ Ընդորում CaO/SiO_2 հարաբերությունների 0,5—1,0 ինտերվալում

գոյանում է կալցիումի մետասիլիկատ։ Որպեսզի վերջինիս նատվածքում CaO/SiO_2-ի հարաբերությունն արժեքը լինի առավել մոտ 1-ի, նշային կոմպոնենտների հարաբերությունը պետք է լինի 0,95։ Ներկա աշխատանքում պարզված են կալցիումի մետասիլիկատի մակերեսի վրա գոյացող կծու նատրիումի նվազագույն ադսորբցման պայմանները։

Ցույց է տրված, որ ալյան հիմքի կոնցենտրացիայի մեծացումը որոշակի սահմանից բարձր՝ չի ազդում ադսորբցման աստիճանի վրա։

Որպեսզի կալցիումի մետասիլիկատի նատվածքը հնարավորին չափ քիչ պարունակի ադսորբված նատրիումի հիդրօքսիդ, կալցիումի մետասիլիկատի սինթեզը պետք է կատարվի 65—80 C ջերմաստիճանային ինտերվալում։ Այդ դեպքում ադսորբցման նվազագույն քանակը կազմում է մոտավորապես 0,05 մոլ Na_2O լուրաքանչյուր գոյացող $CaSiO_3$-ի մոլի դիմաց։

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. В. Геворкян, Д. Г. Асланян.* Изв АН АрмССР, ХН 13, 235 (1961).
2. *М. Г. Манвелян, А. А. Айрапетян, В. Д. Галстян.* Изв. АН АрмССР, ХН 14, 15 (1961).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

К. А. Костанян, С. А. Камалян и С. А. Бежанян

Плотность натрово-боросиликатных стекол в расплавленном состоянии

Знание плотности стекол в расплавленном состоянии необходимо для расчетов ряда физико-химических свойств: коэффициента поверхностного натяжения, вязкости, термического расширения, эквивалентной электропроводности и др. величин. Знание плотности в расплавленном состоянии во многом помогает также в разрешении ряда вопросов, связанных со стекловарением. В ванных стекловаренных печах имеют место перемещения стекломассы вследствие различного удельного веса в различных частях бассейна, вызванных разностью температур и неоднородностью стекла.

Возникающие в стекломассе неуправляемые конвекционные потоки являются причиной несовершенства ванных печей [1].

Плотность расплавленных стекол и силикатов исследована недостаточно. В литературе отсутствуют данные для расчета плотности расплавленных стекол, в том числе данные измерения плотности натрово-боросиликатных стекол.

В настоящей работе приведены данные по измерениям плотности 22 натрово-боросиликатных стекол системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ в температурном интервале 800—1000°С, многие из которых составляют основу большинства промышленных щелочных боросиликатных стекол.

Измерения плотности стекол производились по методу гидростатического взвешивания шарика в расплавленной стекломассе. Платиновый шарик (диаметр 15 *мм*) взвешивался в расплавленной стекломассе вместе с частью платинового хвостика (длина 36,8 *мм*, диаметр 0,9 *мм*).

Исследуемые расплавы получались плавлением кусочков стекол в платиновом или корундовом тигле объемом 70 *мл*. Стекла заранее были сварены в двухлитровых кварцевых тиглях в керосиновой пламенной печи. Для составления шихты применялись промытый и обработанный соляной кислотой люберецкий кварцевый песок, химически чистые борная кислота и сода. Измерения велись в электрической тигельной печи типа ТГ—1 и в силитовой печи с четырьмя силитовыми стержнями. Взвешивание шарика аналитическими весами „АД—200" производились по достижении гомогенности и однородности расплава. Постоянство температуры достигалось регулировочным трансформатором.

Плотность определялась по следующей формуле [2]:

$$d_t = \frac{M_1 - (M_2 - 0{,}0001\sigma)}{V_t}$$

где d_t — плотность расплавленной стекломассы в $г/см^3$,

M_1 — вес шарика с частью погружаемого в расплав хвостика в воздухе в $г$.

M_2 — вес шарика с частью погружаемого в расплав хвостика в расплаве в $г$.

σ — поверхностное напряжение в дин/$см$.

V_t — объем шарика в $см^3$.

Значение σ получали расчетным путем по формуле Аппена [3]. В расчетах поверхностного напряжения принято значение усредненного парциального коэффициента поверхностного натяжения B_2O_3, равное 300. Для всех стекол в измеряемом температурном интервале получались значения σ, лежащие в пределах 285—315 дин/$см$. Ошибка в принятом значении коэффициента поверхностного натяжения B_2O_3 незначительно влияет на изменение величины плотности, например, изменение парциального коэффициента на 100 вызывает изменение плотности лишь на 0,0001 $г/см^3$.

На рисунках 1 и 2 приведены сравнения наших данных по измерениям плотности борного ангидрида и буры с данными других исследователей [4, 5].

Составы исследованных натрово-борсиликатных стекол с содержаниями в весовых процентах Na_2O—40, 30, 20, 10 приведены на рисунке 3. Разность между синтетическими и аналитическими данными лежит в пределах 2,5%. Результаты измерений приведены в таблице. Некоторые стекла (№ 7—13) были измерены повторно; расхождения составляют не более 4—5%. На рисунке 4 дана зависимость плотности от температуры для стекол № 3, 6, 14, 17 с содержаниями (в весовых процентах) Na_2O соответственно 40, 30, 20, 10. Как видно из приведенного рисунка, для указанных стекол имеет место прямолинейная зависимость плотности от температуры в температурном интервале 800—1000°. Аналогичная зависимость наблюдается также и для других исследованных стекол.

На рисунке 5 а, б, в и г приведены зависимости плотности от состава при 1000° для стекол с 40, 30, 20 и 10%-ными содержаниями Na_2O. На осях ординат на графиках указаны данные Шарписа и др. [4, 6]. Некоторые значения плотности стекол на графиках получены интерполяцией как данных Шарписа и др., так и наших измерений. Сильно отклоняются от наблюдаемой закономерности изменения плотности при 1000° стекла № 10 и 18, несмотря на повторные измерения. Причина такого расхождения нами не выяснена.

Из построенных кривых зависимости плотности от состава видно, что с уменьшением весового соотношения $B_2O_3 : SiO_2$ в составе стекол плотность при 1000° возрастает. На изотермах плотности при содер-

Таблица

№№ стекол и их состав в весов. %	Т. в С	Плотность в г/см³	№№ стекол и их состав в весов. %	Т. в С	Плотность в г/см³
1	1000	2,106	4	1000	2,044
Na_2O—40	980	2,121	Na_2O—30	900	2,064
B_2O_3—40	967	2,129	B_2O_3—60	860	2,072
SiO_2—20	940	2,141	SiO_2—10	800	2,107
	900	2,159		760	2,123
	860	2,179			
	800	2,230			
2	1005	2,129	5	1000	2,131
Na_2O—40	940	2,154	Na_2O—30	900	2,122
B_2O_3—30	895	2,181	B_2O_3—50	850	2,142
SiO_2—30	850	2,201	SiO_2—20	800	2,160
	800	2,222			
3	1000	2,199	6	1000	2,102
Na_2O—40	940	2,221	Na_2O—30	950	2,122
B_2O_3—20	890	2,238	B_2O_3—40	900	2,146
SiO_2—40	840	2,251	SiO_2—30	860	2,169
	800	2,279		800	2,199
				755	2,228
7	1000	2,309	11	943	2,158
Na_2O—30	960	2,326	Na_2O—20	920	2,174
B_2O_3—30	900	2,345	B_2O_3—60	895	2,179
SiO_2—40	847	2,358	SiO_2—20	875	2,182
	800	2,389		860	2,188
	750	2,405		845	2,192
				825	2,199
				800	2,206
8	1000	2,339	12	1000	2,165
Na_2O—30	950	2,357	Na_2O—20	900	2,197
B_2O_3—20	900	2,369	B_2O_3—50	820	2,228
SiO_2—50	850	2,380	SiO_2—30		
	800	2,397			
9	1000	2,315	13	1035	2,213
Na_2O—30	950	2,329	Na_2O—20	1000	2,256
B_2O_3—10	900	2,335	B_2O_3—40	920	2,276
SiO_2—60	850	2,355	SiO_2—40		
	800	2,374			
10	1080	2,264	14	1000	2,313
Na_2O—20	1000	2,289	Na_2O—20	950	2,325
B_2O_3—70	950	2,302	B_2O_3—30	900	2,336
SiO_2—10			SiO_2—50	850	2,356
15	1220	2,238	20	1120	2,030
Na_2O—20	1120	2,261	Na_2O—10	1050	2,036
B_2O_3—20	1080	2,278	B_2O_3—50	1000	2,040
SiO_2—60	1050	2,286	SiO_2—40		
17	1000	1,944	22	1120	2,190
Na_2O—10	950	1,949	Na_2O—10	1060	2,205
B_2O_3—80	900	1,958	B_2O_3—40		
SiO_2—10	850	1,963	SiO_2—50		
18	1000	2,241	23	1270	2,235
Na_2O—10	950	2,248	Na_2O—10	1210	2,240
B_2O_3—70			B_2O_3—30		
SiO_2—20			SiO_2—60		
19	1000	2,040	24	1300	2,270
Na_2O—10	940	2,080	Na_2O—10	1230	2,290
B_2O_3—60			B_2O_3—20		
SiO_2—30			SiO_2—70		

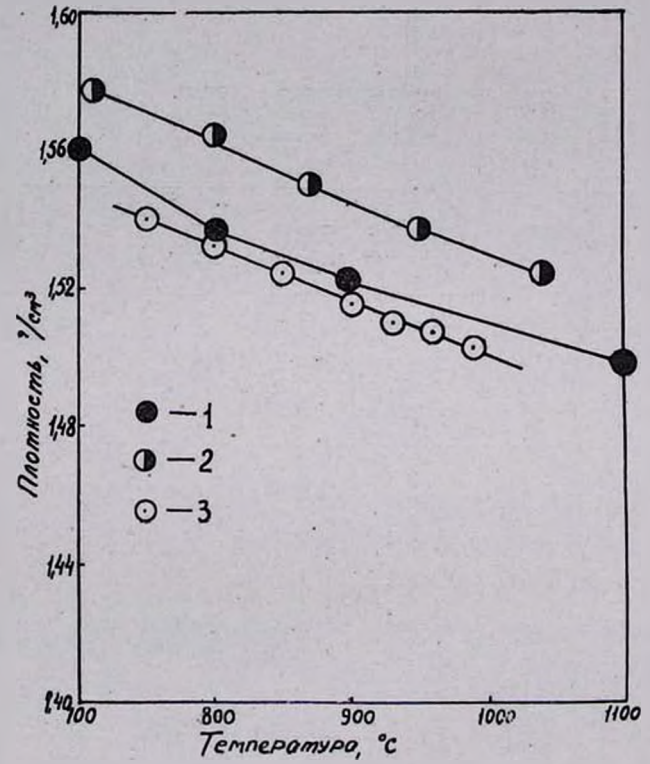


Рис. 1. Зависимость плотности B_2O_3 от температуры. *1*—данные Шарциса и др. [4], *2*—данные Пей Чиндж-Ли и др. [5], *3*—наши данные.

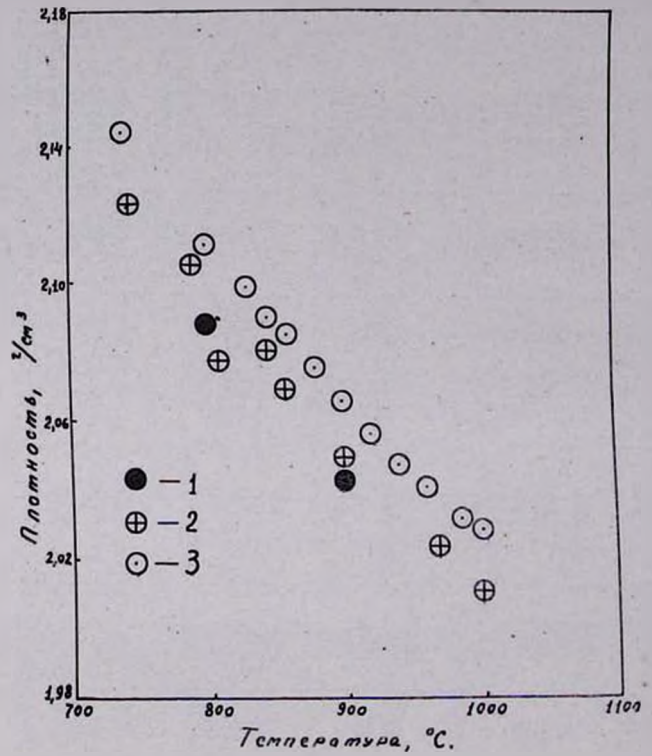


Рис. 2. Зависимость плотности $Na_2B_4O_7$ от температуры. *1*—данные Шарциса и др. [4], *2*—наши данные при понижении температуры, *3*—наши данные при повышении температуры.

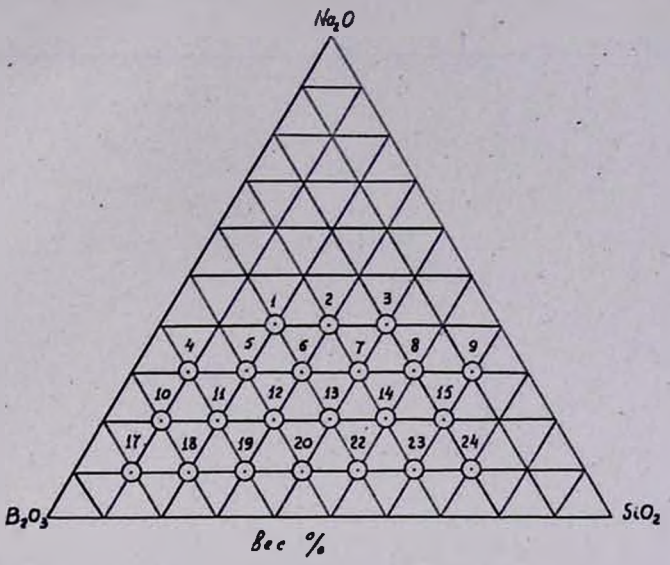


Рис. 3. Составы исследованных стекол системы $Na_2O—B_2O_3—SiO_2$.

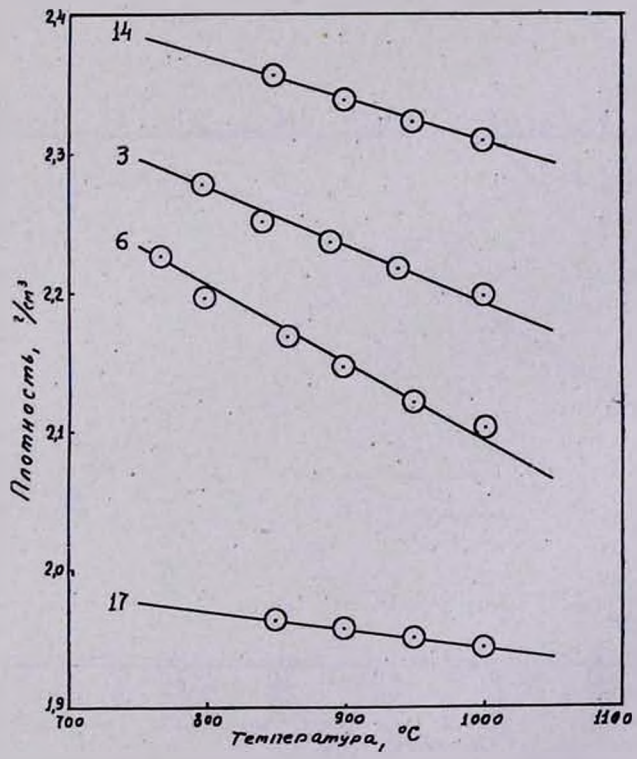
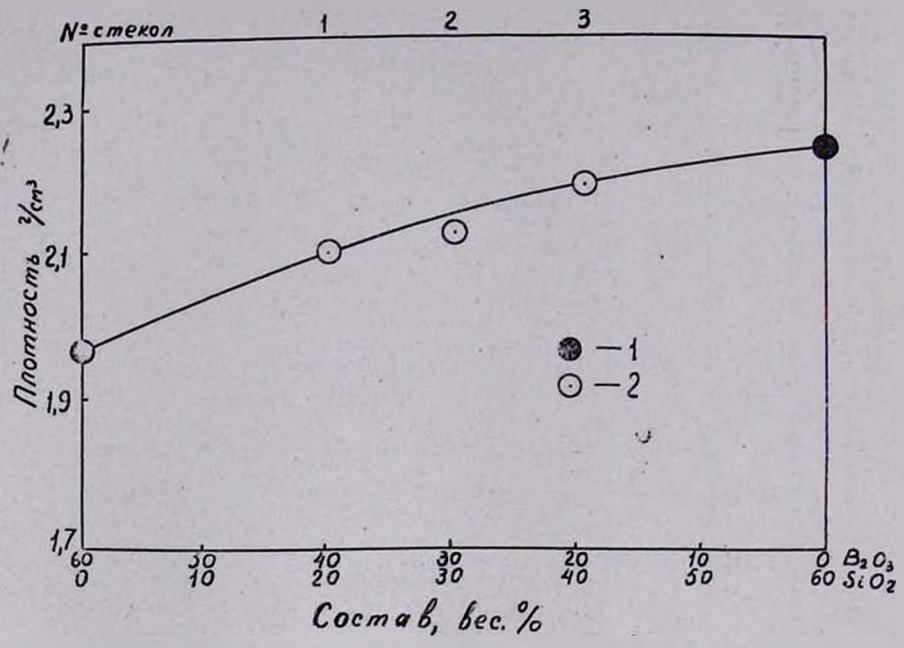
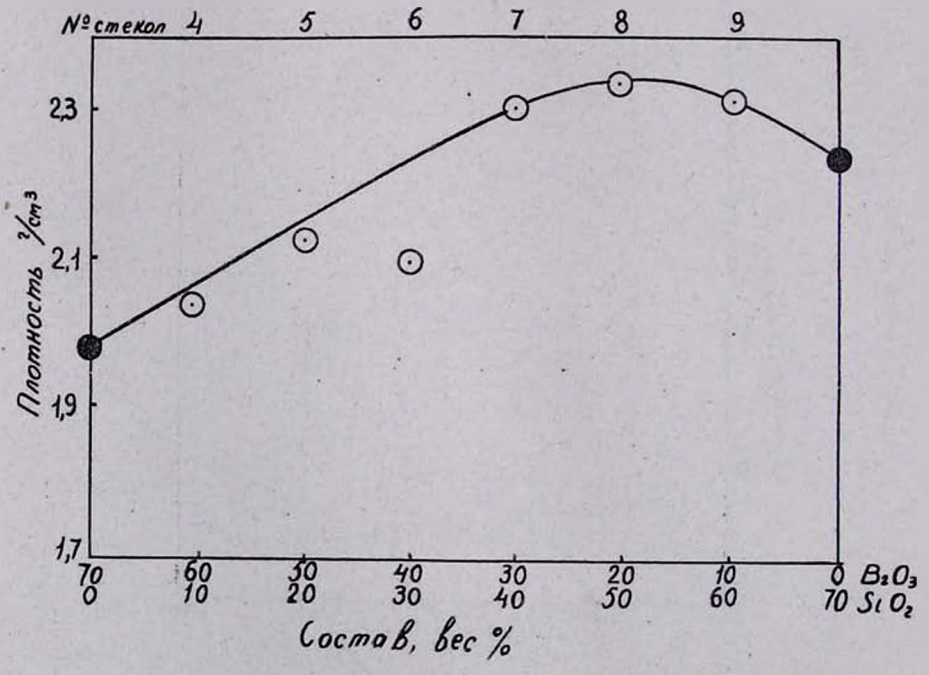


Рис. 4. Зависимость плотности от температуры стекол системы $Na_2O—B_2O_3—SiO_2$ с содержанием в весовых процентах Na_2O—40 (стекло № 3), 30 (стекло № 6), 20 (стекло № 14), 10 (стекло № 17).

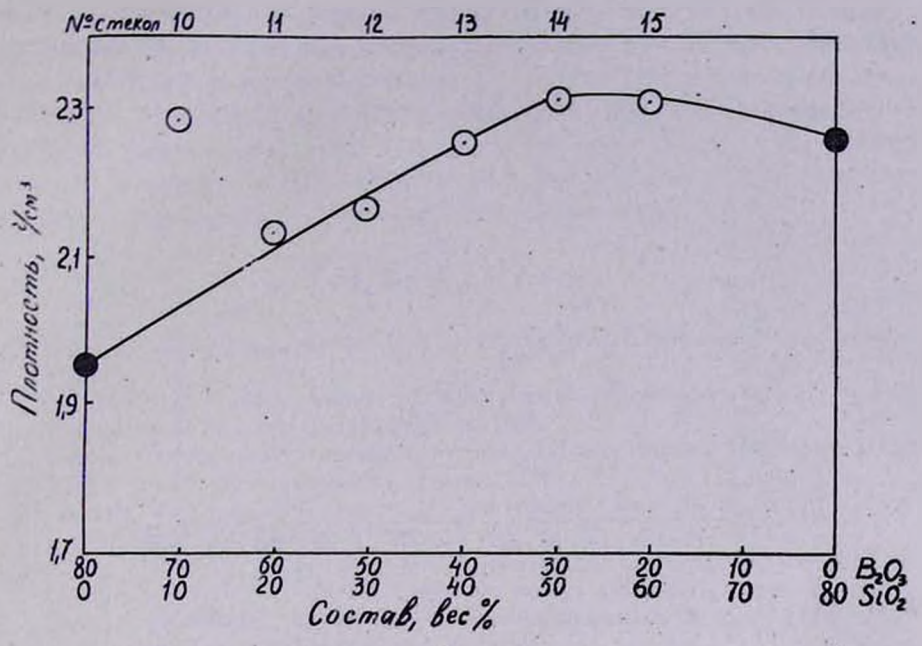


а

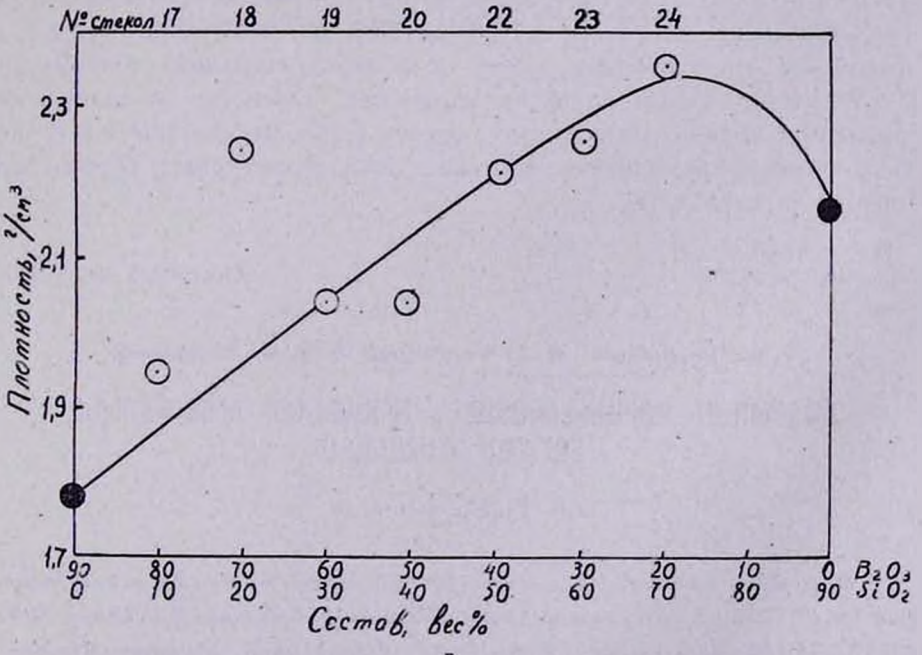


б

Рис. 5. Зависимость плотности от состава стекол системы $Na_2O—B_2O_3—SiO_2$ для 1000° при содержании Na_2O в весовых процентах: а) 40, б) 30.



в



г

в) 20 и г) 10. *1*—данные Шарциса и др. [4, 5], *2*—наши данные. Сверху по вертикали указаны номера стекол.

жании 10, 20 и 30% Na_2O наблюдаются максимумы. Особенно резко он выражен у стекол с 10%-ным содержанием Na_2O. Такая же закономерность изменения плотности от состава наблюдается и при 800 .

Сравнение кривых изменения плотности от состава в расплав-

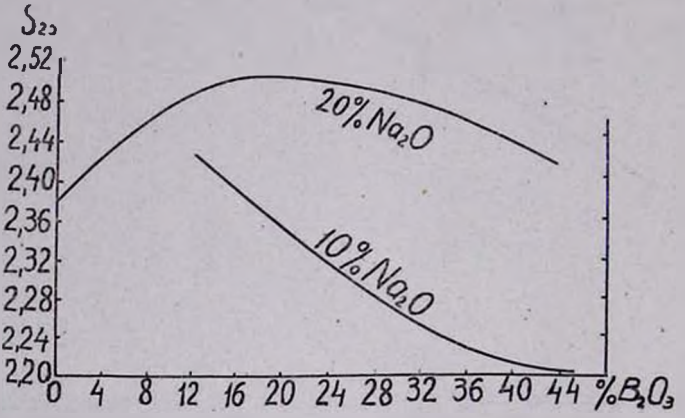


Рис. 6. Плотность стекол системы $Na_2O—B_2O_3—SiO_2$ (вес %) в твердом состоянии по данным Инглиша и Тернера. S_{25}— плотность при 25 .

ленном и твердом [7] (рис. 6) состояниях натрово-боросиликатных стекол с 10 и 20%-ным содержанием Na_2O показывает сходство характеров изменения плотности в зависимости от содержания B_2O_3, т. е. максимумы на изотермах лежат в области составов, содержащих 15—30% B_2O_3. Такой характер изменения плотности от содержания борного ангидрида, по-видимому, связан с так называемой аномалией бора, вызываемой наличием в стекле двух структурных образований борного ангидрида [8].

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 30 VI 1961

Կ. Ա. Կոստանյան. Ս. Հ. Քամալյան և Ս. Ա. Բեժանյան

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԲՈՐԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԽՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԱԼՎԱԾ ՎԻՃԱԿՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Խտության որոշման հիդրոստատիկ մեթոդի օգնությամբ ուսումնասիրված են 22 նատրիումի բորասիլիկատային ապակիների խտությունները 800—1300 C ջերմաստիճանային ինտերվալում։ Ապակիների բաղադրությունները ցույց են տրված 3 նկարում։

Պարզված է, որ այդ ապակիների խտության ջերմաստիճանային կախումը ուսումնասիրված ինտերվալում արտահայտվում է ուղիղ գծով (նկ. 4)։ Պարզված է նաև, որ խտությունը $B_2O_3:SiO_2$ հարաբերության փոքրացումից

աճում է, և B_2O_3 պարունակության 15—30% -ի դեպքում հասնում է առավելագույն խտության, որն ավելի պարզորոշ է Na_2O-ի 10, 20 և 30 տոկոս պարունակության դեպքում (նկ. 5)։

$Na_2O—B_2O_3—SiO_2$ սիստեմի ապակինների խտության և բաղադրության միջև նման կախում տեղի ունի նաև կարծր վիճակում (նկ. 6)։ Այս հանգամանքը բացատրվում է բորի կոորդինացիոն թվի փոփոխությամբ, որը գրականության մեջ հայտնի է բորի անոմալիա անվան տակ։

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология стекла, под редакцией И. И. Китайгородского. Промстройиздат, Москва, 1951.
2. *А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова*, Физическая химия расплавленных солей. Металлургиздат, Москва, 1957.
3. *А. А. Аппен*, Расчет свойств силикатных стекол. Информационное сообщение ЦБТИ МПСМ СССР. Промстройиздат, Москва, 1956.
4. *L. Chartsis, W. Capps, S. Spinner*, J. Am. Ceram. Soc. **36**, 2, 35 (1953) [Хим. и хим. технолог. 56, 1953].
5. *Pei-Ching Li, Anil C. Ghose, Goug-Jen Su*, Physics and Chemistry of Glass 1, 6, 198 (1960).
6. *L. Chartsis, W. Capps, S. Spinner*, J. Am. Ceram. Soc. **35**, 6, 155 (1952) [Хим. и хим. технолог. **2**, 79 (1953)].
7. *S. English, W. E. C. Wurner*, Jn. Soc. Glass. Techn. **7**, 155 (1923) (из монографии „Диаграммы стеклообразных систем", Минск, 1959).
8. *J. Biscoe, B. E. Warren*, J. Am. Ceram. Soc. **21**, 287 (1938); *Л. И. Демкина*, Исследование зависимости свойств стекол от их состава. Оборонгиз, Москва (1958).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

А. Н. Акопян и В. С. Асламазян

Исследования в области химии дивинилацетилена и его галоидопроизводных

Сообщение VII. О реакции и продуктах фотохлорирования 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3

1,2,3,4,5,6-Гексахлоргексен-3 с т. пл. 58—59 был выделен впервые Коффманом и Карозерсом из продуктов хлорирования дивинилацетилена в четыреххлористом углероде и охарактеризован ими как соединение, стойкое к озону и горячей азотной кислоте и не подвергающееся дальнейшему хлорированию даже при повышенной температуре на свету [1].

В одной из предыдущих работ [2] нами сообщалось о наличии в продуктах хлорирования дивинилацетилена другой модификации 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 с т. пл. 91° и путем химических превращений обеих модификаций, а также изомеризацией цис-модификации в транс- было показано, что они являются геометрическими изомерами [3].

В настоящее время дивинилацетилен является многотоннажным побочным продуктом процесса димеризации ацетилена в моновинилацетилен в производстве хлоропренового каучука. С расширением производства полихлоропрена тоннаж дивинилацетилена соответственно увеличится, что приведет к изысканию путей его квалифицированной утилизации. В этом аспекте, нам кажется, одним из способов его использования будет хлорирование его в гексахлоргексен-3, а последний послужит основой для многообразных синтезов. Одновременно исследование реакции и продуктов галоидирования дивинилацетилена способствует пополнению рядов насыщенных и ненасыщенных галоидопроизводных гексана. Поэтому многостороннее изучение процесса и продуктов хлорирования дивинилацетилена является актуальным и представляет определенный интерес.

Проведенные нами исследования по дальнейшему хлорированию гексахлоргексена-3 показали, что упомянутые выше утверждения о его стойкости к хлорированию не совсем верны и что гексахлоргексен-3 в растворе чатыреххлористого углерода под непосредственными солнечными лучами или при освещении электролампой в 1000 вт хлорируется; при этом, в зависимости от продолжительности хлорирования, основным продуктом является 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексен-3, а при очень длительном фотохлорировании—гексахлорэтан.

То обстоятельство, что фотохлорирование полученного декахлорида ведет также к гексахлорэтану, является доказательством того,

что при образовании гексахлорэтана из гексахлоргексена-3 декахлорид является одним из промежуточных продуктов.

Специальными опытами было показано, что фотохлорирование как цис-, так и транс-гексахлоргексенов-3 приводит к одному и тому же 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексену-3, т. е. в начале хлорирования в один момент нарушается двойная связь в гексахлоргексенах-3, являющаяся причиной цис-транс-изомерии, а в дальнейшем она вновь возникает однозначно для обоих случаев хлорирования. Это дает основание для предположения следующего механизма хлорирования цис- и транс-гексахлоргексенов-3 в декахлоргексен-3.

Вначале под действием света хлорируется двойная связь в обеих модификациях гексахлоргексенов-3, в результате чего образуется 1,2,3,3,4,4,5,6-октахлоргексан (I):

$$\begin{matrix}ClCCHClCH_2C\\ \|\\ ClCCHClCH_2Cl\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}H\ Cl\ Cl\ H\\ H_2C-C-C-C-C-CH_2\\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\end{matrix} \leftarrow \begin{matrix}ClH_2CCHClCCl\\ \|\\ ClCCHClCH_2Cl\end{matrix} \quad (1)$$

При этом образовавшийся октахлоргексан, подобно другим соединениям, которые легко отщепляют хлористый водород [4], превращается в гексахлоргексадиен (2):

$$\begin{matrix}H\ Cl\ Cl\ H\\ ClH_2C-C-C-C-C-CH_2Cl\\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\end{matrix} \xrightarrow{-2HCl} \begin{matrix}ClH_2C-C=C-C=C-CH_2Cl\\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\end{matrix} \quad (2)$$

Последний, хлорируясь по механизму 2—5 по концам сопряженной системы двойных связей, превращается в 1,2,2,3,4,5,5,6-октахлоргексен-3 (3):

$$\begin{matrix}ClH_2C-C=C-C=C-CH_2Cl\\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\end{matrix} + Cl_2 \rightarrow \begin{matrix}Cl\ \ \ Cl\\ ClH_2C-C-C=C-C-CH_2Cl\\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\end{matrix} \quad (3)$$

который, в свою очередь, будучи нестойким, теряет две молекулы хлористого водорода и превращается в 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексатриен-1,3,5 (4):

$$\begin{matrix}Cl\ \ \ Cl\\ ClH_2C-C-C=C-C-CH_2Cl\\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\end{matrix} \xrightarrow{-2HCl} \begin{matrix}HC=C-C=C-C=CH\\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\end{matrix} \quad (4)$$

Наконец, образовавшийся гексахлоргексатриен (4), хлорируясь вначале по механизму 1—6, превращается в 1,1,2,3,4,5,6,6-октахлоргексадиен-2,4 (5), а последний по механизму 2—5 превращается в стойкое в условиях реакции соединение 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексен-3 (6):

$$\begin{matrix}HC=C-C=C-C=CH\\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\end{matrix} \xrightarrow{Cl_2} \begin{matrix}Cl\ \ \ \ \ \ Cl\\ HC-C=C-C=C-CH\\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\ Cl\end{matrix} \quad (5) \xrightarrow{Cl_2}$$

$$\rightarrow \mathrm{HC(Cl)_2-C(Cl)_2-C(Cl)=C(Cl)-C(Cl)_2-CH(Cl)_2} \quad (6)$$

Строение декахлоргексена-3 было установлено путем его дегидрохлорирования спиртовым раствором едкого натра в описанное в литературе [5] соединение 1.1.2.3,4.5.6,6-октахлоргексатриен-1.3,5:

$$\mathrm{HC(Cl)_2-C(Cl)_2-C(Cl)=C(Cl)-C(Cl)_2-CH(Cl)_2} \xrightarrow[KOH]{2NaOH} \mathrm{Cl-C(Cl)=C(Cl)-C(Cl)=C(Cl)-C(Cl)=C(Cl)_2}.$$

Выделением и идентификацией гипотетических промежуточных соединений мы не занимались. При выделении декахлорида из реакционной массы после удаления растворителя (CCl_4) и перекристаллизации его из метилового спирта в маточном растворе были обнаружены кристаллы, которые по т. пл. (130—131°) и по содержанию хлора (78,6%) идентичны с полученным Вейгнером с сотрудниками [6] хлорированием дивинилацетилена 1,2,3,3,4,4,5,6-октахлоргексаном. Однако, как нам кажется, одного лишь процента содержания хлора недостаточно для придания октахлориду указанного строения, так как приведенные нами выше октахлоргексен (3) и октахлоргексадиен (5) содержанием хлора не очень отличаются от октахлоргексана. Поэтому нам кажется более вероятным для октахлорида строение 1,2,2,3,4,5,5,6-октахлоргексена-3 (3), а возможно, и октахлоргексадиена (5), что нуждается в экспериментальном доказательстве.

Декахлоргексен-3, кроме дегидрохлорирования, предпринятого для установления его строения, был подвергнут также дехлорированию цинковой пылью в этиловом спирте; при этом, в результате отщепления двух молекул хлора, был получен предположительно 1,2,3,-4,5,6-гексахлоргексатриен-1,3,5:

$$\mathrm{HC(Cl)_2-C(Cl)_2-C(Cl)=C(Cl)-C(Cl)_2-CH(Cl)_2} \xrightarrow[-2Cl_2]{2Zn} \mathrm{HC(Cl)=C(Cl)-C(Cl)=C(Cl)-C(Cl)=CH(Cl)}$$

который при фотохлорировании, присоединяя две молекулы хлора, превращается обратно в исходный декахлоргексен-3, а при бромировании присоединяет, подобно полученным нами другим аналогичным галотриенам [2], одну молекулу брома, превращаясь в 1,6-дибром-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексадиен-2,4:

$$\mathrm{HC(Cl)=C(Cl)-C(Cl)=C(Cl)-C(Cl)-CH(Cl)} + Br_2 \rightarrow \mathrm{HC(Br)-C(Cl)=C(Cl)-C(Cl)=C(Cl)-CH(Br)(Cl)}$$

Экспериментальная часть

Фотохлорирование транс-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 в 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексен-3. Раствор 20 г транс-гексахлоргек-

сена-3 в 100 *г* CCl_4 в цилиндрическом реакторе насыщался хлором при охлаждении реактора ледяной водой (привес 17 *г*) и выставлялся на солнце (т. 30—40 С), реактор сообщался с атмосферой через капилляр; операция повторялась 5 раз (5 дней). После удаления растворителя под небольшим вакуумом из оставшейся кристаллической массы промывкой и перекристаллизацией из метилового спирта было выделено 10,2 *г* (34,6%) декахлоргексена с т. пл. 143 , который после двукратной кристаллизации из метилового спирта имел т. пл. 146 .

Декахлоргексен-3 хорошо растворяется в бензоле, эфире, дихлорэтане, четыреххлористом углероде, хлороформе, ацетоне, а в метиловом и этиловом спиртах—при нагревании.

Найдено %: Cl 82,67; H 0,6; C 16,91
$C_6H_2Cl_{10}$. Вычислено %: Cl 82,75; H 0,46; C 16,78.

После отгонки метилового спирта было выделено 12,8 *г* октахлорида с т. пл. 125 , который после двукратной перекристаллизации из метилового спирта плавился при 130—131 .

Найдено %: Cl 78,66
$C_6H_6Cl_8$. Вычислено %: Cl 78,45.

Получение 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексена-3 фотохлорированием цис-модификации гексахлоргексена-3. В вышеописанных условиях раствор 5 *г* цис-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 в 50 *г* CCl_4 насыщался хлором (привес 7 *г*) и выставлялся на солнце. На следующий день после удаления растворителя и обработки метанолом было получено 2,8 *г* (38%) кристаллического декахлорида с т. пл. 143 , который после двукратной перекристаллизации имел т. пл. 146 . Проба смешения декахлоридов, полученных из цис- и транс-гексахлоргексенов-3, депрессии температуры плавления не дала.

Фотохлорирование транс-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 в 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексен-3 при освещении электролампой в 1000 вт. В тех же условиях раствор 30 *г* транс-гексахлоргексена-3 в 200 *г* CCl_4 насыщался хлором (т. 15 , привес 12 *г*) при освещении реактора электролампой в 1000 вт с расстояния 40 *см*. Операция повторялась 8 раз, освещение—в течение 140 часов (т. 30—40). После удаления растворителя и обработки метанолом было получено 13 *г* (30%) кристаллического декахлоргексена, который после перекристаллизации имел т. пл. 146 .

Найдено %: Cl 82,70; H 0,54; C 16,77
$C_6H_2Cl_{10}$. Вычислено %: Cl 82,75; H 0,46; C 16,78.

В аналогичных условиях хлорирование цис-гексахлоргексена-3 дало такие же результаты.

Фотохлорирование транс-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 в гексахлорэтан. Раствор 3 *г* транс-гексахлорида в 30 *г* CCl_4 в цилиндрическом реакторе насыщался хлором при охлаждении реактора ледяной

водой и выставлялся на солнце (т. 30—40°). В течение месяца операция насыщения повторялась 9 раз (по мере обесцвечивания раствора). После удаления растворителя из остатка с водяным паром было отогнано 2,8 *г* сублимирующихся кристаллов с камфорным запахом с т. пл. в закрытом капилляре 183—185°.

Найдено %: Cl 89,79
C_2Cl_6. Вычислено %: Cl 89,87.

Проба смешения с заведомым образцом гексахлорэтана депрессии температуры плавления не дала.

Фотохлорирование 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексена-3 в гексахлорэтан. Раствор 3,4 *г* декахлорида в 30 *г* CCl_4 ежедневно по 2 раза в течение 7 дней насыщался хлором при охлаждении реактора ледяной водой и выставлялся на солнце (т. 30—35°). После удаления растворителя было получено 3 *г* сублимирующихся кристаллов с камфорным запахом с т. пл. 185°.

Найдено %: Cl 89,03
C_2Cl_6. Вычислено %: Cl 89,87.

Дегидрохлорирование 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексена-3 в 1,1,2,3,4,5,6,6-октахлоргексатриен-1,3,5. В трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой и термометром, при непрерывном перемешивании к раствору 3 *г* едкого кали в 30 *мл* 96%-ного этилового спирта через свободный тубус в течение 40 минут добавлялось 10 *г* декахлорида. Перемешивание продолжалось еще 3 часа при 40—50° (водяная баня), после чего реакционная смесь выливалась в воду; выделялось 7,4 *г* кристаллов (90% теоретич.) с т. пл. 63—65°, которые после двукратной перекристаллизации (из спирта) плавились при 71—72° (по литературным данным [5], т. пл. 72°). Вещество отличается высокой химической стойкостью, не хлорируется даже при освещении, не подвергается окислению дымящей азотной кислотой.

Найдено %: Cl 79,61; C 20,22
C_6Cl_6. Вычислено %: Cl 79,7; C 20,20.

Дехлорирование 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексена-3 в 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексатриен-1,3,5. К смеси 15 *г* декахлорида и 80 *мл* этилового спирта в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой и термометром, при непрерывном перемешивании в течение 14 минут через свободный тубус по порциям добавлялось 3,5 *г* свежеприготовленных стружек цинка. Перемешивание продолжалось еще 4 часа при температуре 50° (водяная баня), после чего к реакционной массе добавлялась вода, при этом оседало 8,5 *г* (81% теорет.) масляной фазы, которая перегонялась под вакуумом при 104—106° (3 *мм*) и при стоянии целиком кристаллизовалась. После перекристаллизации из небольшого количества спирта кристаллы плавились при 36—37°.

Найдено %: C 25,58; H 0,81; Cl 74,4
$C_6H_2Cl_6$. Вычислено %: C 25,09; H 0,70; Cl 74,2.

Хлорирование 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексатриена-1,3,5 в 1,1,2,2,3,4,5,6,6-декахлоргексен-3. В цилиндрическом реакторе раствор 3 *г* гексахлоргексатриена-1,3,5 в 50 *г* четыреххлористого углерода насыщался хлором при охлаждении реактора ледяной водой; привес 9 *г*. Раствор стоял под солнцем 7 дней при температуре воздуха —2—+5°. После удаления растворителя осталось 4,7 *г* липкой кристаллической массы, после промывки которой этиловым спиртом было получено 3,8 *г* (86%) кристаллов. После двукратной перекристаллизации из хлороформа они плавились при 146°. Проба смешения с заведомым образцом декахлорида депрессии температуры плавления не дала.

Бромирование 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексатриена-1,3,5 в 1,6-дибром-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексадиен-2,4. К раствору 1 *г* гексахлоргексатриена в 10 *г* четыреххлористого углерода по каплям добавлялся бром, пока от последней капли раствор перестал обесцвечиваться. Израсходовалось 0,55 *г* брома. После удаления растворителя были получены кристаллы, которые после перекристаллизации из бензола плавились при 157—158°.

Найдено %: Cl + Br 82,6
$C_6H_2Cl_6Br_2$. Вычислено %: Cl + Br 83,4.

Выводы

1. Вопреки утверждениям о стойкости гексахлоргексена-3 к хлорированию показано, что при фотохлорировании его цис- и транс-модификаций образуется один и тот же 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексен-3, а при длительном фотохлорировании—гексахлорэтан; на основании этого сделано предположение о механизме реакции.

2. Строение декахлорида установлено путем его дегидрохлорирования в известный 1,1,2,3,4,5,6,6-октахлоргексатриен-1,3,5.

3. Показано, что при дехлорировании 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-декахлоргексена-3 образуется 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексатриен-1,3,5, который при хлорировании превращается обратно в исходный декахлоргексен-3.

4. Бромированием 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексатриена-1,3,5 получен 1,6-дибром-1,2,3,4,5,6-гексахлоргексадиен-2,4.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 3 IV 1961

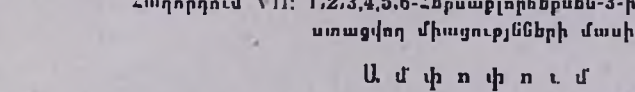
Ա. Ն. Հակոբյան և Վ. Ս. Ասլամազյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ՀԱԼՈԳԵՆԱՅԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՅԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

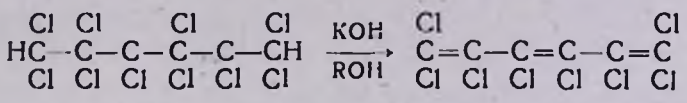
Հաղորդում VII: 1,2,3,4,5,6-Հեքսաքլորհեքսեն-3-ի ֆոտոքլորման և ստացվող միացությունների մասին

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

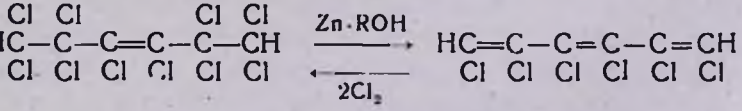
Հակառակ քլորման վերաբերմամբ հեքսաքլորհեքսեն-3-ի կայունության մասին գրականության մեջ եղած պնդմանը, ներկա աշխատության մեջ ցույց է տրված, որ ֆոտոքլորման ժամանակ ինչպես ցիս- այնպես էլ տրանս-հեքսաքլորհեքսեն-3-ները վեր են ածվում միևնույն 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-դեկաքլորհեքսեն-3-ի։



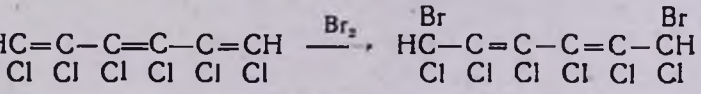
Ստացված դեկաքլորհեքսենի կառուցվածքն ապացուցված է դեհիդրոքլորումով՝ այն գրականության մեջ հայտնի 1,1,2,3,4,5,6,6-օկտաքլորհեքսատրիեն-1,3,5-ի վերածելով։



Ցույց է տրված, որ 1,1,2,2,3,4,5,5,6,6-դեկաքլորհեքսեն-3-ը դեքլորման նախարկելիս գոյանում է 1,2,3,4,5,6-հեքսաքլորհեքսատրիեն-1,3,5.



Վերջինս քլորելիս հետ է փոխարկվում ելանյութ դեկաքլորիդի։ 1,2,3,4,5,6-հեքսաքլորհեքսատրիեն-1,3,4-ը բրոմելիս միացնում է մեկ մոլ բրոմ և վեր է ածվում 1,6-դիբրոմ-1,2,3,4,5,6-հեքսաքլորհեքսադիեն-2,4-ի.



ЛИТЕРАТУРА

1. *D. D. Coffman, W. H. Carothers*, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2040 (1933).
2. *А. Н. Акопян, В. С. Асламазян*, Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 155 (1960).
3. *А. Н. Акопян, В. С. Асламазян*, ЖОХ **31**, 1190 (1961).
4. *L. Henry*, Ber. **8**, 400 (1875); *Bruylants*, Ber. **8**, 413 (1875).
5. *A. Roeding, K. Kiepert*, Lieb. Ann. **593**, 71 (1955).
6. *J. A. Weigner, S. Hawel, V. Kudlacek*, Chem. prum. **9**, 281 (1959).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

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

Химия аллилхлоридов

Сообщение III. Синтез алкоксикислот и их эфиров

Благодаря осуществлению реакции присоединения хлорметиловых эфиров к промышленным диенам [1] (изопрен, бутадиен, хлоропрен) алкоксиаллилхлориды общей структуры (I) стали доступными продуктами для органического синтеза.

Наличие ряда синтезированных в нашей лаборатории алкоксиаллилхлоридов и сравнительная простота синтеза последних дали нам возможность изучать разнообразные превращения этих соединений, используя для этих целей как активный атом хлора, так и кратную связь [2, 3, 4,].

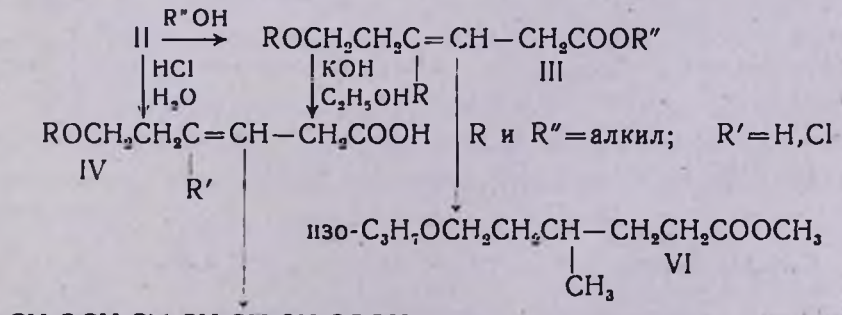
На наш взгляд, особый интерес представляет взаимодействие алкоксиаллилхлоридов с цианистым натрием, приводящее к синтезу соответствующих непредельных алкоксинитрилов (II) [5]:

$$ROCH_2CH_2C(R')=CHCH_2Cl + NaCN \longrightarrow ROCH_2CH_2C(R')=CHCH_2C\equiv N$$

I II

В настоящей работе мы поставили себе цель изучить реакцию гидролиза и алкоголиза указанных алкоксинитрилов (II) для синтеза недоступных ранее непредельных алкоксикислот. Последние, имея в молекуле алкоксильную и карбоксильную группы и кратную связь, представляют не только синтетический интерес, но могут иметь и практическое значение.

Реакция алкоголиза вышеуказанных нитрилов (II) протекает гладко при нагревании сухого спиртового раствора соответствующего нитрила, насыщенного хлористым водородом. При этом с хорошими выходами получаются эфиры ожидаемых кислот (III):



При омылении непредельных эфиров (III) с помощью спиртовой щелочи получены соответствующие кислоты (IV). Последние были синтезированы также путем нагревания смеси нитрилов (II) с дымящей соляной кислотой в течение 16 часов при температуре 60—70°. Полученные при этом алкоксикислоты оказались идентичными с соответствующими кислотами, полученными путем гидролиза отвечающих им эфиров.

Надо отметить, что все наши попытки осуществить гидролиз нитрилов с помощью серной кислоты остались безуспешными.

Гидрированием 6-метокси-3-гексеновой кислоты и метилового эфира 6-изопропокси-4-метил-3-гексеновой кислоты в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора получены 6-метоксигексановая кислота (V) и метиловый эфир 6-изопропокси-4-метилгексановой кислоты.

Экспериментальная часть

Алкоголиз 1-нитрило-5-алкоксипентенов-2. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещалось 2,5 моля сухого спирта, который насыщался хлористым водородом, затем увлажнялся 0,13 молями воды, и по каплям добавлялось 0,13 моля 1-нитрило-5-алкоксипентена-2. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 10—12 часов при 60—70°. Наблюдалось обильное выпадание хлористого аммония. По окончании реакции спирт отгонялся, к остатку добавлялось 100 *мл* воды, после чего смесь экстрагировалась эфиром, высушивалась сернокислым магнием, и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме.

Условия реакции и константы синтезированных эфиров приведены в таблице 1.

Омыление этилового эфира 6-метокси-3-гексеновой кислоты. В колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещался раствор 2,5 *г* едкого кали в 10 *мл* сухого этилового спирта. К последнему по каплям в течение 12 часов добавлялось 5,8 *г* этилового эфира 6-метокси-3-гексеновой кислоты. Реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 6 часов. После отгонки спирта остаток нейтрализовался соляной кислотой, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира разгонялся в вакууме. Получено 3,8 *г* (79,2%) 6-метоксигексеновой кислоты с т. кип. 122—123° при 3 *мм*; n_D^{20} 1,4590; d_4^{20} 1,0384. MR_D найдено 37,93, вычислено 37,24.

	Найдено %:	C 58,57; 58,36;	H 9,17, 9,26
$C_9H_{16}O_3$.	Вычислено %:	C 58,33;	H 8,33.

Гидролиз нитрилов (II) с помощью дымящей соляной кислоты. В колбу помещалось 0,06 моля соответствующего нитрила и к послед-

нему добавлялось 4,8 моля дымящей соляной кислоты; при этом наблюдалось разогревание смеси. Затем реакционная смесь перемешивалась при 60—70° в течение 16—20 часов, после чего нейтрализовались поташом, и нейтральные продукты экстрагировались эфиром. Водный слой выпаривался, обрабатывался соляной кислотой, экстрагировался эфиром, высушивался и разгонялся в вакууме. Из нейтральных продуктов выделен непрореагировавший нитрил (около 1 *г*). Константы полученных кислот приведены в таблице 2.

Гидрирование 6-метокси-3-гексеновой кислоты. 0,8 *г* свежеперегнанной кислоты в 10 *мл* этилового спирта гидрировались в присутствии платинового катализатора. После соответствующей обработки получено 0,4 *г* 6-метоксигексановой кислоты с т. кип. 113—114° при 3 *мм*; n_D^{20} 1,4490.

Анализ серебряной соли:

Найдено %: Ag 42,14
Вычислено %: Ag 42,46.

$C_{11}H_{22}O_3$. Найдено %: C 57,82, 58,15; H 9,71, 10,00
Вычислено %: C 57,5; H 9,5.

Гидрирование метилового эфира 6-изопропокси-4-метил-3-гексеновой кислоты. 2 *г* метилового эфира гидрировались в присутствии платинового катализатора в растворе 15 *мл* этилового спирта. Водорода поглотилось 0,2 *л*, теоретически требовалось 0,22 *л*. После соответствующей обработки получено 1,4 *г* метилового эфира 6-изопропокси-4-метилгексановой кислоты с т. кип. 97—98°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4460, d_4^{20} 1,0272. MR_D найдено 52,47, вычислено 55,82.

$C_{11}H_{20}O_3$. Найдено %: C 66,15; H 9,87, 9,82
Вычислено %: C 66,00; H 10,00.

Выводы

1. Установлено, что алкоголиз нитрилов (II) протекает гладко в растворе спиртов в присутствии соляной кислоты и при этом с хорошим выходами получаются ожидаемые эфиры (III).

2. При нагревании нитрилов (II) в растворе дымящей соляной кислоты они подвергаются гидролизу с образованием соответствующих алкоксикислот (IV).

3. На одном примере показано, что непредельные алкоксикислоты и эфиры в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора гидрируются в предельные алкоксикислоты и эфиры соответственно.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 IV 1961

$ROCH_2CH_2CR'=CHCH_2COOR''$

Таблица 1

R	R'	R''	Кол. нит. в г	Кол-во спирта в мл	Время в часах	Выход в %	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	% Cl найдено	% Cl вычислено	% C найдено	% C вычислено	% H найдено	% H вычислено
CH_3	Cl	CH_3	8	30	12	65,3	105–106/6	1,4630	1,1237	47,16	46,73	17,34 17,54	17,60	49,43 49,50	49,86	7,00 6,77	6,7
CH_3	Cl	C_2H_5	10	50	12	64,5	90–92/1	1,4590	1,0914	51,71	51,71	—	—	51,92 52,30	52,34	6,94 7,14	7,26
C_2H_5	Cl	CH_3	10	40	12	77	94–95/3	1,4590	1,0894	51,85	51,85	17,23 17,40	17,19	52,01 51,79	52,34	6,71 6,64	7,26
C_2H_5	Cl	C_2H_5	11	60	10	65	103–105/3	1,4545	1,0620	55,82	56,07	16,07 16,57	16,09	54,10	54,42	7,79 7,77	7,75
C_2H_5	Cl	C_3H_7	10	80	12	61,7	114–116/3	1,4560	1,0456	60,97	60,69	15,1	15,47	56,4	55,6	8,1	7,85
C_3H_7	Cl	C_2H_5	40	200	12	77,4	129–131/7	1,4540	1,0567	60,08	60,49	15,02 15,18	15,09	56,30 56,57	56,29	8,60 8,30	8,10
C_4H_9	Cl	C_2H_5	22	120	12	59,3	109–111/3	1,4525	1,0394	65,37	65,111	14,70 14,33	14,28	57,47 57,41	57,94	9,10 9,30	8,45
i-C_4H_9	Cl	C_2H_5	19	110	12	57,2	111–113/3	1,4510	1,0232	65,43	65,31	—	—	58,00 57,4	57,94	7,92 8,30	8,45
i-C_4H_{11}	Cl	C_2H_5	30	280	12	62,3	119–121/2	1,4555	1,0240	69,49	69,24	13,86 14,09	13,5	58,15 58,82	59,12	8,30 8,00	8,76
CH_3	H	CH_3	6	30	12	59,6	90–92/3	1,4450	0,9905	42,21	41,97	—	—	61,28	60,76	9,1	8,86
CH_3	H	C_2H_5	14,5	100	12	54,2	99–102/3	1,4485	1,0333	44,16	46,59	—	—	61,72 62	62,7	9,33 9,35	9,3
C_2H_5	H	C_2H_5	8	40	12	62,4	98–99/3	1,4430	0,9706	50,78	51,21	—	—	63,57	64,5	9,5	9,67
C_3H_7	Cl	CH_3	12	60	12	71,1	96–98/3	1,4580	1,0667	56,077	51,61	16,30 16,04	16,099	54,10 54,30	54,42	6,86 7,28	7,7
C_4H_9	Cl	CH_3	10	60	12	69,8	104–105/2	1,4580	1,0531	60,92	60,695	15,72 15,89	15,14	56,31 56,63	56,28	7,52 7,91	8,1
i-C_3H_7	CH_3	CH_3	6	25	10	62,6	103–104/3	1,4510	1,0527	51,11	53,62	—	—	66,48 66,30	66,66	9,87 9,61	9,41

Таблица 2

$ROCH_2CH_2CR'=CHCH_2COOH$

R	R'	Кол-во нитрила в г	Кол-во HCl в мл	Время в часах	Выход в %	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	% C найдено	% C вычислено	% H найдено	% H вычислено	% Cl найдено	% Cl вычислено
CH_3	Cl	10	150	20	54	135°/5	1,4780	1,2096	41,81	42,10	46,66	47,05	6,19	6,10	19,99	19,87
C_2H_5	Cl	30	400	20	56,4	140—141/4	1,4730	1,1433	47,25	46,72	49,45	49,86	6,13	6,75	18,75	18,44
C_3H_7	Cl	20	280	18	57,8	134—135/2	1,4690	1,1137	51,67	51,38	52,15 52,23	52,30	6,63 6,55	7,26	16,70 16,90	17,19
C_4H_9	Cl	20	260	17	52,3	150—151/3	1,4700	1,0918	56,26	55,96	53,80 53,63	54,42	7,13 7,43	7,70	16,14 15,60	16,09
i-C_5H_{11}	Cl	10	100	16	50,2	157—158/5	1,4660	1,0683	60,81	60,58	—	—	—	—	14,80 14,91	15,14

Ս. Հ. Վարդանյան, Գ. Ա. Մուսախանյան և Լ. Վ. Օգանովա

ԱԼԼԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում III: Ալկօքսիբրոմների և նրանց էսթերների սինթեզ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Մեր լաբորատորիայում սինթեզված մի շարք ալկօքսիալիլքլորիդների և նրանց սինթեզի պարզաբանումը, մեզ հնարավորություն տվին ուսումնասիրել այդ միացությունների մի շարք փոխարկումները, այդ նպատակի համար օգտագործելով ինչպես ակտիվ քլորի ատոմը, այնպես էլ նրանց մեջ եղած կրկնակի կապը։ Մեր կարծիքով հատուկ հետաքրքրություն է ներկայացնում ալկօքսիալիլքլորիդների փոխազդման ռեակցիան նատրիումի յոդիդի հետ համապատասխան չհագեցած ալկօքսի նիտրիլների առաջացմամբ։

Ներկա աշխատանքում մենք նպատակ ենք ունեցել ուսումնասիրել վերը նշված ալկօքսինիտրիլների հիդրոլիզի և ալկոհոլիզի ռեակցիաները, մինչ այժմ ոչ մատչելի չհագեցած ալկօքսի թթուների ստացման համար։

Վերջիններս մոլեկուլում ունենալով ալկօքսի ու կարբոնիլային խմբեր և կրկնակի կապ, ներկայացնում են ոչ միայն սինթետիկ հետաքրքրություն, այլ կարող են ունենալ նաև պրակտիկ նշանակություն։

Վերը նկարագրված նիտրիլների ալկոհոլիզի ռեակցիան ընթանում է հարթ, համապատասխան նիտրիլի քլորաջրածնով հագեցած սպիրտային լուծույթը տաքացնելիս։ Այս դեպքում լավ ելքերով ստացվում են սպասվող թթուների էսթերները։

Սպիրտային հիմքերի օգնությամբ չհագեցած էսթերների սապոնացմամբ ստացված են համապատասխան թթուները. վերջիններս սինթեզված են նաև նիտրիլների և ծխացող աղաթթվի խառնուրդը 16 ժամ 60—70° տաքացնելով։ Այս դեպքում ստացված ալկօքսիթթուները իդենտիկ են համապատասխան էսթերներից ստացված թթուներին։

Անհրաժեշտ է նշել, որ մեր մի շարք փորձերը նիտրիլների հիդրոլիզը ծծմբական թթվով իրագործելու ուղղությամբ մնացին անարդյունք։

β-Մեթօքսի-β-հեքսանաթթվի և β-իզոպրոպօքսի-4-մեթիլ-հեքսանաթթվի սպիրտային լուծույթը պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելիս ստացված են β-մեթօքսիհեքսանաթթու և β-իզոպրոպօքսի-4-մեթիլհեքսանաթթվի մեթիլ էսթերը։

ЛИТЕРАТУРА

1. *F. Straus, W. Fhiel*, Ann. 525, 151 (1936); *А. Н. Пудовик*, Изв. АН СССР, ОХН 5. 529 (1948); *А. Н. Пудовик*, ЖОХ 12, 773 (1952); *С. А. Вартанян, А. О. Тосунян*, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 195 (1957).
2. *А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов*, Изв. АН СССР, ОХН 5, 541 (1946).
3. *А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов*, Изв. АН СССР, ОХН 2, 246 (1946).
4. *С. А. Вартанян, А. О. Тосунян*, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 177 (1958).
5. *С. А. Вартанян. Г. А. Мусаханян, Л. В. Оганова*, Изв. АН АрмССР, ХН 13. 347 (1960).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

Г. М. Погосян и С. Г. Мацоян

Синтез полиуретанов методом поликонденсации на границе раздела фаз

Полиуретаны, принадлежащие к классу кристаллических волокнообразующих полимеров, обычно получаются двумя способами: взаимодействием диизоцианатов с гликолями [1] и конденсацией дихлоругольных эфиров гликолей с диаминами [2]. Последний способ по сравнению с первым скудно освещен в литературе, о нем имеются только некоторые патентные данные.

В настоящей работе исследована реакция получения полиуретанов путем межфазной поликонденсации дихлоругольных эфиров гликолей с диаминами:

$$Cl-C(=O)-O-(CH_2)_n-O-C(=O)-Cl + H_2N-(CH_2)_m-NH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -C(=O)-O-(CH_2)_n-O-C(=O)-NH-(CH_2)_m-NH-$$

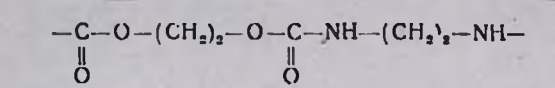
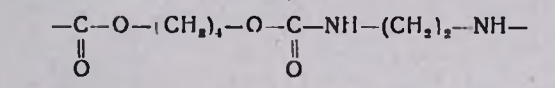
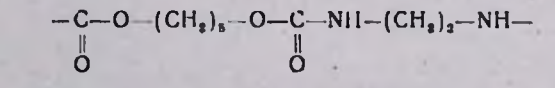
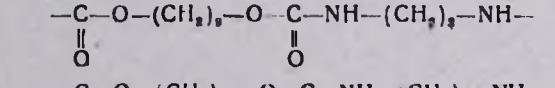
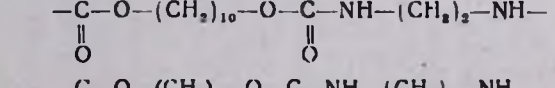
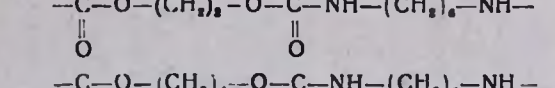
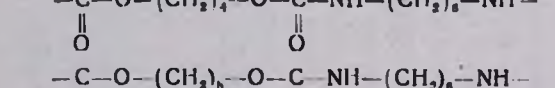
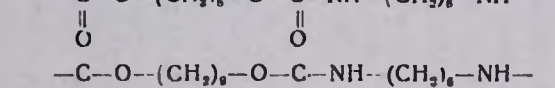
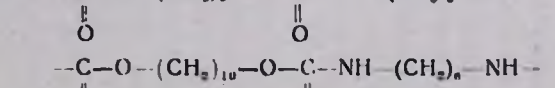
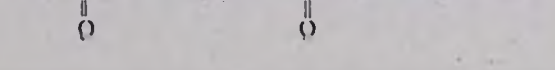
Эта поликонденсация изучена нами на примерах этилендиамина и гексаметилендиамина с дихлоругольными эфирами этандиола-1,2, бутандиола-1,4, октандиола-1,8, нонандиола-1,9 и декандиола-1,10.

Гетерогенная поликонденсация была осуществлена в условиях соприкосновения растворов дихлоругольных эфиров гликолей в четыреххлористом углероде и диаминов в воде при комнатной температуре. В качестве связующего агента хлористого водорода, образующегося в результате поликонденсации, использовался избыток диамина. Молярное соотношение дихлоругольного эфира и диамина во всех случаях составляло 1 : 3, соответственно. Образование полимера происходит практически мгновенно на границе раздела двух фаз.

Нами изучены условия получения полиуретанов методом перемешивания, а также путем непрерывного извлечения полимера с границы раздела фаз. В зависимости от применяемого метода продукт поликонденсации получается в виде мелкодисперсного порошка или пленкообразной ленты.

Полученные полиуретаны отфильтровывались, промывались 50%-ным водным раствором спирта до нейтральной реакции и высушивались в вакууме при 54° до постоянного веса. Они хорошо растворяются в м-крезоле, муравьиной кислоте и горячем пиридине.

Синтез и свойства полиуретанов, полученных методом поликонденсации на границе раздела фаз

Элементарное звено полиуретана	Взято				Выход полиуретана в %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полиуретана в м-крезоле	Т. пл. полиуретана в °С	Анализ на N %	
	диамин, г	вода, мл	дихлорангидрид угольный эфир, г	четыреххлористый углерод, мл				найдено	вычислено
	2,27	70	2,86	70	—	—	169—171	16,02 16,20	16,09
	1,7	50	2,0	50	70,0	0,30	218—220	14,09 14,00	13,86
	1,17	60	1,78	60	92,7	0,36	190—191	10,45 10,55	10,85
	0,92	50	1,45	50	91,1	0,11 (0,11)	165 - 167	10,30 10,07	10,29
	1,12	50	1,86	70	90,6	—	163—164	10,07 10,10	9,79
	1,8	50	1,5	50	81,5	0,13	175—177	12,06 11,83	12,17
	2,54	60	1,76	60	91,2	0,37 (0,35)	183—185	10,45 10,34	10,85
	2,22	60	1,73	60	95,0	0,17	160—162	9,42 9,03	8,91
	2,83	70	2,32	70	89,8	(0,15)	146—148	8,66 8,86	8,53
	1,65	50	1,42	50	92,5	—	158—160	8,08 7,99	8,18

Данные о синтезе, анализе и некоторых свойствах полученных полиуретанов приведены в таблице.

Как видно из таблицы, выход продуктов гетерогенной поликонденсации в большинстве случаев достигает 90% . Узкий интервал (2) температуры плавления свидетельствует о высокой степени кристаллличности полученных полиуретанов. Молекулярные веса полимеров характеризовались путем определения удельной вязкости 0.5%-ных растворов в м-крезоле при 20 . Интересно отметить, что извлечение полиуретана в виде пленкообразной ленты практически не сказывается на величинах удельной вязкости, которые приведены в скобках.

Исходные дихлоругольные эфиры гликолей готовились действием фосгена на соответствующие гликоли [3].

Вывод

Изучен синтез полиуретанов из этилендиамина и гексаметилендиамина с дихлоругольными эфирами этандиола-1,2, бутандиола-1.4. октандиола-1,8, нонандиола-1,9 и декандиола-1,10 методом поликонденсации на границе раздела фаз.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 IV 1961

Գ. Մ. Պողոսյաց և Ս. Գ. Մացոյան

ՊՈԼԻԿՈՆԴԵՆՍԱՑԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՈՎ ՊՈԼԻՈՒՐԵԹԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՖԱԶԵՐԻ ԲԱԺԱՆՄԱՆ ՍԱՀՄԱՆՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ուսումնասիրված է էթիլենդիամինի և հեքսամեթիլենդիամինի հետերոգեն պոլիկոնդենսացիալի ռեակցիան բուտան-1,2-դիոլի, օկտան-1,8-դիոլի, նոնան-1,9-դիոլի և դեկան-1,10-դիոլի դիքլորածխաթթվական էսթերների հետ՝ ֆազերի բաժանման սահմանում։ Գլիկոլների դիքլորածխաթթվական էսթերների և դիամինների մոլային հարաբերությունը եղել է 1:3։

Պոլիուրեթանների ստացումը կատարվել է խառնուրդը էֆեկտիվ խառնելով, որի ժամանակ ստացվել է մանր դիսպերսված փոշի։ Առանց խառնման կատարելիս առաջացած պոլիմերը ֆազերի բաժանման սահմանից անընդհատ անջատելով ստացվել է թաղանթանման ժապավեն։

Ցույց է տրված, որ անկախ կիրառված մեթոդից, պոլիմերների տևսակարար մածուցիկությունները համարյա չեն փոխվում։

ЛИТЕРАТУРА

1. *O. Bayer*, Modern Plastics **24**, 10, 149 (1947); *R. Hill, E. E. Walker*, J. Polymer Sci. **3**, 609 (1948); *А. А. Стрепихеев, А. А. Артемьев, Я. А. Шмидт*, Исследования в области высокомолекулярных соединений, АН СССР, Москва—Ленинград, 1949, 69.
2. Англ. патент 685729 (РЖХ, **1954**, 19144); Патент США 2658886 (РЖХ **1955**, 41718).
3. *N. Rabjohn*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1181 (1948); *F. Strain, W. E. Bissinger, W. R. Dial, H. Rudoff, B. J. Dewitt, H. C. Stevens, J. H. Langston*, J. Am. Chem Soc. **72**, 1254 (1950).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

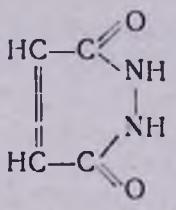
Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

В. В. Довлатян

Исследования в области синтеза гербицидов

Сообщение VI. Бисароксиацетилгидразины

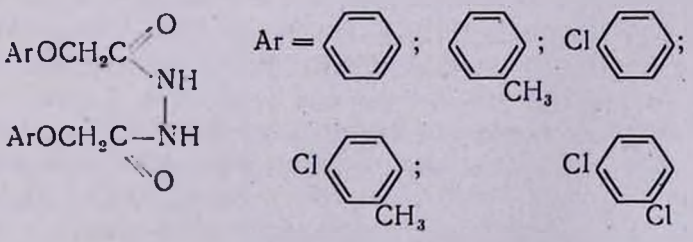
Из большого числа испытанных на физиологическую активность соединений за последние годы значительный интерес приобрели гидразиды кислот, в частности гидразид малеиновой кислоты [1]:



который при низких концентрациях вызывает временное торможение роста растений, а при высоких задерживает их рост, даже на весь период вегетации. Благодаря этому гидразид малеиновой кислоты применяется для борьбы с многолетними злаками в посевах двудольных культур [2].

Если для другого класса высокоактивных гербицидов типа 2,4—Д, избирательно уничтожающих двудольные растения и практически не влияющих на злаки, характерно содержание галоидароксиацетильных радикалов $ArOCH_2CO$, то физиологическая активность гидарзида малеиновой кислоты, по-видимому, до некоторой степени обусловлена наличием гидразидной группы.

Исходя из этого, было интересно синтезировать бисароксиацетилгидразины со следующей общей формулой:

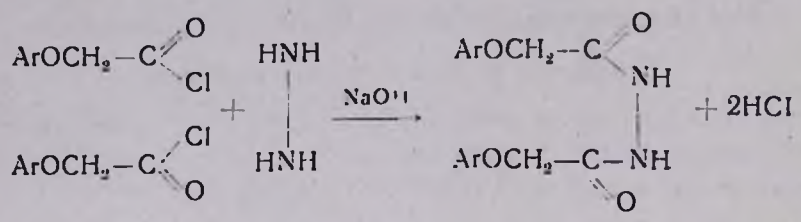


Последние могут рассматриваться как продукты замещения этиленового остатка гидразида малеиновой кислоты ароксиметильными радикалами.

Следовательно, испытание подобного рода соединений дало бы возможность установить влияние сочетания основных структурных

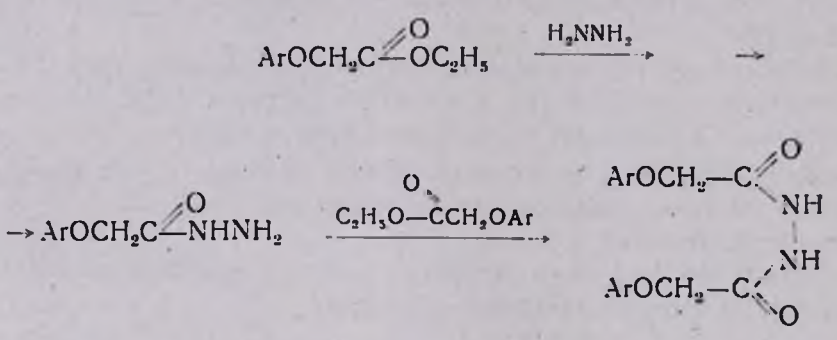
фрагментов противоположных по своему действию гербицидов на физиологическую активность препаратов.

N,N′-Бисароксиацетилгидразины синтезированы в основном двумя способами. По первому способу они были получены взаимодействием хлорангидридов ароксиуксусных кислот с гидразингидратом в присутствии щелочи:



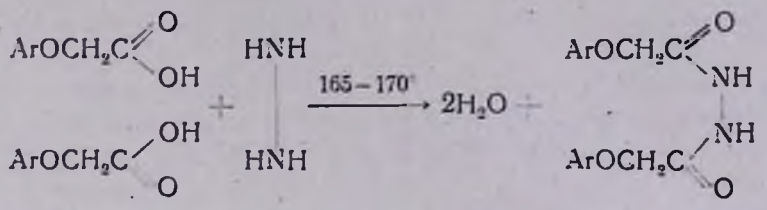
С целью упрощения этого способа синтеза при осуществлении указанной реакции была предпринята попытка вместо хлорангидридов кислот применять более доступные этиловые эфиры. Однако опыты показали, что последние, несмотря на соответствующее изменение условий реакции (повышение температуры и взятие эфира в избытке), при взаимодействии с гидразингидратом образуют не ожидаемые бис-замещенные гидразины, а моноароксиацетилгидразины.

Не привела к положительным результатам также попытка синтеза бисароксиацетилгидразинов по следующей схеме:



Оказалось, что указанные эфиры, взятые опять в большом избытке, даже при высокой температуре с моноароксиацетилгидразинами не конденсируются.

Учитывая, что, как это было показано ранее [3], свободные ароксиуксусные кислоты при непосредственном взаимодействии с γ-хлоркротиламином легко переходят в соответствующие амиды, следовало ожидать аналогичного поведения этих кислот и при образовании гидразидов. И действительно, оказалось, что ароксиуксусные кислоты при высокой температуре гладко реагируют как с гидразингидратом, так и с моноароксиацетилгидразином и при этом с вполне удовлетворительными выходами превращаются в ожидаемые N,N′-бисароксиацетилгидразины:



Синтезированные по указанным выше способам соединения представляют собой белые кристаллические вещества, практически не растворимые в воде, трудно—в бензоле, эфире, холодном спирте, умеренно—в кипящем спирте.

Предварительное испытание полученных соединений, проведенное сотрудником Института общего земледелия МСХ АрмССР Дарбиняном, показало, что хлорсодержащие гидразиды при внесении в почву проявляют высокую и весьма длительную гербицидную активность, сильно подавляя при этом рост двудольных и частично однодольных растений.

Подробные данные об активности синтезированных гербицидов в аспекте связи между их строением и действием будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Необходимые для синтеза исходные вещества: ароксиуксусные кислоты, соответствующие хлорангидриды и этиловые эфиры—были получены известными способами. Константы полученных соединений соответствовали литературным данным.

N,N'-Бис-2,4-дихлорфеноксиацетилгидразин. 1. Из хлорангидрида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (способ А). В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и двумя капельными воронками, помещают 5 *г* гидразинсульфата и 3,6 *г* едкого натра, растворенного в 37 *мл* воды.

При энергичном перемешивании и охлаждении холодной водой из капельных воронок одновременно и медленно, по каплям, прибавляют 18,8 *г* хлорангидрида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с т. кип. 135—137°/4 *мм* и 3,5 *г* едкого натра, растворенного в 9 *мл* воды. По окончании прибавления смесь перемешивают еще 2 часа при комнатной температуре, после чего выпавший белый осадок отфильтровывают, несколько раз промывают сначала водой, затем небольшими порциями горячего спирта и высушивают на воздухе. Выход 14 *г* или 81,3 % теории, т. пл. 214°.

Найдено %: N 6,19
$C_{16}H_{12}O_4N_2$. Вычислено %: N 6,39.

2. Из кислоты (способ Б). В 0,1 *л* колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 5,5 *г* 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с т. пл. 139° и 1 *г* 70%-ного водного раствора гидразингидрата. Смесь

Таблица

Название гидразида	Количество реагирующих веществ в г						Выходы				т. пл. в °С	Анализ N в %	
	способ А				способ Б		способ А		способ Б				
	гидразинсульфата	едкого натра	прибавлено: хлорангидрида	прибавлено: едк. натра	кислоты	гидразингидрата	в г	в %	в г	в %		найдено	вычислено
бисфеноксиацетилгидразин	6,5	4,8 в 50 мл H_2O	17	4,5 в 12 мл H_2O	6	1,5	12,8	85	4	67	164	9,52	9,33
бис 2-метилфеноксиацетилгидразин	3,2	2,4 в 25 мл H_2O	9,2	2,2 в 6 мл H_2O	5	1,2	6,5	80	3,1	62	181	8,18	8,53
бис-2-метил-4-хлорфеноксиацетилгидразин	5	3,6 в 37 мл H_2O	17	3,5 в 9 мл H_2O	5	0,88	12,5	81	3,2	62	206 207	7,30	7,05
бис-4 хлорфеноксиацетилгидразин	—	—	—	—	4,6	1	—	—	2,7	60	174	7,70	7,58

нагревают на сплаве Вуда в течение 4 часов, поддерживая температуру бани при 165—170°.

По окончании реакции содержимое колбы обрабатывают разбавленным раствором едкого натра, затем осадок отфильтровывают и несколько раз промывают небольшими порциями горячего спирта. Выход 3,5 *г* или 64,8 % теории, т. пл. 214°.

Аналогично из 1.5 *г* гидразида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с т. пл. 154° и 1,4 *г* 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с т. пл. 139° получено 3,7 *г* продукта реакции (выход 87 % теории).

Остальные гидразиды были получены вышеуказанными способами. Количества исходных веществ, выходы продуктов реакции по отдельным способам, а также их т. пл. и данные анализа приведены в таблице. Так как указанные в таблице гидразиды в кипящем спирте растворяются сравнительно легче, чем N,N′-бис-2,4-дихлорфеноксиацетилгидразин, то их очистка производилась перекристаллизацией из кипящего абсолютного спирта.

Выводы

С целью получения гербицидов, содержащих структурные фрагменты ароксиуксусных кислот и гидразида малеиновой кислоты, получено и охарактризовано несколько новых бисароксиацетилгидразинов.

Описанные в статье гидразиды получены конденсацией хлорангидридов ароксиуксусных кислот с гидразингидратом и взаимодействием свободных кислот с гидразингидратом при высокой температуре.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 3 VI 1961

Վ. Վ. Դավթյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VI: N,N′-բիսարոքսիացետիլհիդրազիններ

Ամփոփում

Նպատակ ունենալով ստանալ այնպիսի հնարավոր հերբիցիդներ, որոնք պարունակեին բոլորովին տարբեր ազդեցությամբ օժտված միացությունների՝ մի կողմից հալոգենարոքսիքացախաթթուներին, իսկ մյուս կողմից՝ մալեինաթթվի հիդրազիդի կառուցվացքային ֆրագմենտները, սինթեզված և բնութագրված են մի քանի N,N′-բիս-արոքսիացետիլհիդրազիններ։

Սրանք ստացված են արոքսիքացախաթթուների քլորանհիդրիդներից վերջիններիս վրա հիմնային միջավայրում ներգործելով հիդրազինհիդրատ։ Ցույց է տրված, որ նույն միացությունները կարող են ստացվել նաև համապատասխան թթուների ու հիդրազինհիդրատի փոխազդեցությամբ, բարձր ջերմաստիճանում։

Նախնական փորձարկման տվյալների համաձայն սինթեզված N,N′-բիսարոքսիացետիլհիդրազինները հողի մեջ ներմուծելիս ցուցաբերում են բարձր և տևական հերբիցիդալին ակտիվություն։

ЛИТЕРАТУРА

1. *D. Schone, O. Hoffman.* Science **109**. 588 (1949).
2. *H. Currier, A. Crafts.* Science **111**, 152 (1950).
3. *В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян.* Изв. АН АрмССР, XII **13**, 187 (1960).

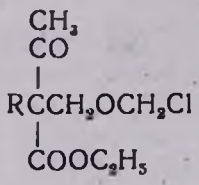
ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

В. В. Довлатян и Т. О. Чакрян

Реакция хлорметоксиметилирования и превращения полученных соединений

Сообщение II. Некоторые превращения этиловых эфиров α-алкил-α-хлорметоксиметилацетоуксусных кислот

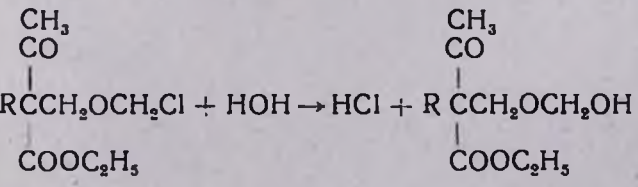
Ранее было показано, что в отличие от ароматических углеводородов и кетонов алифатического ряда α-алкилпроизводные ацетоуксусного эфира под действием хлорметилирующей смеси подвергаются хлорметоксиметилированию, в результате чего образуются этиловые эфиры α-алкил-α-хлорметоксиметилацетоуксусных кислот [1]:



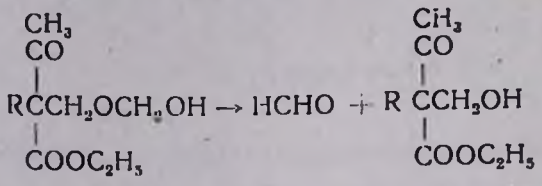
В настоящем сообщении приведены данные относительно химических свойств и некоторых превращений указанных соединений.

В первую очередь следует отметить, что из-за чрезвычайной подвижности атома хлора полученные соединения под действием воды чрезвычайно легко подвергаются гидролизу. Даже при обыкновенной температуре, при смешивании с водой, эти хлориды тотчас вызывают сильную кислую реакцию на конго. Специальным опытом было показано, что гидролиз этих соединений заметно протекает даже под действием влаги воздуха. Изучение природы продуктов гидролиза показало, что в данном случае, как и при гидролизе других α-хлороэфиров [2], по существу имеет место их гидролитическое расщепление по месту эфирной связи.

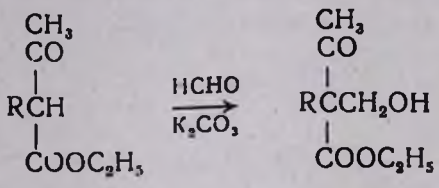
Под действием воды в результате отщепления хлористого водорода, по-видимому, сначала образуются нестойкие полуформали:



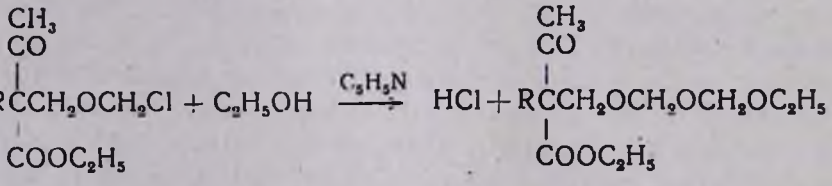
которые затем превращаются в формальдегид и этиловые эфиры α-алкил-α-оксиметилацетоуксусных кислот:



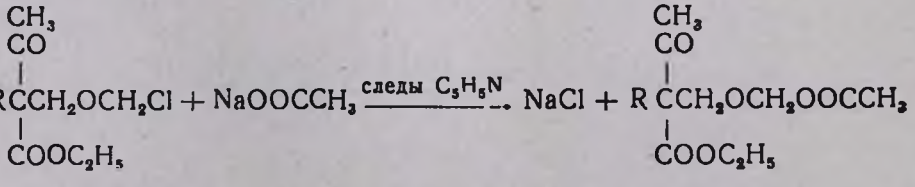
Наличие формальдегида в продуктах гидролиза было доказано характерными для него качественными реакциями—получением формальдимедона и 2,4-динитрофенилформальгидразона. Образующиеся спирты, идентифицированные в виде оксимов и ацетильных производных, оказались тождественными со спиртами, полученными описанным в литературе способом [3]: конденсацией этиловых эфиров α-алкилацетоуксусных кислот с формальдегидом в присутствии поташа:



За счет подвижного атома хлора этиловые эфиры α-алкил-α-хлорметоксиметилацетоуксусных кислот легко взаимодействуют с этиловым спиртом в присутствии пиридина и, не расщепляясь по месту эфирной связи, образуют ожидаемые этиловые эфиры α-алкил-α-этоксиметоксиметилацетоуксусных кислот:



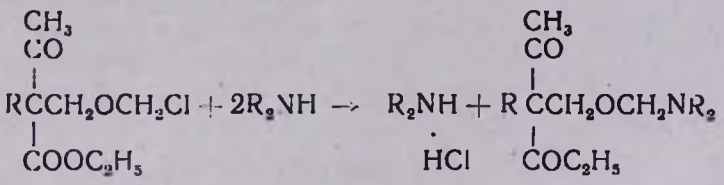
Образование данных соединений с этилатом натрия протекает с низкими выходами. С такой же легкостью этиловые эфиры α-алкил-α-хлорметоксиметилацетоуксусных кислот под действием безводного уксуснокислого натрия, в особенности в присутствии следов пиридина, ацетилируются:



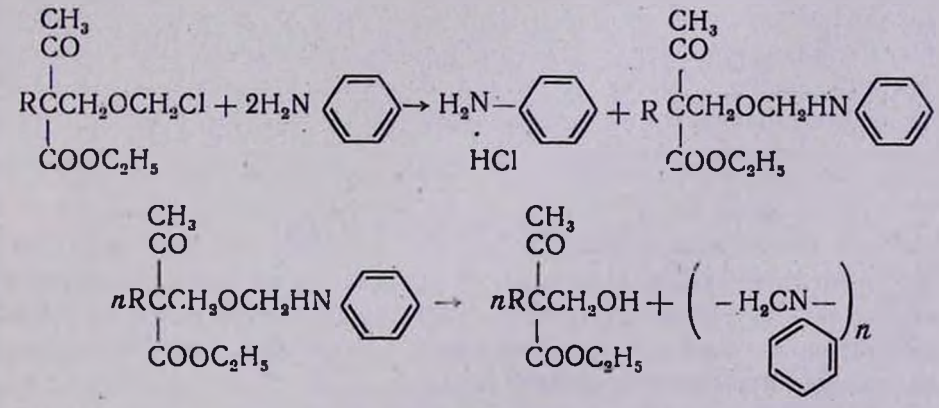
Благодаря тому, что указанные соединения содержат метилендиоксидную группу, под действием кислот или веществ, вызывающих сильную кислую реакцию, они расщепляются с образованием формальдегида и спиртов.

Поэтому под действием сернокислого раствора 2,4-динитрофенилгидразина и водно-спиртового раствора солянокислого гидроксиламина из этих соединений в первом случае был получен 2,4-динитрофенилформальгидразон, а во втором—оксимы этиловых эфиров α-алкил-α-оксиметилацетоуксусных кислот.

Изучалось также действие аминов на этиловые эфиры α-алкил-α-хлорметоксиметилацетоуксусных кислот. Оказалось, что под действием вторичных аминов образуются нормальные продукты конденсации—этиловые эфиры α-алкил-α-диалкиламинометоксиметилацетоуксусных кислот:



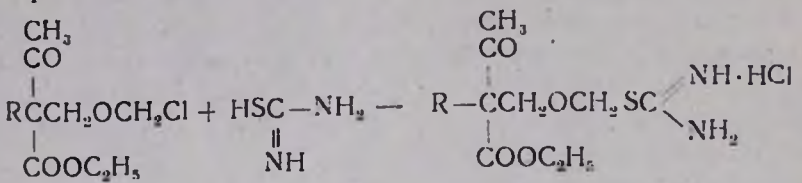
Между тем при взаимодействии с анилином те же хлориды превращаются в соответствующие оксиметилпроизводные и одновременно образуют хрупкое, окрашенное в красно-коричневый цвет смолистое вещество, напоминающее по своим свойствам анилиноформальдегидные полимеры и, по-видимому, представляющее собой метиленанилин [4]. По всей вероятности, при этом реакция протекает по следующей схеме:



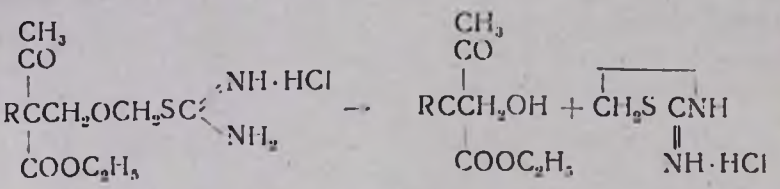
Аналогичное поведение этиловых эфиров α-алкил-α-хлорметокси метилацетоуксусных кислот было установлено также при их взаимодействии с тиомочевиной.

Оказалось, что при этом в качестве конечных продуктов реакции наряду с этиловыми эфирами α-алкил-α-оксиметилацетоуксусных кислот получается сильно гигроскопическое вещество, превращающееся

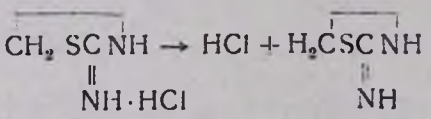
при стоянии с водой в метилентиомочевину. Можно предполагать, что при этом вначале имеет место образование продуктов соединения хлоридов с тиомочевиной:



которые, по-видимому, нестойки и поэтому расщепляются в этиловые эфиры α-алкил-α-оксиметилацетоуксусных кислот и гигроскопический хлоргидрат метилентиомочевины:



Образующийся хлоргидрат затем под действием воды отщепляет хлористый водород и почти нацело переходит в метилентиомочевину:



Вероятность приведенных превращений подкрепляется также литературными данными. Так, Геммелмайером установлено, что монохлордиметиловый эфир при взаимодействии с тиомочевиной образует метилентиомочевину [5], что было подтверждено также нашими опытами. Далее, Диксон и Тейлор показали, что хлоргидраты оксиметилентиомочевины или этоксиэтилидентиомочевины при стоянии с водой постепенно переходят в метилентиомочевину [6].

Экспериментальная часть

Исходные этиловые эфиры α-алкил-α-хлорметоксиметилацетоуксусных кислот были получены несколько видоизмененным способом, при котором, в отличие от описанного ранее [1], вместо параформальдегида применяется формалин.

Этиловые эфиры α-алкил-α-хлорметоксиметилацетоуксусных кислот. Через смесь 15,8 *г* (0,1 моля) этилового эфира α-этилацетоуксусной кислоты, 26 *г* (0,3 моля) 35% формалина и 40 *мл* хлороформа при энергичном перемешивании и тщательном охлаждении смесью поваренной соли и льда пропускают быстрый ток хлористого водорода до полного насыщения. При этом температура охладительной смеси в начале насыщения должна быть —10°, а под конец —5°. Не удаляя охладительную смесь, продолжают перемешивание еще

3 часа, затем отделяют хлороформный слой от водного, последний два раза экстрагируют хлороформом и соединенные хлороформные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 120—122 /1 *мм*; выход 14,7 *г* или 62,9% теории. n_D^{20} 1,4530, d_4^{20} 1,1328. MR_D найдено 54,33, вычислено 54,55. Описанным способом были получены α-метил- и α-пропилпроизводные с 52,5% и 60%-ными выходами соответственно.

Гидролиз этиловых эфиров α-алкил-α-хлорметоксиметилацетоуксусных кислот. Смесь 13 *г* (0,05 моля) этилового эфира α-этил-α-хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты и 20 *мл* воды перемешивают при комнатной температуре в течение одного часа, затем для нейтрализации соляной кислоты медленно, по каплям, приливают водный раствор углекислого натрия (9,4 *г* в 20 *мл* воды). При этом весь хлорид почти полностью гидролизуется, что было проверено исчезновением кислой реакции на конго и прекращением выделения углекислого газа. Продукт реакции экстрагируют эфиром, высушивают над сернокислым натрием и эфир удаляют на теплой водяной бане в слабом вакууме. Остаток в основном представляет собой этиловый эфир α-этил-α-оксиметилацетоуксусной кислоты; выход 8,2 *г* или 80% теории, n_D^{20} 1,4410, d_4^{20} 1,0618. MR_D найдено 46,80, вычислено 46,95; т. пл. оксима 170°.

Присутствие формальдегида в водном слое было доказано характерными для него качественными реакциями и получением формальдимедона с т. пл. 189°; в литературе указано 189° [7]. Кроме того, из 2 *мл* водного слоя было получено 0,4 *г* (около 72% теории) соответствующего 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 167°; в литературе указана т. пл. 167° [8], не дает депресии с заведомым образцом.

Аналогично был получен этиловый эфир α-метил-α-оксиметилацетоуксусной кислоты; выход 70% теории, n_D^{20} 1,4468, т. пл. оксима 167°, по данным литературы [3], n_D^{18} 1,4465, т. пл. оксима 165°.

Указанные спирты* были синтезированы также известным способом: конденсацией этиловых эфиров α-алкилацетоуксусных кислот с формальдегидом в присутствии поташа. Были получены: этиловый эфир α-метил-α-оксиметилацетоуксусной кислоты, n_D^{18} 1,4373, т. пл. оксима 167°, этиловый эфир α-этил-α-оксиметилацетоуксусной кислоты, n_D^{20} 1,4460, d_4^{20} 1,0877. MR_D найдено 46,03, вычислено 46,95, т. пл. оксима 170°, т. пл. смешанной пробы оксимов, полученных обоими путями, депрессии не дала.

Ацетилирование этилового эфира α-этил-α-оксиметилацетоуксусной кислоты. К 4,1 *г* хлористого ацетила при перемешивании и охлаждении ледяной водой медленно, по каплям, прибавляют 8 *г*

* Эти спирты не были перегнаны, так как при перегонке частично расщепляются с образованием формальдегида и этиловых эфиров α-алкилацетоуксусных кислот, о чем упоминается также в литературе [3].

этилового эфира α-этил-α-оксиметилацетоуксусной кислоты, полученного гидролизом этилового эфира α-этил-α-хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты, затем смесь перемешивают в течение двух дней. К содержимому колбы при охлаждении ледяной водой маленькими порциями прибавляют бикарбонат натрия до прекращения выделения углекислого газа, после чего прибавляют воду, продукт реакции экстрагируют эфиром, несколько раз взбалтывают с насыщенным раствором бикарбоната натрия, затем с водой и высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 117—118 /2 *мм*; выход 5 *г* или 51% теории, n_D^{20} 1,4410, d_4^{20} 1,0888. MR_D найдено 55,78, вычислено 56,32.

Найдено %: C 57,41; H 7,65
$C_9H_{13}O_5$. Вычислено %: C 57,39; H 7,82.

Аналогично из 17 *г* этилового эфира α-этил-α-оксиметилацетоуксусной кислоты, полученного известным способом, и 8,7 *г* хлористого ацетила получено 9,6 *г* ацетильного производного, т. кип. 117—118°/2*мм*, n_D^{20} 1,4410, d_4^{20} 1,0902. MR_D найдено 55,76, вычислено 56,32.

Этиловые эфиры α-алкил-α-этоксиметоксиметилацетоуксусных кислот. К 9,3 *г* (0,037 моля) этилового эфира α-этил-α-хлорметилацетоуксусной кислоты при охлаждении ледяной водой маленькими порциями прибавляют 3,6 *г* (0,045 моля) сухого пиридина, растворенного в 10 *мл* абсолютного спирта. Смесь нагревают на водяной бане в течение одного часа, затем удаляют избыток спирта, к остатку прибавляют воду и эфир, взбалтывают, эфирный раствор сушат над прокаленным сернокислым натрием и после удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 115—117 /3 *мм*; выход 5,5 *г* или 60% теории, n_D^{20} 1,4422, d_4^{20} 1,047. MR_D найдено 62,29, вычислено 62,57.

Найдено %: C 58,34; H 9,22
$C_{12}H_{22}O_5$. Вычислено %: C 58,53; H 8,94.

При попытке получения соответствующего оксима (действием спирто-водного раствора солянокислого гидроксиламина) получен оксим этилового эфира α-этил-α-оксиметилацетоуксусной кислоты с т. пл. 170°; не дает депрессии с заведомым образцом. Действием 2,4-динитрофенилгидразина, растворенного в смеси серной кислоты и спирта, вместо ожидаемого гидразона, выделен 2,4-динитрофенилформальгидразон с т. пл. 167°; не дает депрессии с заведомым образцом.

Способом, описанным выше, синтезирован также этиловый эфир α-пропил-α-этоксиметоксиметилацетоуксусной кислоты; выход 69% теории, n_D^{20} 1,4420, d_4^{20} 1,0298. MR_D найдено 66,84, вычислено 67,18.

Найдено %: C 59,68; H 9,25
$C_{13}H_{24}O_5$. Вычислено %: C 60,00; H 9,23.

Этиловый эфир α-пропил-α-ацетоксиметоксиметилацетоуксусной кислоты. Смесь 10 *г* (0,04 моля) этилового эфира α-пропил-α-хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты, растворенного в 10 *мл* сухого бензола, 3,3 *г* (0,04 моля) уксуснокислого натрия и нескольких капель пиридина при перемешивании нагревают на водяной бане в течение двух часов, после чего к содержимому колбы прибавляют воду и эфир, взбалтывают, эфирный раствор высушивают над сернокислым натрием и после удаления эфира остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 138—139°/3 *мм*. Выход 7,7 *г* или 70,6% теории, n_D^{20} 1.4426, d_4^{20} 1,082. MR_D найдено 66,93, вычислено 67,19.

Найдено %: C 57,05; H 8,3
$C_{12}H_{20}O_6$. Вычислено %: C 56,90; H 8,02.

Под действием 2,4-динитрофенилгидразина получен 2,4-динитрофенилформальгидразон; т. пл. 167°, не дает депрессии с заведомым образцом.

Этиловые эфиры α-алкилдиалкиламинометоксиметилацетоуксусных кислот. К 23,6 *г* (0,1 моля) этилового эфира α-этил-α-хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты, растворенного в 35 *мл* абсолютного эфира, при охлаждении ледяной водой прибавляют 14,6 *г* (0,2 моля) диэтиламина, растворенного в 35 *мл* абсолютного эфира. Смесь нагревают на водяной бане в течение двух часов, затем отфильтровывают выпавший сернокислый диэтиламин, эфирный раствор промывают водой, высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 123—124°/4 *мм*; выход 17 *г* или 62,2% теории, n_D^{20} 1,4500, d_4^{20} 0,997. MR_D найдено 73,50, вычислено 74,10.

Найдено %: N 4,85
$C_{14}H_{27}O_4N$. Вычислено %: N 5,12.

Описанным способом были получены также следующие соединения:

Этиловый эфир α-этил-α-диметиламинометоксиметилацетоуксусной кислоты; выход 50%, т. кип. 107—109°/6 *мм*, n_D^{20} 1,4459, d_4^{20} 1,0257. MR_D найдено 63,64, вычислено 64,88.

Найдено %: N 5,72
$C_{12}H_{23}O_4N$. Вычислено %: N 5,71.

Т. пл. йодметилата 198°.

Этиловый эфир α-метил-α-диметиламинометоксиметилацетоуксусной кислоты; выход 44%, т. кип. 96—98°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4428, d_4^{20} 1,0438. MR_D найдено 58,70, вычислено 60,23.

Найдено %: N 5,85
$C_{11}H_{21}O_4N$. Вычислено %: N 6,06.

Т. пл. йодметилата 188°.

Взаимодействие этилового эфира α-этил-α-хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты с анилином. К 21 *г* этилового эфира α-этил-α-хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты, растворенного в 30 *мл* сухого бензола, при охлаждении ледяной водой маленькими порциями прибавляют 16,4 *г* анилина, растворенного в 30 *мл* сухого бензола. Смесь нагревают на водяной бане в течение 4 часов. Отфильтровывают выпавший осадок солянокислого анилина, несколько раз промывают водой и высушивают на воздухе. Получают около 7 *г* метиленанилина в виде красно-коричневой хрупкой кристаллической массы, которая не имеет резкой т. пл. и окончательно плавится около 200°, растворяется только в ледяной уксусной кислоте, не растворяется в обычных органических растворителях. В литературе для метиленанилина приведены те же данные [4]. Бензольный раствор промывают разбавленным раствором соляной кислоты, затем водой и после высушивания, бензол удаляют в слабом вакууме. Получают 10 *г* этилового эфира α-этил-α-оксиметилацетоуксусной кислоты, т. пл. оксима 170°.

Взаимодействие этилового эфира α-этил-α-хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты с тиомочевиной. Смесь 10 *г* этилового эфира α-этил-α-хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты и 3,2 *г* тиомочевины, растворенной в 30 *мл* абсолютного спирта, нагревают на водяной бане в течение 4 часов, затем спирт отгоняют и к содержимому колбы приливают абсолютный эфир. При этом выпадает сильно гигроскопическая кристаллическая масса, превращающаяся при двухдневном стоянии с 50 *мл* воды в 3 *г* аморфного бесцветного, в воде и обычных органических растворителях нерастворимого вещества с т. пл. 203—204°. В литературе [6] для метилентиомочевины указана т. пл. 203—204°.

Из эфирного раствора выделяют 5,5 *г* этилового эфира α-этил-α-оксиметилацетоуксусной кислоты; т. пл. оксима 170°, не дает депрессии с заведомым образцом.

Выводы

Показано, что этиловые эфиры α-алкил-α-хлорметоксиметилацетоуксусных кислот из-за наличия подвижного атома хлора обладают сильно выраженной реакционной способностью. Под действием воды они легко подвергаются гидролитическому расщеплению, приводящему к образованию хлористого водорода, формальдегида и этиловых эфиров α-алкил-α-оксиметилацетоуксусных кислот. Под действием этилового спирта и уксуснокислого натрия превращаются в этокси- и ацетоксипроизводные соответственно. Одновременно установлено, что указанные хлориды со вторичными аминами дают этиловые эфиры α-алкил-α-диалкиламинометоксиметилацетоуксусных кислот, между

тем как с анилином и тиомочевиной наряду с образованием соответствующих оксиметилпроизводных, образуют метиленанилин и метилентиомочевину.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 12 VI 1961

Վ. Վ. Դովլաթյան և Ֆ. Օ. Ջաֆրյան

ՔԼՈՐՄԵԹՕՔՍԻՄԵԹԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Հաղորդում II: α-Ալկիլ-α-քլորմեթօքսիմեթիլացետաբացախաթթուների էթիլային էսթերների փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ներկա հաղորդման մեջ ցույց է տրված, որ վաղօրոք ստացված α-ալկիլ-α-քլորմեթօքսիմեթիլացետաքացախաթթուների էթիլային էսթերները, քլորի շարժուն ատոմի առկայության հետևանքով օժտված են իիստ արտահայտված ռեակցիոնունակությամբ։ Ջրի ազդեցությամբ սրանք հեշտարկվում են հիդրոլիտիկ ճեղքման, որի հետևանքով առաջանում են քլորաջրածին, ֆորմալդեհիդ և α-ալկիլ-α-օքսիմեթիլացետաքացախաթթուների էթիլային էսթերներ, իսկ փոխներգործելով էթիլային սպիրտի և նատրիումի ացետատի հետ՝ համապատասխանաբար վեր են ածվում էթօքսի- և ացետօքսի ածանցյալների։

Միաժամանակ ցույց է տրված, որ երկրորդային ամինների ազդեցությամբ այդ քլորիդները փոխարկվում են սպասվող α-ալկիլ-α-դիալկիլամինոմեթօքսիմեթիլացետաքացախաթթուների էթիլային էսթերների, մինչդեռ անիլինի և թիոմիզանյութի հետ համապատասխան օքսիմեթիլ ածանցյալները ցած գոյացնում են մեթիլենանիլին և մեթիլենթիոմիզանյութ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Довлатян*, Изв. АН АрмССР, ХН **10**, 47 (1957).
2. *E. Wedekind*, Ber. **36**, 1384 (1903); *М. Ф. Шостаковский*, ЖОХ **14**, 102 (1944).
3. *J. Burkhard*, Bull. Soc. Chim. France (5) 5, 1664 (1938).
4. *Beilsteins Handbuch*, **12**, 186 (1929).
5. *Hemmelmayr*, Monats. **12**, 89 (1891).
6. *A. E. Dixon, J. Taylor*, J. Chem. Soc. **109**, 1244 (1916).
7. *К. Бауер*, Анализ орг. соединений. ИЛ, Москва, 1953, 180.
8. Словарь орг. соед. II. ИЛ, Москва, 1949, 82.

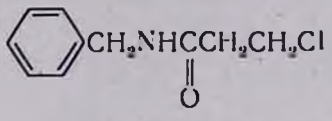
ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян и Г. А. Хоренян

Исследования в области аминов и их производных

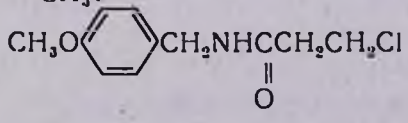
Сообщение XII. Некоторые N-фурфурил- и тетрагидрофурфуриламиды как возможные противосудорожные средства

По данным Кушнера, Гасселя и др. авторов [1—3], некоторые бензиламиды алифатических и замещенных алифатических кислот проявляют выраженное противосудорожное действие. Удлинение боковой алифатической цепи, а также замещение водорода в этой цепи ароматической группой снижает активность, в то время как замещение хлором значительно повышает последнюю. Максимальная противосудорожная активность падает на бензиламид β-хлорпропионовой кислоты:



Высокая эффективность этого соединения в сочетании с низкой токсичностью, отсутствием побочных явлений и большой терапевтической широтой послужила основанием для внедрения его за рубежом в медицинскую практику под названием хибикона, а у нас—хлоракона [4] в качестве лечебного препарата против эпилепсии и паркинсонизма.

Кочетков и Дудыкина с целью выяснения влияния заместителей в ароматическом ядре на противосудорожную активность бензиламидов осуществили синтез аналогов хлоракона, из которых максимальным противосудорожным действием, равным по силе хлоракону, обладал N-(3,4-диметоксибензил)-β-хлорпропионамид [5]:

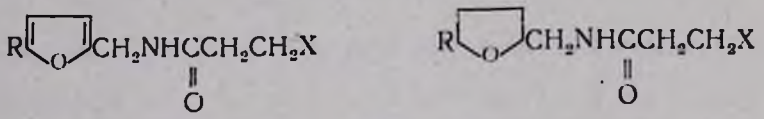


Дальнейшие исследования этих авторов по синтезу N-замещенных β-хлорпропионамидов [6], а также диалкиламиноацильных, диалкиламиноалкильных производных жирноароматических аминов [7] не привели к препарату практического значения.

Разработанные в нашем институте методы синтеза аминов фуранового ряда [8], а также некоторое сходство в химическом поведении фуранового и бензольного колец послужили основной для синтеза

аналогов хлоракона, содержащих фурановый и тетрагидрофурановый гетероциклы.

С целью выяснения влияния заместителей на противосудорожную активность соединений были получены и 5-замещенные производные следующего строения:

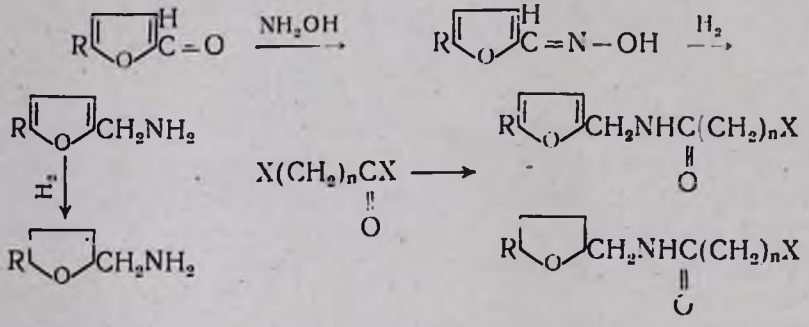


где R=H, CH_3, $C_6H_5CH_2$; X=Cl, Br

Для выяснения влияния величины кислотного остатка на свойства амидов получены также соответствующие амиды хлор- и бромуксусной кислоты.

Синтез амидов осуществлен восстановлением алюмогидридом лития соответствующих оксимов альдегидов фуранового и тетрагидрофуранового рядов с последующей конденсацией с хлорангидридами соответствующих кислот.

Формулы конечных веществ приведены в таблицах 1 и 2.



n=1,2

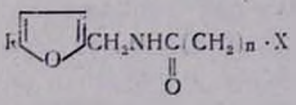
В экспериментальной части описано получение фурфуриламида хлоруксусной кислоты, по примеру которого синтезированы остальные вещества.

Исследование, проведенное в отделе фармакологии нашего института Акопян, показало, что вещества лишены противосудорожных свойств.

Экспериментальная часть

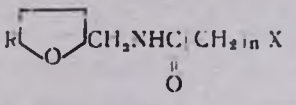
5-Метилфурфуриламин. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 0,1 моля свежеперегнанного 5-метилфурфурола с т. кип. 80—81°/12 *мм* [9], 0,12 моля солянокислого гидроксиламина в 16 *мл* воды и при перемешивании приливают раствор 0,065 моля углекислого натрия в 30 *мл* воды. Смесь нагревают на водяной бане в течение 5 часов и

Таблица 1



R	n	X	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ в %: C вычислено	C найдено	H вычислено	H найдено	N вычислено	N найдено	Cl или Br вычислено	Cl или Br найдено
H	1	Cl	67,3	60–62	48,42	48,62	4,64	4,40	8,07	8,11	20,45	20,70
H	2	Cl	72,5	76–78	51,20	51,35	5,33	5,27	7,46	7,63	18,94	19,06
H	1	Br	65,9	73–74	38,53	38,84	3,69	3,84	6,42	6,66	36,69	36,40
H	2	Br	63,1	82–83	41,37	41,45	4,31	4,43	6,03	5,94	34,48	34,36
CH_3	1	Cl	62,8	73–74	51,20	51,28	5,33	5,51	7,46	7,30	18,94	19,21
CH_3	2	Cl	60,7	105–106	53,59	53,30	5,95	6,10	6,94	6,70	17,61	17,80
CH_3	1	Br	59,6	61–63	41,37	41,18	4,31	4,38	6,03	5,85	34,48	34,45
CH_3	2	Br	62,2	106–107	43,09	43,33	4,91	5,13	5,68	5,80	32,49	32,24
$C_6H_5CH_2$	1	Cl	62,8	90–91	63,74	63,44	5,34	5,55	5,31	5,25	13,45	13,10
$C_6H_5CH_2$	2	Cl	62,1	58–59	64,85	64,68	5,80	5,95	5,04	5,34	12,77	12,67
$C_6H_5CH_2$	1	Br	76,8	86–87	54,54	54,10	4,57	4,90	4,54	4,61	25,94	25,61
$C_6H_5CH_2$	2	Br	52,5	93–95	55,91	55,76	5,00	5,20	4,34	4,26	24,82	24,97

Таблица 2



R	n	X	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ в %: C вычислено	C найдено	H вычислено	H найдено	N вычислено	N найдено	Cl или Br вычислено	Cl или Br найдено
H	1	Cl	62,57	62–63	47,31	47,52	6,80	6,71	7,88	8,02	19,97	20,22
H	2	Cl	66,62	77–78	50,13	50,05	7,31	7,15	7,31	7,19	18,53	18,76
H	1	Br	60,5	70–71	37,83	37,86	5,40	5,27	6,30	6,22	36,03	36,33
H	2	Br	67,6	77–79	40,71	40,77	5,97	5,95	5,93	6,00	33,89	33,79
CH_3	1	Cl	56,0	43–44	50,13	50,04	7,31	7,17	7,31	7,12	18,35	18,53
CH_3	2	Cl	64,4	63–64	52,55	52,30	7,84	7,62	6,81	6,45	17,25	17,49
CH_3	1	Br	62,3		40,71	40,39	5,97	5,87	5,93	5,73	33,89	33,95
CH_3	2	Br	70,0	62–63	43,38	43,33	6,47	6,27	5,62	5,29	32,06	31,98
$C_6H_5CH_2$	1	Cl	63,2	77–78	62,78	62,81	6,77	6,64	5,23	5,62	13,25	13,57
$C_6H_5CH_2$	2	Cl	62,6		64,23	64,38	7,09	6,82	4,96	4,97	12,56	13,03
$C_6H_5CH_2$	1	Br	72,2	64–65	53,84	54,60	5,80	6,10	4,48	4,62	25,61	25,25
$C_6H_5CH_2$	2	Br	74,9	65–66	55,21	55,10	6,17	6,37	4,29	4,42	24,21	24,19

после охлаждения экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают водой, высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель; остаток перегоняют в вакууме при 130—133°/5 *мм*. Выход оксима 88,0 *г* или 91,2% теории.

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают раствор 0.12 моля алюмогидрида лития в 160 *мл* эфира и при перемешивании в течение 2 часов приливают раствор 0,1 моля оксима 5-метилфурфурола в 100 *мл* сухого эфира. По окончании нагревают смесь на водяной бане в течение 5 часов, дают охладиться и осторожно, по каплям, приливают 30 *мл* воды. Отфильтровав осадок, переносят его в аппарат Сокслета и экстрагируют 3—4 дня эфирным раствором, оставшимся после фильтрации. Далее высушивают эфирный раствор углекислым калием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 80—81°/40 *мм*. Выход 5-метилфурфуриламина составляет 65—68% теории, d_4^{20} 1,020; n_D^{20} 1,4865. MR_D найдено 31,30, вычислено 31,72.

	Найдено %:	C 64,82;	H 8,03;	N 12,59
C_6H_9NO.	Вычислено %:	C 64,86;	H 8,10;	N 12,61.

Пикрат 5-метилфурфуриламина, полученный действием эфирного раствора пикриновой кислоты на эфирный раствор амина, плавится при 159—160°.

	Найдено %:	N 16,25	
$C_{12}H_{12}N_3O_8$.	Вычислено %:	N 16,47.	

5-Бензилфурфуриламин получают аналогичным образом: 0,1 моля свежеперегнанного 5-бензилфурфурола с т. кип. 140—141°/1 *мм* [10], 0,12 моля солянокислого гидроксиламина в 15 *мл* воды, 0,065 моля углекислого натрия в 30 *мл* воды.

Выход 5-бензилфурфуриламина составляет 66—68% теории, т. кип. 153—155°/10 *мм*, d_4^{20} 1,0859; n_D^{20} 1,5550. MR_D найдено 55,33, вычислено 55,82.

	Найдено %:	C 77,20;	H 6,90;	N 7,33
$C_{12}H_{13}NO$.	Вычислено %:	C 77,00;	H 6.95;	N 7,48.

Хлоргидрат 5-бензилфурфуриламина, полученный действием эфирного раствора хлористого водорода на эфирный раствор амина, плавится при 185—186°.

	Найдено %:	Cl 16,08	
$C_{12}H_{14}NOCl$.	Вычислено %:	Cl 15,88.	

5-Бензилтетрагидрофурфуриламин. В качающийся автоклав емкостью 150 *мл* помещают 0,1 моля 5-бензилфурфуриламина в 50 *мл* безводного метилового спирта и 3,75 *г* катализатора—никель на окиси хрома. Удалив из автоклава воздух, заполняют его водородом до перво-

начального давления 100 атм и включают обогрев и качание. При 140—145 начинается поглощение, которое заканчивается в течение 3—3,5 часов. По охлаждении разгружают автоклав, промывают абсолютным метиловым спиртом и, присоединив к основному гидрогенизату, отфильтровывают от катализатора. Из фильтрата отгоняют спирт, остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 155—157 /10 *мм*. Выход 82% теории. d_4^{20} 1,0363. n_D^{20} 1,5285. MR_D найдено 56,86, вычислено 56,76.

	Найдено %:	C 75,08;	H 8,95;	N 7,35
$C_{12}H_{17}NO$.	Вычислено %:	C 75,39;	H 8,90;	N 7,33.

Хлоргидрат 5-бензилтетрагидрофурфуриламина плавится при 64—65°.

	Найдено %:	Cl 15,49
$C_{12}H_{18}NO$.	Вычислено %:	Cl 15,60.

Фурфуриламид хлоруксусной кислоты. В круглодонной колбе, снабженной мешалкой, воздушным холодильником, капельной воронкой и термометром, охлаждают до 0° 0,1 моля фурфуриламина в 20 *мл* абсолютного хлороформа. При этой температуре приливают охлажденный до 0° раствор едкого натра в 40 *мл* воды (7% избыток щелочи) и при энергичном перемешивании прикапывают 0,1 моля хлорангидрита хлоруксусной кислоты с такой скоростью, чтобы температура не повышалась выше 10°. pH среды поддерживают в пределах значения 7,5—8, что регулируется осторожным добавлением 10%-ных растворов соляной кислоты или щелочи. Смесь перемешивают 1,5—2 часа при комнатной температуре, отделяют хлороформный слой, высушивают хлористым кальцием, отгоняют растворитель и выпавший желтоватый осадок перекристаллизовывают из петролейного эфира.

Все амиды хлор-, бромуксусных и пропионовых кислот получены аналогичным образом. Перекристаллизация веществ проведена в основном из петролейного эфира.

Выводы

1. Синтезировано 12 не описанных в литературе фурфурил-,5 метил- и 5-бензилфурфуриламидов хлор-, бромуксусной и пропионовой кислот и столько же амидов с тетрагидрофурановым циклом.

2. Разработан доступный способ получения ранее не описанных 5-метилфурфурил-, 5-бензилфурфурил- и 5-бензилтетрагидрофурфуриламинов.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 IV 1961

Ա. Լ. Մինջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան և Գ. Ա. Խորենյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XII: Մի քանի N -ֆուրֆուրիլ- և տեթրահիդրոֆուրֆուրիլ ամիդներ՝ որպես հնարավոր հակացնցումային (հակաջղաձգային) միջոցներ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Կուշների, Գասսելի և այլ հեղինակների տվյալներով ալիֆատիկ և փոխարկված ալիֆատիկ թթուների մի քանի բենզիլամիդներ օժտված են հակացնցումային (հակաջղաձգային) հատկությամբ։ Թթվային մասում ալիֆատիկ շղթայի մեջ ջրածնի փոխարինումը քլորով ուժեղացնում է այդ հատկությունը։ Առավել ակտիվությամբ օժտված է քլորպրոպիոնաթթվի բենզիլամիդը։

Բարձր ակտիվության և աննշան տոքսիկականության հետևանքով այս միացությունը կիրառության գտավ արտասահմանում «խիրիկոն», իսկ Սովետական Միությունում «խլորակոն» անվան տակ, որպես էպիլեպսիա և պարկինսոնիզմ հիվանդությունների դեմ պայքարի միջոց։

Նկատի ունենալով բենզոլի և ֆուրանի օղակների որոշ նմանությունը քիմիական ռեակցիաներում, մենք նպատակ դրեցինք սինթեզել քլորակոնի անալոգներ, որոնք պարունակեին ֆուրանի և տետրահիդրոֆուրանի օղակներ։

Հալոգենի դերը և կողքի շղթայի երկարության ազդեցությունը հակացնցումային հատկության վրա ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզել ենք ֆուրֆուրիլ-, 5-մեթիլֆուրֆուրիլ- և 5-բենզիլֆուրֆուրիլքլոր- և բրոմպրոպիոնաթթվի ու քացախաթթվի 12 չհնարադրված ամիդներ և նույն թթուների տետրահիդրոֆուրանի օղակ պարունակող միացություններ։

Ֆարմակոլոգիական հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ այս միացությունները զուրկ են հակացնցումային հատկություններից։

ЛИТЕРАТУРА

1. *S. Kushner, R. Gassel, J. Morton, J. Williams*, J. Org. Chem. **18**, 1283 (1951).
2. *B. K. Harned*, J. Pharm. Exp. Therap. **107**, 4, 403 (1953).
3. *C. D. Hawkes*, Arch. Neurol. a Psychiat. **67**, 815 (1952) [C. A. **46**, 11460 (1952)].
4. *Н. В. Каверина*, Фармакол. и токсикол. **19**, 6, 27 (1956).
5. *Н. К. Кочетков, Н. В. Дудыкина*, ЖОХ **28**, 9, 2612 (1956).
6. *Н. К. Кочетков, Н. В. Дудыкина*, ЖОХ **27**, 5, 1399 (1957).
7. *Н. К. Кочетков, Н. В. Дудыкина*, ЖОХ **29**, 5, 1659 (1959).
8. Синтезы гетероциклических соединений **2**, 67 (1957).
9. Там же **3**, 50 (1958).
10. *А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Э. А. Маркарян*, ДАН АрмССР **27**, 301 (1958).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян и А. А. Дохикян

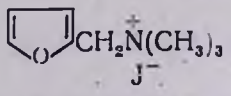
Исследования в области аминов и их производных

Сообщение XIII. Некоторые 5- и 4,5-замещенные фурфурил- и тетрагидрофурфурилдиалкиламины как возможные холиномиметики

К числу холиномиметических средств относится алкалоид пилокарпин, который избирательно возбуждает М-холинореактивные системы, вызывая сужение зрачка, усиление перистальтики кишок и замедление ритма сердца. Миотическое действие пилокарпина используется в медицине при лечении глаукомы с целью понижения внутриглазного давления.

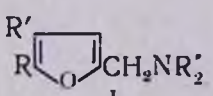
Синтез пилокарпина [1] не имеет практического значения и в клинике глазных заболеваний применяется природный алкалоид.

Поиски синтетических заменителей пилокарпина, повторяющих его миотические свойства, привели к препарату фурамон (фурфурилтриметиламмониййодид)

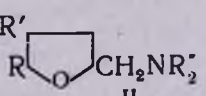


который применяется при лечении глаукомы, хотя и отличается непродолжительностью действия. В дальнейшем Инг и Кордик [2] получили 5-метилзамещенное производное фурамона, превосходящее фурамон по силе действия в несколько раз.

Наличие в этих соединениях фуранового кольца, а также ранее проведенные исследования в области аминов этого гетероцикла [3] послужили основанием для настоящего сообщения, посвященного синтезу 5- и 4,5-дизамещенных фурфурилдиалкиламинов и их гидрированных в кольце аналогов строения I, II для исследования их миотических свойств:



I



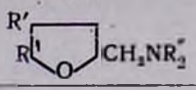
II

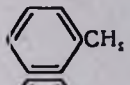
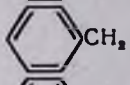
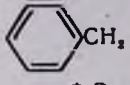
$R = CH_3,\ C_2H_5,\ C_6H_5CH_2$

$R' = H,\ CH_3$

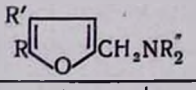
$R'' = CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7$

С целью выбора наиболее удобного способа синтеза третичных аминов ряда фурана мы проверили конденсацию 5-алкилфуранов со вторичными аминами и формальдегидом по Манниху [4]:



R	R′	R″	Выход в %	T кип. в °C	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D вычислено	MR_D найдено
CH_3*	H	CH_3	88,2	160—161	—	0,9301	1,4600	41,59	40,98
CH_3	H	C_2H_5	90,0	93—94	10	0,9173	1,4590	50,82	49,84
CH_3	H	C_3H_7	91,0	110—112	10	0,8989	1,4556	60,06	59,00
C_2H_5	H	CH_3	90,1	118—120	10	0,9388	1,4663	46,09	45,21
C_2H_5	H	C_2H_5	88,0	123—125	10	0,9388	1,4625	55,32	53,13
C_2H_5	H	C_3H_7	90,5	136—137	10	0,8948	1,4568	64,52	63,72
CH_3	CH_3	CH_3	82,5	75—77	10	0,9282	1,4610	45,61	45,29
CH_3	CH_3	C_2H_5	92,0	99—100	10	0,9302	1,4670	55,32	54,05
CH_3	CH_3	C_3H_7	91,5	110—112	10	0,9052	1,4610	64,56	63,43
	H	CH_3	84,2	127—130	4	1,0230	1,5310	65,70	65,10
	H	C_2H_5	93,1	143—145	4	0,9960	1,5210	74,93	78,39
	H	C_3H_7	92,0	155—157	4	0,9737	1,5105	84,17	83,43

* Этот амин был ранее получен конденсацией по Манниху [4].



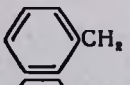
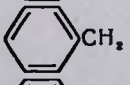
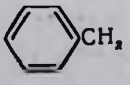
CH_3	H	CH_3	80,6	80—90	55	0,8757	1,4280	42,52	42,06
CH_3	H	C_2H_5	80,8	75—78	25	0,8761	1,4320	51,76	50,70
CH_3	H	C_3H_7	85,0	90—91	5	0,8709	1,4350	60,99	59,72
C_2H_5	H	CH_3	85,8	69—70	5	0,8959	1,4380	47,02	46,07
C_2H_5	H	C_2H_5	82,0	70—72	5	0,8978	1,4346	56,26	53,81
C_2H_5	H	C_3H_7	88,0	105—106	5	0,8674	1,4409	67,82	65,49
CH_3	CH_3	CH_3	80,5	58—60	5	0,8834	1,4340	47,14	46,34
CH_3	CH_3	C_2H_5	80,0	78—80	5	0,8845	1,4410	56,26	55,31
CH_3	CH_3	C_3H_7	81,1	95—97	5	0,8731	1,4420	65,49	64,71
	H	CH_3	75,0	140—141	5	0,9726	1,4970	66,63	66,19
	H	C_2H_5	75,3	148—149	5	0,9490	1,4870	75,87	77,57
	H	C_3H_7	89,0	152—153	5	0,9409	1,4850	85,10	83,89

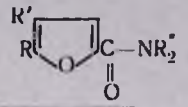
Таблица 1

Анализ в %						Т. пл. солей в °С				
C		H		N						
вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	йодметилатов	йодэтилатов	бромметилатов	бромэтилатов	хлоргидратов
69,03	68,86	9,41	9,20	10,06	9,85	153—154	102—103	185—186	117—118	158—159
71,81	72,05	10,24	10,02	8,37	8,57	112—113	152—153	—	134—135	1 0—131
73,79	74,03	10,84	10,59	7.17	7,31	144—145	136—137	—	132—133	117—118
70,55	70,88	9,87	10,23	9,14	9,43	—	131—132	—	—	107—108
72,88	73,15	10,56	10,34	7,73	7,63	102—103	—	—	—	90—91
74,59	74,71	11,07	11,11	6,69	6,40	91—92	—	—	—	—
70,56	70,86	9,86	9,94	9,13	8,91	172—173	130—131	175—176	101—102	150—151
72,89	72,68	10,56	10,30	7,73	7,42	129—130	150—151	127—128	144—145	175—176
74,59	74,51	11,07	11,04	6,69	6,75	76—77	125 - 126	90—91	—	110—111
78,10	78,11	7,96	7,91	6,50	6,38	132—133	113—114	—	102—103	139—140
78,97	78,89	8,69	8,58	5,75	5,67	121—122	124—125	103—104	—	110—111
79,65	79,45	9,29	9,28	5,16	5,49	—	140—141	—	120—121	115—116

Таблица 2

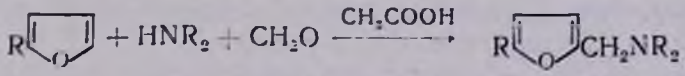
67,10	67,41	11,96	12,15	9,77	9,87	131—132	149—150	119—120	—	—
70,15	70,20	12,37	12,15	8,17	8,35	127—128	120—121	—	—	—
72,31	72,34	12,69	12,77	7,00	7,22	125—126	—	—	—	100—101
68,74	69,01	12,18	12,17	8,90	8,65	—	87—88	—	—	—
71,29	71,61	12,51	12,63	7,56	7,25	—	—	—	—	—
73,18	72,93	12,76	12,73	6,56	6,21	—	—	—	—	99—100
68,74	68,87	12,18	11,90	8,90	9,09	110—111	79—80	—	—	—
71,29	71,19	1..51	2,56	7,56	7,79	—	—	—	—	79—80
73,18	73,40	12,76	12,56	6,56	6,59	—	—	—	—	—
76,66	76,83	9,65	9,50	6,39	6,47	120 - 121	—	162 - 163	—	—
77,68	77,41	10,18	9,93	5,66	5,68	—	—	—	—	—
78,49	78,73	10,61	10,34	5,09	4,98	—	—	—	—	—

Таблица 3



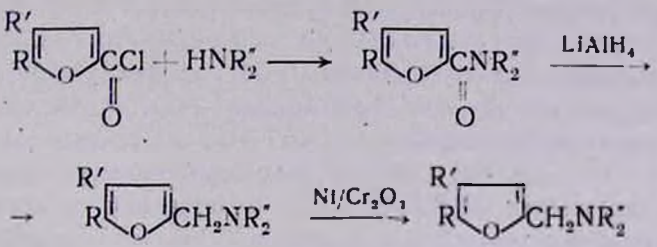
R	R′	R″	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D вычислено	MR_D найдено	Анализ в %: C вычислено	C найдено	H вычислено	H найдено	N вычислено	N найдено
CH_3	H	CH_3	96,0	122—124	5	1,0053	1,5186	41,60	42,03	62,73	62,86	7,24	7,00	9,14	9,28
CH_3	H	C_2H_5	90,8	125—127	5	1,0897	1,4990	50,83	42,82	66,27	66,09	8,34	8,58	7,72	7,93
CH_3	H	C_3H_7	80,0	130—132	5	1,0078	1,4930	60,07	60,33	68,86	69,12	9,15	8,77	6,69	6,86
C_2H_5	H	CH_3	88,5	115—116	5	1,1122	1,5000	45,37	44,21	64,64	64,87	7,83	8,00	8,38	7,66
C_2H_5	H	C_2H_5	90,8	120—123	5	1,0983	1,5153	54,61	53,61	67,66	67,78	8,77	8,34	7,17	6,73
C_2H_5	H	C_3H_7	89,5	140—142	5	0,9948	1,4903	63,84	63,35	69,92	69,93	9,48	9,45	6,27	6,49
CH_3	CH_3	CH_3	86,5	122—123	5	1,0899	1,5170	45,49	46,40	64,64	64,54	7,83	7,56	8,38	8,11
CH_3	CH_2	C_2H_5	91,3	130—132	5	1,0229	1,4980	54,61	55,61	67,66	67,64	8,77	8,81	7,17	7,40
CH_3	CH_2	C_3H_7	88,1	148—150	5	0,9959	1,4915	63,84	64,98	69,92	69,93	9,48	9,45	6,27	6,40
CH_2	H	CH_3	90,0	186—188*	5	—	—	—	—	73,34	73,72	6,59	6,89	6,10	6,05
CH_2	H	C_2H_5	91,4	189—190	5	1,0862	1,5490	74,21	75,34	74,62	74,58	7,44	7,51	5,44	5,21
CH_2	H	C_3H_7	97,0	200—201	5	1,1248	1,5380	83,45	82,33	75,75	75,75	8,12	8,05	4,91	4,82

* Отгон застывает в воскообразную массу, т. пл. которой не удалось определить.



однако выход продукта реакции не превышал 40—45% теории. Способ же, примененный нами для синтеза 5-алкоксиметилфурфурилалкиламинов [3], давал выход порядка 82—93% теории.

Синтез был осуществлен действием вторичных аминов на хлорангидриды кислот, полученные, в свою очередь, разработанными ранее методами [5]:



Промежуточные амиды (табл. 3) восстановливались алюмогидридом лития в амины, и последние под давлением в присутствии катализатора—никеля на окиси хрома гидрировались до тетрагидропроизводных.

В результате получено двенадцать 5- и 4,5-замещенных третичных аминов и столько же гидрированных аналогов (табл. 1 и 2). Амины переведены в растворимые в воде соли: хлоргидраты, йодалкилаты и бромалкилаты, из которых не все дают кристаллические продукты.

В экспериментальной части приведены общие для всех соединений способы синтеза.

Исследование фармакологических свойств, проведенное в отделе фармакологии нашего института Асратяном, показало, что все соединения фуранового и тетрагидрофуранового рядов являются выраженными холиномиметиками. В опытах на кроликах и кошках они проявляют миотическое действие, которое наиболее сильно выражено у йод- и бромметилатов 4,5-диметилфурфурилдиметиламина. Активность этих двух препаратов превосходит действие пилокарпина и фурамона в тех же концетрациях. Подробные фармакологические данные, а также данные о связи строения и действия будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Диалкиламиды кислот. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают бензольный раствор хлорангидрида, приливают при охлаждении и помешивании бензольный раствор амина (1 : 2) и нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. По охлаждении обрабатывают водой, отделяют бензольный слой, а водный дважды экстрагируют бензолом. Соединенные бензольные раст-

воры высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме.

Амины. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают эфирный раствор алюмогидрида лития (20% избыток) и при перемешивании приливают эфирный раствор амида. По окончании реакционную смесь нагревают на водяной бане 5—6 часов, по охлаждении приливают по каплям и при перемешивании 25—30 *мл* воды. Отфильтрованный от осадка эфирный раствор полученного амина высушивают, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

Тетрагидрофурфуриламины. В качающийся автоклав емкостью 150 *мл* помещают 0,1 моля амина и 3,5 *г* катализатора—никеля на окиси хрома. В автоклав подают водород до 100 атм и при непрерывном покачивании нагревают до 155—160°. При этом давление повышается до 145—150 атм. В этих условиях начинается поглощение, которое продолжается 3—3,5 часа. По охлаждении сливают гидрогенизат, отфильтровывают от катализатора, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

Выводы

1. С целью исследования миотических свойств синтезировано 12 4- и 4,5-дизамещенных фурфурилдиалкиламинов и столько же их гидрированных аналогов, из которых 23 соединения описываются впервые.

2. Все вещества обладают выраженными холиномиметическими свойствами. Миотическая активность наиболее сильно выражена у йод- и бромметилатов 4,5-диметилфурфурилдиметиламина, превосходя в тех же концентрациях действие пилокарпина и фурамона.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 V 1961

Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ա. Դոխիկյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XIII: Մի քանի 5- և 4,5- փոխարկված ֆուրֆուրիլ- և տետրահիդրոֆուրֆուրիլդիալկիլամինների՝ որպես հնարավոր խոլինոմիմետիկներ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Խոլինոմիմետիկ միացությունների շարքին է պատկանում ալկալոիդ պիլոկարպինը, որը ընտրողաբար ազդելով Մ-խոլինոռեակտիվ սիստեմների վրա, առաջացնում է աչքի բիբի նեղացում, աղիքների պերիստալտիկայի ուժեղացում և սրտի ռիթմի դանդաղացում։ Պիլոկարպինի միոթիկ հատկությունը

օգտագործվում է բժշկության մեջ աչքի գլաուկոմա հիվանդության բուժման համար։

Չնայած պիլոկարպինի սինթեզի իրագործման, պրոցեսի բարդ լինելու պատճառով այն պրակտիկ նշանակություն չգտավ և աչքի հիվանդությունների կլինիկալում շարունակում է կիրառվել բնական ալկալոիդը։

Պիլոկարպինի սինթետիկ փոխարինողների հետազոտությունները հանդեցրին ֆուրամոն պրեպարատին (ֆուրֆուրիլտրիմեթիլ-ամմոնիումի յոդիդ) որը չնայած իր ազդեցության կարճատևությանը, կիրառվում է գլաուկոմայի բուժման համար։ Հետագա ուսումնասիրությունների ընթացքում հայտնաբերվեց ֆուրամոնի 5-մեթիլ արտածյալը, որը մի քանի անգամ ավելի ակտիվ էր առաջինից,

Այս տվյալները, ինչպես նաև ամիններում բնագավառում մեր նախկին հետազոտությունները հիմք հանդիսացան միոթիկ հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով 5- և 4,5- փոխարկված ֆուրֆուրիլդիալկիլամինների և նրանց հիդրված անալոգների սինթեզի համար։

Սինթեզի իրականացման համար ստուգված է 5-ալկիլֆուրանների և դիալկիլամինների կոնդենսումը ֆորմալդեհիդի հետ, սակայն չհաջողվեց ելքերը բարձրացնել 40—45 տոկոսից ավելի։

Կիրառելով ֆուրանի շարքի երրորդալին ամիններում սինթեզի համար նախկինում մեր մշակած եղանակը, ստացել ենք ֆուրանի և տետրահիդրոֆուրանի օղակներ պարունակող 12-ական երրորդալին ամիններ։

Ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ ֆուրանի և տետրահիդրոֆուրանի շարքերի ամինները օժտված են միոթիկ հատկություններով։ Առավել ակտիվ են 4,5-դիմեթիլֆուրֆուրիլդիմեթիլամինի յոդ- և բրոմմեթիլատները, որոնք դերազանցում են նուլնպիսի կոնցենտրացիաներով և՛ պիլոկարպինի, և՛ ֆուրամոնի ակտիվությանը։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. А. Преображенский, А. Ф. Вомпе, В. А. Преображенский, М. П. Шукина, А. М. Полякова*, Ber. **66**, 1187 (1933); Изв. АН СССР 1, 177 (1934).
2. *H. R. Ing. K. P. Kordic*, Brit. J. Pharmac. **7**, 103 (1952).
3. *А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиян, А. А. Дохикян, В. Г. Африкян, Г. Л. Папаян*. Изв. АН АрмССР, ХН 11, 273, 281 (1958).
4. *E. L. Eliel, P. E. Peckham*, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1209 (1950); *R. F. Holdern, R. M. Hixon*, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1198 (1946).
5. *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Ароян, А. А. Дохикян, М. Т. Григорян, Э. А. Маркарян*, ДАН АрмССР **24**, 207 (1957); **25**, 133, 267, 277 (1957).

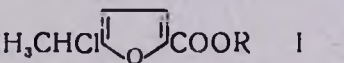
ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

А. Л. Миджоян, А. А. Ароян и Н. Х. Хачатрян

Исследования в области производных фурана

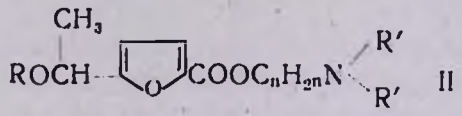
Сообщение XXVI. Синтез некоторых аминоэфиров 5-(α-алкоксиэтил)-фуран-2-карбоновых кислот

В результате проведенных нами ранее исследований по хлоралкилированию производных фурана был разработан метод получения эфиров 5-(α-хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты (I) [1]:



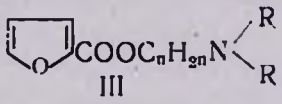
I

Эти продукты могут быть использованы в качестве исходных соединений в многочисленных реакциях, в том числе и для получения аминоэфиров с общей формулой (II):

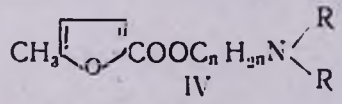


II

Интерес к синтезу указанных аминоэфиров обусловливался данными фармакологических исследований, свидетельствующими о том, что введение в аминоэфиры фуран-2-карбоновой кислоты (III) в положение 5 метильной группы (IV)



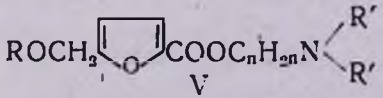
III



IV

приводит к усилению курареподобного эффекта, снижению кровяного давления и действия на дыхание [2,3].

Значительное усиление курареподобного действия и повышение анестетического эффекта наблюдается также при „утяжелении" кислотной части за счет введения в положение 5 алкоксиметильных групп (V) [4]:

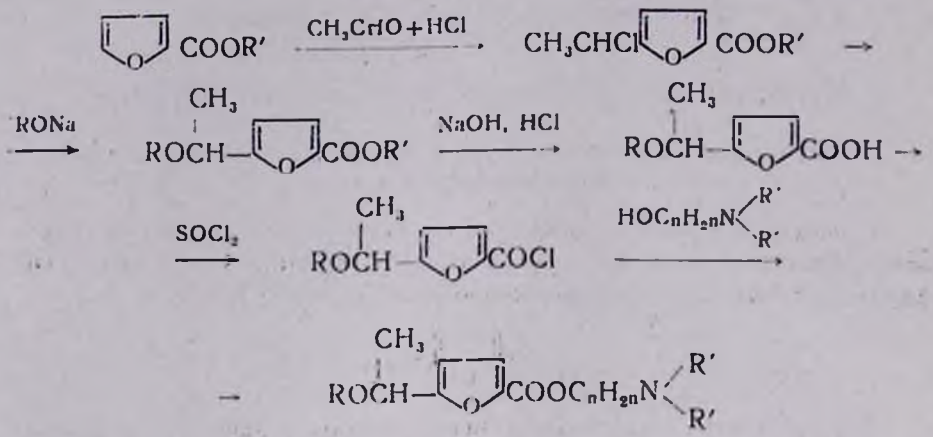


V

Эти данные подтверждают положительное влияние на фармакологические свойства производных пирослизевой кислоты введения в 5-ое положение метильного и алкоксиметильных радикалов.

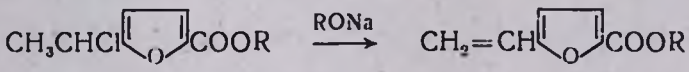
Было интересно проверить те же свойства на примере прозводных 5-(α-алкоксиэтил)-фуран-2-карбоновых кислот, поскольку даже столь незначительные структурные изменения зачастую приводят не только к углублению действия, но и меняют его направление.

Синтез этих соединений был проведен по следующей схеме:



$R = CH_3$; C_2H_5; C_3H_7; изо-C_3H_7; C_4H_9; изо-C_4H_9; C_5H_{11}; изо-C_5H_{11}
$R' = CH_3$; C_2H_5

Эфчры 5-(α-алкоксиэтил)-фуран-2-карбоновых кислот были синтезированы взаимодействием соответствующих алкоголятов натрия с эфирами 5-(α-хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты в среде того спирта, который брался для получения алкоголята. При этом наряду с основной реакцией под действием алкоголятов натрия, по-видимому, происходит также отщепление хлористого водорода от α-хлорэтильной группы с образованием эфиров 5-винилфуран-2-карбоновой кислоты [1], которые в условиях реакции подвергаются осмолению. Не



исключена возможность также и переэстерификации, могущей произойти за счет спирта реакционной среды под действием алкоголятов натрия. Этим, вероятно, нужно объяснить сравнительно низкие выходы и большой температурный интервал перегонки продуктов реакции.

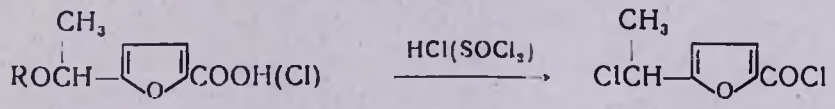
В качестве побочного продукта реакции образуется также некоторое количество 5-(α-алкоксиэтил)-фуран-2-карбоновых кислот, которые можно выделить после удаления основного продукта подкислением водного слоя соляной кислотой. Большой избыток алкоголята способствует протеканию побочных реакций и приводит к значительному снижению выхода основного продукта.

Омылением полученных эфиров водным раствором едкого натра синтезированы соответствующие 5-(α-алкоксиэтил)-фуран-2-карбоновые кислоты. Так как эти кислоты перегонялись с разложением, а пере-

кристаллизация их была затруднена вследствие способности этих кислот переходить в переохлажденное жидкое состояние, мы не охарактеризовали их, а после некоторой предварительной очистки использовали для получения хлорангидридов.

Попытка получения хлорангидридов взаимодействием соответствующих кислот с хлористым тионилом в среде абсолютного бензола не дала удовлетворительных результатов. Хлорангидриды, полученные таким образом, по данным элементарного анализа, содержат значительно больше хлора против вычисленного. Так, из 5-(α-метоксиэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты этим путем получается жидкость, перегоняющаяся при 98—103°/2 *мм* с d_4^{20} 1,4394: n_D^{20} 1,5130 (MR_D найденным 39,38, вычисленным 44,54) и содержащая хлора 23,55% вместо 18,79%.

Большое содержание хлора и большой удельный вес наводят на мысль о том, что полученный хлорангидрид 5-(α-алкоксиэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты (или исходная кислота) под действием выделившегося хлористого водорода частично расщепляется в хлорангидрид 5-(α-хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты:



Такое расщепление алкоксиметильных групп под действием хлористого водорода нами наблюдено и на других примерах реакции даже в более мягких условиях [5]. К тому же в этом случае расщепление алкоксильного радикала облегчается еще и тем, что алкоксильная группа находится у вторичного углеродного атома.

Для предотвращения этой побочной реакции синтез указанных хлорангидридов был проведен в среде бензола в присутствии пиридина, взятого в количестве, необходимом для связывания выделившегося во время реакции хлористого водорода.

Для синтеза аминоэфиров в качестве аминоспиртового компонента были использованы диметил- и диэтиламиноэтанолы и γ-диметил- и γ-диэтиламино-α-метилпропанолы. В результате синтезировано 32 аминоэфира, которые представляют собой светло-желтые хорошо растворимые в органических растворителях жидкости. С целью проведения биологических исследований аминоэфиры переведены в растворимые в воде соли—хлоргидраты, йодметилаты, йодэтилаты. Большинство из них представляют собой белые гигроскопичные кристаллы.

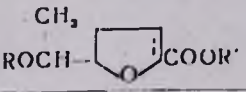
Экспериментальная часть

Алкиловые эфиры 5-(α-алкоксиэтил)-фуран-2-карбоновых кислот. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 150—200 *мл* соответствующего абсолютного спирта и постепенно небольшими кусочками вносят 7,13 *г* (0,31 *г*-ат.)

металлического натрия. Смесь нагревают на водяной бане до растворения натрия и при перемешивании в течение 30 минут приливают 0,3 моля соответствующего алкилового эфира 5-(α-хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты.

Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане еще 6—8 часов, отгоняют излишек спирта и по охлаждении приливают 100—150 *мл* воды. Экстрагируют маслянистый слой эфиром, после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. При синтезе эфиров с большими алкоксильными радикалами (бутил и выше) отгонку излишка спирта не производят. Выходы и некоторые физико-химические данные полученных эфиров приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в *мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD найдено	MRD вычислено	Анализ в %: C найдено	C вычислено	H найдено	H вычислено
CH_3	CH_3	54,3	91—95	2	1,1139	1,4835	47,23	45,57	58,47	58,68	6,68	6,56
C_2H_5	CH_3	58,0	98—102	2	1,1174	1,4700	49,39	50,19	60,39	60,59	7,17	7,12
C_3H_7	CH_3	59,5	123—127	3	1,0505	1,4700	56,35	54,80	62,58	62,26	7,78	7,60
изо-C_3H_7	CH_3	55,2	118—122	3	1,0615	1,4772	56,51	54,80	62,43	62,26	7,38	7,60
C_4H_9	CH_3	50,9	115—119	1	1,0192	1,4728	62,25	59,42	63,85	63,71	8,15	8,02
изо-C_4H_9	CH_3	56,7	114—118	1	1,0082	1,4680	62,38	59,42	63,39	63,71	8,27	8,02
C_5H_{11}	CH_3	49,5	150—154	3	1,0143	1,4690	65,97	64,04	64,91	64,97	8,54	8,38
изо-C_5H_{11}	CH_3	59,0	145—149	2	1,0152	1,4630	65,19	64,04	65,06	64,97	8,41	8,38
CH_3	C_2H_5	58,8	101—104	2	1,1291	1,4880	50,78	50,19	60,61	60,59	6,87	7,12
C_2H_5	C_2H_5	51,0	105—109	2	1,0824	1,4650	54,21	54,80	62,16	62,26	7,66	7,60
C_3H_7	C_2H_5	53,4	113—117	2	1,0568	1,4718	59,93	59,42	63,96	63,71	8,20	8,02
изо-C_3H_7	C_2H_5	54,4	100—104	1	1,0371	1,4702	60,89	59,42	63,86	63,71	8,00	8,02
C_4H_9	C_2H_5	58,4	120—125	1	1,0348	1,4720	65,02	64,04	65,20	64,97	8,25	8,38
изо-C_4H_9	C_2H_5	52,3	125—129	1	1,0161	1,4650	65,37	64,04	65,10	64,97	8,59	8,38
C_5H_{11}	C_2H_5	52,0	153—157	3	1,0011	1,4665	70,42	68,66	66,40	66,12	8,53	8,72
изо-C_5H_{11}	C_2H_5	55,1	152—156	3	0,9877	1,4650	71,18	68,66	66,15	66,12	8,67	8,72

Подкислением соляной кислотой из водного слоя можно получить некоторое количество (около 7—9 *г*) соответствующей 5-(α-алкоксиэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты.

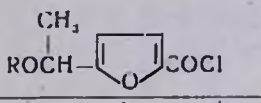
5 (α-Алкоксиэтил)-фуран-2-карбоновые кислоты. Смесь 0,5 моля алкилового эфира 5-(α-алкоксиэтил)- фуран-2-карбоновой кислоты и 1 моля едкого натра, растворенного в 150 *мл* воды, при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 6—8 часов. По охлаждении экстрагируют эфиром, водный слой кипятят с небольшим количеством животного угля, фильтруют и подкисляют соляной кислотой. Полученную маслообразную кислоту экстрагируют эфиром, сушат над

сернокислым натрием и отгоняют эфир. Для удаления остатков влаги 2—3 раза приливают 15—20 *мл* абсолютного бензола и отгоняют бензол под небольшим вакуумом водоструйного насоса.

Хлорангидриды 5-(α-алкоксиэтил)-фуран-2-карбоновых кислот. Смесь 0.3 моля соответствующей 5-(α-алкоксиэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты, 0,39 моля свежеперегнанного хлористого тионила, 75 *мл* абсолютного бензола и 0,39 моля сухого пиридина нагревают вначале на водяной бане в течение 6—8 часов, а затем еще 2 часа на колбонагревателе так, чтобы содержимое колбы энергично кипело. Затем реакционную смесь фильтруют. Бензол и излишек хлористого тионила отгоняют при уменьшенном давлении (водоструйный насос), а остаток перегоняют в вакууме.

Выходы и некоторые физико-химические данные полученных хлорангидридов приведены в таблице 2.

Таблица 2

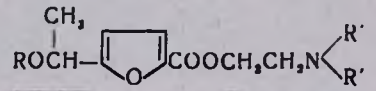


R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в *мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	Анализ в %: Cl найдено	Cl вычислено
CH_3	83,4	95—98	2	1,2147	1,5163	46,92	44,54	19,12	18,79
C_2H_5	79,8	104—106	2	1,1736	1,5060	51,29	49,16	17,83	17,49
C_3H_7	75,0	110—112	2	1,2101	1,5050	53,10	53,78	16,75	16,36
изо-C_3H_7	81,3	97—100	1	1,1757	1,5085	54,97	53,78	16,78	16,36
C_4H_9	82,0	96—97	0,5	1,1215	1,4990	60,39	58,39	15,64	15,36
изо-C_4H_9	83,5	104—106	1	1,1276	1,4975	59,15	58,39	15,71	15,36
C_5H_{11}	79,7	110—112	1	1,1222	1,5000	64,43	63,15	14,83	14,48
изо-C_5H_{11}	78,0	130—132	3	1,0971	1,4935	64,87	63,15	14,79	14,48

Диалкиламиноалкиловые эфиры 5-(α-алкоксиэтил)-фуран-2-карбоновых кислот. К раствору 0,05 моля хлорангидрида 5-(α-алкоксиэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты в 30 *мл* абсолютного эфира при охлаждении приливают 0,06 моля аминоспирта, растворенного в 20 *мл* абсолютного бензола. Смесь нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов. По охлаждении реакционную смесь подкисляют водой, отделяют бензольный слой. Водный слой обрабатывают насыщенным раствором поташа, приливают 1—2 *мл* концентрированного раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

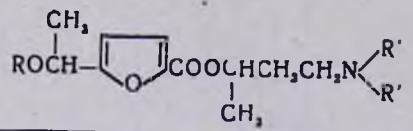
Данные, характеризующие некоторые физико-химические свойства полученных соединений, приведены в таблицах 3, 4.

Таблица 3



R	R′	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Анализ в %					
									C		H		N	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH_3	CH_3	87,8	135—137	2	1,0681	1,4830	64,47	63,36	60,02	59,73	7,82	7,93	5,91	5,80
C_2H_5	CH_3	89,2	150—152	3	1,0482	1,4800	69,22	67,98	60,96	61,16	8,27	8,29	5,31	5,48
C_3H_7	CH_3	84,5	145—147	2	—	—	—	—	62,26	62,44	8,65	8,61	5,16	5,20
изо-C_3H_7	CH_3	89,8	140—142	1	1,0475	1,4780	72,78	72,60	62,54	62,44	8,46	8,61	5,17	5,20
C_4H_9	CH_3	88,5	150—152	2	1,0189	1,4750	77,29	77,21	63,46	63,57	8,72	8,89	5,11	4,94
изо-C_4H_9	CH_3	85,2	146—148	1	1,0176	1,4740	78,18	77,21	63,48	63,57	8,90	8,89	4,83	4,94
C_5H_{11}	CH_3	86,4	155—157	2	1,0212	1,4750	81,98	81,83	64,00	64,61	8,84	9,15	4,85	4,70
изо-C_5H_{11}	CH_3	87,4	174—176	4	1,0185	1,4720	81,75	81,83	64,48	64,61	8,84	9,15	4,98	4,70
CH_3	C_2H_5	81,5	143—145	1	1,0410	1,4795	73,43	72,59	62,67	62,44	8,74	8,61	5,27	5,20
C_2H_5	C_2H_5	83,4	145 147	2	—	—	—	—	63,29	63,57	8,82	8,89	5,16	4,94
C_3H_7	C_2H_5	84,4	150—152	2	1,0169	1,4740	82,16	81,83	64,55	64,61	9,29	9,15	4,49	4,70
изо-C_3H_9	C_2H_5	82,5	149—150	2	1,0209	1,4730	81,69	81,83	64,58	64,61	9,31	9,15	4,98	4,70
C_4H_9	C_2H_5	81,1	156—158	2	1,0020	1,4747	87,45	86,45	65,75	65,57	9,17	9,38	4,38	4,49
изо-C_4H_9	C_2H_5	78,8	154—156	2	1,0023	1,4745	87,39	—	65,58	65,57	9,52	9,38	4,46	4,49
C_5H_{11}	C_2H_5	79,3	163—165	2	1,0082	1,4742	90,75	91,07	66,53	66,44	9,36	9,60	4,17	4,30
изо-C_5H_{11}	C_2H_5	75,6	162—164	2	0,9997	1,4730	91,32	91,07	66,62	66,44	9,43	9,60	4,21	4,30

Таблица 4



R	R′	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Анализ в %					
									C		H		N	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH_3	CH_3	78,3	138–140	1	1,0244	1,4765	74,22	72,53	62,36	62,44	8,39	8,61	5,27	5,20
C_2H_5	CH_3	77,4	152–154	2	1,0173	1,4750	78,42	77,22	63,61	63,57	8,86	8,89	5,03	4,94
C_3H_7	CH_3	75,4	150–152	2	1,0067	1,4732	82,90	81,84	64,74	64,61	9,16	9,15	5,01	4,70
изо-C_3H_7	CH_3	79,7	146–148	1	1,0143	1,4740	82,40	81,84	64,87	64,61	9,12	9,15	4,69	4,70
C_4H_9	CH_3	76,2	151–153	1	0,9953	1,4721	87,63	86,45	65,33	65,57	9,22	9,38	4,64	4,49
изо-C_4H_9	CH_3	75,5	150–152	1	0,9964	1,4715	87,44	86,45	65,44	65,57	9,30	9,38	4,20	4,49
C_5H_{11}	CH_3	75,8	160–162	1	0,9971	1,4720	91,39	91,07	66,48	66,44	9,54	9,60	4,09	4,30
изо-C_5H_{11}	CH_3	76,4	159–161	1	1,0046	1,4692	90,24	91,07	66,26	66,44	9,60	9,60	4,51	4,30
CH_3	C_2H_5	79,4	150 - 153	2	1,0107	1,4755	82,10	81,83	64,88	64,61	9,18	9,15	4,54	4,70
C_2H_5	C_2H_5	74,2	155 – 157	2	0,9984	1,4732	87,53	86,45	65,42	65,57	9,51	9,38	4,69	4,49
C_3H_7	C_2H_5	77,2	161–163	2	0,9851	1,4715	92,42	91,07	66,18	66,44	9,75	9,60	4,35	4,30
изо C_3H_7	C_2H_5	78,5	160–162	2	—	—	—	—	66,28	66,44	9,66	9,60	3,97	4,30
C_4H_9	C_2H_5	77,3	165–167	2	0,9942	1,4731	95,79	95,89	67,28	67,21	9,75	9,80	3,87	4,12
изо-C_4H_9	C_2H_5	76,5	64–166	2	0,9790	1,4700	96,74	95,89	67,18	67,21	9,58	9,80	4,28	4,12
C_5H_{11}	C_2H_5	73,4	173–175	2	0,9788	1,4697	100,70	100,31	68,08	68,14	9,71	10,01	3,93	3,97
изо-C_5H_{11}	C_2H_5	75,5	172–174	2	0,9893	1,4690	99,29	100,31	67,95	68,14	10,01	10,01	3,98	3,97

Выводы

1. С целью исследования фармакологических свойств на базе эфиров 5-(α-хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты синтезировано 32 аминофира 5-(α-алкоксиэтил)-фуран-2-карбоновых кислот.

2. В качестве промежуточных соединений получено 16 простых эфиров 5-(α-алкоксиэтил)-фуран-2-карбоновых кислот и 8 соответствующих хлорангидридов.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 13VI 1961

Ա. Լ. Մինջոյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ն. Խ. Խաչատրյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՖՈՒՐԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXVI: 5-(α-Ալկօքսիէթիլ)-ֆուրան-2-կարբոնաթթուների մի քանի ամինաէսթերների սինթեզ

Ամփոփում

Ֆուրանի ածանցյալների քլորալկիլման ուղղությամբ կատարված ուսումնասիրությունների շնորհիվ մշակվեց 5-(α-քլորէթիլ)-ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների (I) սինթեզի մեթոդ։ Այդ էսթերները կարող են ելանյութ հանդիսանալ մի շարք միացություններին, որոնց թվում 5-(α-ալկօքսիէթիլ) ֆուրան-2-կարբոնաթթուների էսթերների (II) սինթեզի համար։ Վերջիններս ըստ որոշ ֆարմակոլոգիական տվյալների հետաքրքրություն են ներկայացնում բիոլոգիական ստուգման տեսակետից։

Այդ միացությունների սինթեզը կատարված է տեսքատում բերված սխեմայի համաձայն։

5-(α-Ալկօքսիէթիլ)-ֆուրան-2-կարբոնաթթուների էսթերները ստացել ենք 5-(α-քլորէթիլ)-ֆուրան-2-կարբոնաթթուների էսթերների և համապատասխան ալկոհոլատների փոխազդեցության միջոցով։ Այդ ժամանակ հնարավոր են մի շարք կոմմնակի ռեակցիաներ (քլորաջրածնի անջատում քլորէթիլ խմբի հաշվին, սապոնացում, վերաէսթերացում), որի հետևանքով ռեակցիայի հիմնական պրոդուկտի ելքը սովորաբար պակաս է լինում։ Ալկոհոլատի քանակությունը մեծացումը օգնում է կոմմնակի ռեակցիաներ ընթանալուն։

5-(α-Ալկօքսիէթիլ)-ֆուրան-2-կարբոնաթթուների էսթերները սապոնացրել ենք նատրիումի հիդրօքսիդի ջրալին լուծույթի միջոցով՝ մինչև համապատասխան 5-(α-ալկօքսիէթիլ)-ֆուրան-2-կարբոնաթթուները։ Պարզվեց, որ այդ թթուներից սովորական ձևով քլորանհիդրիդներ ստանալիս (բենզոլի միջավայրում թիոնիլի քլորիդի հետ տաքացնելիս), ըստ երևույթին անջատված քլորաջրածնի ազդեցությամբ, մասամբ տեղի է ունենում նաև ալկօքսի խմբի ճեղքում և գոյանում են որոշակի քանակությամբ 5-(α-քլորէթիլ)-ֆուրան-2-կարբոնաթթվի քլորանհիդրիդներ։ Այդ կոմմնակի ռեակցիաները խուսափելու համար մենք քլորանհիդրիդները ստացել ենք բենզոլի միջավայրում, պիրիդինի ներկայությամբ։

5-(α-Ալկօքսի)-ֆուրան-2-կարբոնաթթուների քլորանհիդրիդների և մի

քանի ամինոպիրանների փոխազդեցության միջոցով ստացել ենք 5-(2-ալկօքսիէթիլ)-ֆուրան-2-կարբոնաթթուների 32 ամինաէսթերները, որոնց մի քանի ֆիզիկա-քիմիական հատկանիշները և էլեմենտար անալիզի տվյալներն ամփոփված են 3 և 4 աղյուսակներում։ Իրրև միջանկյալ նյութեր ստացել ենք նաև 5-(2-ալկօքսիէթիլ)-ֆուրան-2-կարբոնաթթուների 16 եթերներ (աղյուսակ 1) և 5-(2-ալկօքսիէթիլ)-ֆուրան-2-կարբոնաթթուների 8 քլորանհիդրիդներ (աղյուսակ 2)։

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян*, ДАН АрмССР **25**, 276 (1957).
2. *А. Л. Мнджоян*, ЖОХ **16**, 751 (1946); *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян*, ДАН АрмССР **17**, 169 (1953).
3. *В. М. Аванян*, Фармакология и токсикология (приложение к журналу за 1956 г.), **19**, 21 (1957); там же **22**, 20 (1959).
4. *В. М. Аванян*. Фармакология и токсикология **20**, 19 (1957).
5. *А. А. Ароян, С. Г. Титанян, М. Г. Геворкян*. Научные труды ЕГУ (серия хим.) **53**, 53 (1956); *А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Н. Х. Хачатрян*, Изв. АН АрмССР, ХН **11**, 193 (1958).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

М. П. Унанян и Г. Т. Татевосян

Производные индола

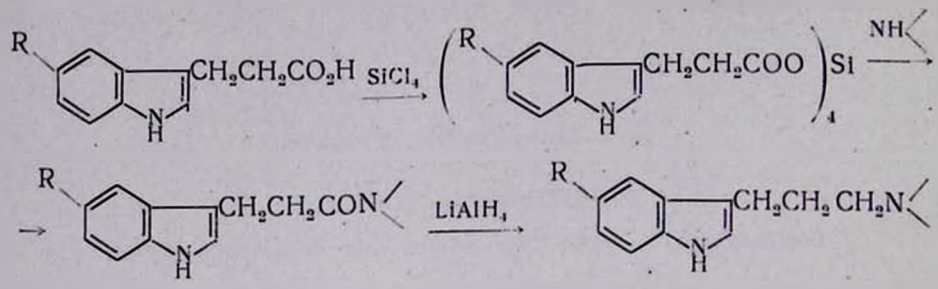
Сообщение VII. Синтез третичных γ-(индолил-3)-пропиламинов

В предыдущих сообщениях были описаны первичные [1] и третичные [2] индолилпропиламины, замещенные в индольном ядре, а также в боковой пропиламинной цепи. Эти соединения были получены для изучения их биологических свойств и сопоставления последних со свойствами триптамина и других природных аминов того же ряда.

В целях большего структурного приближения к биогенным аминам индольного ряда нами синтезированы описываемые в настоящем сообщении третичные γ-(индолил-3)-пропиламины (VII—XII), не имеющие заместителей ни в боковой цепи, ни в пиррольном кольце индольного ядра. В качестве вторично-аминных групп выбраны остатки диэтиламина и пиперидина, так как соответствующие третичные индолилэтиламины, по данным Ногради [3], проявляют резерпиноподобную активность. Получено также соединение, содержащее остаток морфолина, изучение которого позволит выявить изменение биологических свойств, обусловленное заменой одной метиленовой группы пиперидинового кольца атомом кислорода.

Поскольку некоторые наиболее важные в биологическом отношении аминопроизводные индола (буфотенин, серотонин, недавно открытый гормон мелатонин [4] и др.) имеют в положении 5 кислородсодержащую функцию, представлялось интересным синтезировать также аналоги тех же третичных аминов с метоксильной группой в указанном положении.

Исходными веществами в синтезе аминов (VII—XII) служили β-(индолил-3)-пропионовая кислота и ее 5-метоксипроизводное. По методу Юрьева и Беляковой [5], взаимодействием этих кислот с четыреххлористым кремнием и последующим аминолизом тетраацилоксисиланов вторичными аминами были получены замещенные амиды (I—VI). Производившиеся нами ранее [2] попытки использования этого метода в синтезе амидов β-(индолил-3)-пропионовых кислот, замещенных в положении 2 индольного ядра, а также в α-положении к карбоксильной группе, не имели успеха, что было объяснено влиянием заместителей, пространственно препятствующих взаимодействию кислоты с четыреххлористым кремнием или же взаимодействию образовавшегося кремнеангидрида с вторичным амином. Подтверждением этого объяснения является тот факт, что описываемые в настоящей статье амиды незамещенной β-(индолил-3)-пропионовой кислоты (I—III) были получены с выходами в 85—96%.



I	R=H;	$N\langle = N(C_2H_5)_2$	VII	R=H;	$N\langle = N(C_2H_5)_2$
II	„ „	„ $= NC_5H_{10}$	VIII	„ „	„ $= NC_5H_{10}$
III	„ „	„ $= NC_4H_8O$	IX	„ „	„ $= NC_4H_8O$
IV	$R=CH_3O$;	$N\langle = N(C_2H_5)_2$	X	$R=CH_3O$;	$N\langle = N(C_2H_5)_2$
V	„ „	„ $= NC_5H_{10}$	XI	„ „	„ $= NC_5H_{10}$
VI	„ „	„ $= NC_4H_8O$	XII	„ „	„ $= NC_4H_8O$

Надо, однако, отметить, что выходы амидов 5-метоксикислоты (IV—VI) были заметно ниже (73—76%), что, возможно, объясняется побочной реакцией деметилирования под действием хлористого водорода, выделяющегося при образовании тетраацилоксисиланов.

Амиды (I—VI) восстанавливались алюмогидридом лития в эфирном растворе. Амины (VII—XII), полученные с выходами в 88—96%, охарактеризованы в виде кристаллических пикратов. Кристаллическими оказались и хлоргидраты аминов (VII—IX), незамещенных в ароматическом ядре. Хлоргидраты же аминов (X—XII), метоксилированных в бензольном кольце индольного ядра, вследствие сильной гигроскопичности не могли быть выделены в кристаллическом состоянии.

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

Результаты фармакологического изучения аминов (VII—XII) будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Исходные β-(индолил-3)-пропионовая кислота и ее 5-метоксипроизводное были приготовлены по прописям Феофилактова [6] и Баррета с сотрудниками [7].

Двухзамещенные амиды β-(индолил-3)-пропионовой и β-(5-метоксииндолил-3)-пропионовой кислот (I—VI). Смесь 75 *мл* сухого бензола, 0,05 моля исходной кислоты и 3,5 *мл* четыреххлористого кремния при перемешивании нагревалась с обратным холодильником

в течение 2 часов при температуре бани 50—60°, а затем кипятилась еще 16—18 часов. Выделение хлористого водорода, вначале обильное, за это время почти прекращалось. Реакционная смесь охлаждалась до комнатной температуры, и при продолжающемся перемешивании и охлаждении водой к ней по каплям прибавлялся вторичный амин в количестве 0,1 моля; при получении диэтиламидов к смеси прибавлялось 15 *г* или 0,2 моля диэтиламина.

После прибавления амина перемешиваемая смесь нагревалась при 40–50 в течение одного часа, а затем кипятилась 12 часов, после чего обратный холодильник заменялся нисходящим и бензол полностью отгонялся. Оставшееся в колбе вещество обрабатывалось 5%-ным раствором едкого натра, отфильтровывалось, промывалось на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод и сушилось на воздухе. После перекристаллизации из метилового спирта амиды получались в виде бесцветных кристаллов. Выходы и свойства амидов (I—VI) приведены в таблице 1.

Таблица 1

R	N<	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ в %: найдено			вычислено		
				C	H	N	C	H	N
H	$N(C_2H_5)_2$	96,2	113	73,75	8,34	11,39	73,77	8,13	11,47
H	NC_5H_{10}	85,5	128	75,10	8,00	10,54	75,00	7,81	10,93
H	NC_4H_8O	89,9	157	69,46	7,09	11,15	69,76	6,97	10,85
CH_3O	$N(C_2H_5)_2$	76,4	97—99	71,08	7,82	9,49	71,32	7,69	9,78
CH_3O	NC_5H_{10}	73,4	105–6	69,76	8,09	9,96	70,07	8,03	10,21
CH_3O	NC_4H_8O	74,9	138	66,52	6,71	9,46	66,66	6,94	9,72

Амины (VII—XII). К раствору 2 *г* алюмогидрида лития в 80 *мл* эфира при перемешивании небольшими порциями прибавлялось 0,05 моля растертого в порошок амида. После прибавления амида смесь кипятилась в течение 24 часов, после чего охлаждалась, и к ней при продолжающемся перемешивании по каплям прибавлялась вода до полного разложения комплекса. Смесь отфильтровывалась, и осадок на фильтре несколько раз промывался эфиром. Эфирный фильтрат взбалтывался с 10%-ной соляной кислотой, водный раствор хлоргидрата амина подщелачивался 20%-ным раствором едкого натра до сильно щелочной реакции, и выделившийся амин извлекался эфиром. Эфирный раствор высушивался над едким кали, растворитель удалялся, и оставшееся масло перегонялось в вакууме. Амины VII, X, XI и XII представляли собой вязкие желтоватые жидкости. Кристаллические амины VIII и IX после удаления эфира перекристаллизовывались из метилового спирта.

Выходы и свойства аминов приведены в таблице 2.

Таблица 2

R	N<	Выход в %	Т. кип. в °С	Т. пл. в °С	Анализ в %: найдено C	найдено H	найдено N	вычислено C	вычислено H	вычислено N
H	$N(C_2H_5)_2$	91,7	174/2 *мм*		77,99	9,71	11,90	78,26	9,51	12,17
H	NC_5H_{10}	96,2		98	79,52	9,36	11,45	79,38	9,09	11,56
H	NC_4H_8O	92,5		81	73,55	8,33	11,19	73,77	8,20	11,47
CH_3O	$N(C_2H_5)_2$	90,2	197—8/2 *мм*		73,56	9,20	10,52	73,84	9,23	10,76
CH_3O	NC_5H_{10}	92,4	242—4/2 *мм*		74,81	8,76	10,14	75,00	8,82	10,29
CH_3O	NC_4H_8O	88,3	206—8/2 *мм*		70,23	8,02	10,09	70,07	8,30	10,20

В таблице 3 указаны температуры плавления пикратов и хлоргидратов.

Таблица 3

R	N<	Хлоргидрат: Т. пл. в °С	Хлоргидрат: % Cl найдено	Хлоргидрат: % Cl вычислено	Пикраты: Т. пл. в °С	Пикраты: % N найдено	Пикраты: % N вычислено
H	$N(C_2H_5)_2$	176	13,15	13,13	126,5	15,49	15,25
H	NC_5H_{10}	192	12,34	12,70	183,5	14,52	14,86
H	NC_4H_8O	181	13,09	12,65	178	14,62	14,79
CH_3O	$N(C_2H_5)_2$				110	18,94	18,61
CH_3O	NC_5H_{10}				150—1	13,66	13,97
CH_3O	NC_4H_8O				172—3	13,65	13,91

Выводы

1. Показано, что метод синтеза диалкиламидов кислот, предложенный Юрьевым и Беляковой, применим и к кислотам индольного ряда; с помощью этого метода синтезированы амиды β-(индолил-3)-пропионовой и β-(5-метоксииндолил-3)-пропионовой кислот.

2. Восстановлением амидов алюмогидридом лития получено 6 третичных γ-индолилпропиламинов, синтезированных с целью их фармакологического изучения.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 14 IV 1961

Ա. Լ. Մնջոյան և Գ. Տ. Թադևոսյան

ԻՆԴՈԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

Հաղորդում VII: Երրորդային γ-(ինդոլիլ-3)-պրոպիլամինների սինթեզ

Ամփոփում

Նախորդ հաղորդումներում նկարագրել ենք ինդոլի օղակում և կողքի պրոպիլամինային շղթայում տեղակալված ինդոլիլպրոպիլամիններ։ Ներկա հոդվածը նվիրված է կողքի շղթայում չտեղակալված ինդոլիլպրոպիլամիններին, որոնք իրենց կառուցվածքով էլ ավելի մոտ են ինդոլի շարքի բիոգեն ամիններին։

Որպես ելանյութեր օգտագործել ենք 3-(ինդոլիլ-3)-պրոպիոնաթթուն և նրա 5-մեթօքսի ածանցյալը։ Այդ թթուները համապատասխան տեղակալված ամիդների փոխանցելու համար օգտագործել ենք Յուրևի և Բելյակովայի մեթոդը, որը կայանում է երկրորդային ամինների հետ կարբոնաթթուների սիլիկո-անհիդրիդների փոխազդեցության մեջ։ Պարզվում է, որ այդ մեթոդը կիրառելի է նաև ինդոլի շարքի ացիդոֆոբ թթուների նկատմամբ։ Բարձր ելքերով ստացված տեղակալված ամիդները վերականգնել ենք համապատասխան երրորդային ամինների՝ լիթիումի ալյումահիդրիդի օգնությամբ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, Ж. Г. Акопян*, Изв. АН АрмССР, ХН **12**, 139 (1959).
2. *А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, Ж. Г. Акопян*, Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 69 (1960).
3. *T. Nogradi*, Monatsh. **88**, 768 (1957).
4. *A. B. Lerner, J. D. Case, Y. Takahashi, T. H. Lee, W. Mori*, J. Am. Chem. Soc **80**, 2587 (1958).
5. *Ю. К. Юрьев, З. В. Белякова*, ЖОХ **28**, 3 (1958).
6. *В. В. Феофилактов*, ЖОХ **17**, 993 (1947).
7. *H. S. B. Barret, W. H. Perkin, R. Robinson*, J. Chem. Soc. **1929**, 2942.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбекян, Л. В. Хажакян и Г. Т. Татевосян

Производные индола

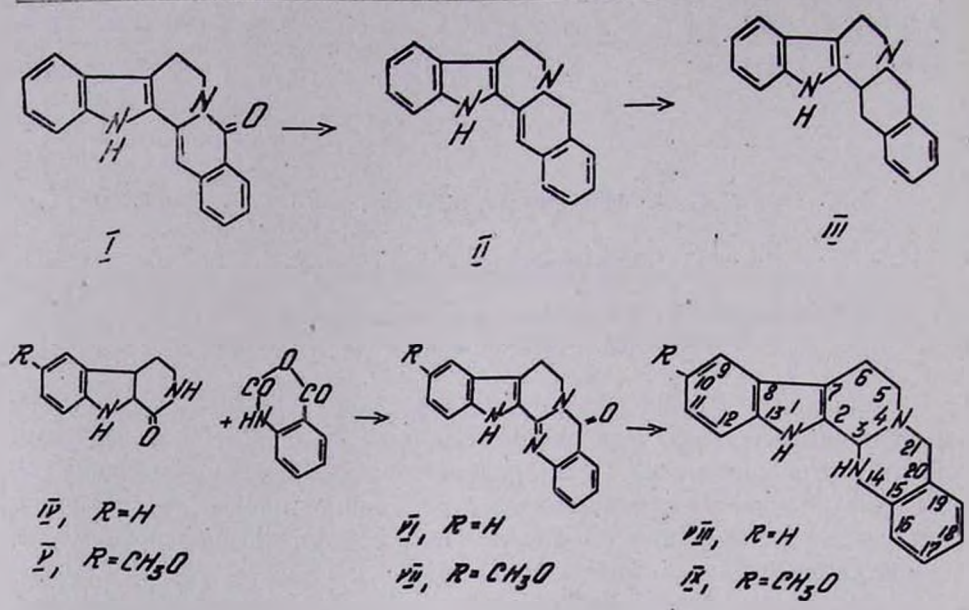
Сообщение VIII. О продуктах восстановления рутэкарпина и 10-метоксирутэкарпина алюмогидридом лития

Алкалоиды Evodia rutaecarpa—рутэкарпин и эводиамин, открытые и изученные Асахина и сотрудниками [1], пока не нашли фармакологического применения. В литературе имеется единичное указание [2] о фармакологических свойствах этих алкалоидов, согласно которому рутэкарпин и эводиамин повышают артериальное давление и не имеют симпатиколитических свойств йохимбина.

Отсутствие фармакологического интереса к этим алкалоидам, по-видимому, в значительной степени объясняется тем обстоятельством, что они являются весьма слабыми основаниями, не образующими с кислотами устойчивых солей. Поэтому с фармакологической точки зрения более перспективными могут оказаться продукты их восстановления, не содержащие карбонильной группы в кольце D. Вследствие удаления амидной группировки эти соединения по своей основности должны приближаться к алкалоидам группы йохимбина и даже несколько превосходить их, поскольку они содержат и третий атом азота $N_{(14)}$ (VI), основные свойства которого, однако, должны быть сильно снижены, так как он непосредственно связан с ароматическим кольцом E.

Асахина и сотрудники [3] сообщают о неудачных попытках восстановить двойную связь $C_{(3)} = N_{(14)}$ в рутэкарпине; других сведений о восстановлении этого алкалоида в литературе нет. Поскольку предполагалось восстановить рутэкарпин алюмогидридом лития, интересно отметить, что относительно восстановления с помощью того же реагента амида (I), являющегося $C_{(14)}$—аналогом рутэкарпина, в литературе имеются противоречивые данные. Йост сообщает [4], что ему не удалось восстановить этот амид ни каталитически, ни с помощью алюмогидрида лития, между тем как Свен [5] восстановлением того же амида алюмогидридом лития с хорошим выходом получил ненасыщенный амин (II); последний далее восстановлен в амин (III) каталитически в присутствии платинового катализатора.

Рутэкарпин (VI) синтезирован нами по методу Ота [6], конденсацией 3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболина (IV) с изатовым ангидридом. Тем же путем, сплавлением изатового ангидрида с 3-оксо-10-метокси-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболином (V), был получен 10-метоксирутэкарпин (VII).



Незадолго до окончания настоящей работы была опубликована статья Пахтера и сотрудников [7], исследовавших алкалоиды Hortia arborea Engl. В коре этого растения авторы обнаружили алкалоиды фурохинолиновой и индоло-пиридо-хиназолиновой групп. Из числа последних были выделены гортиамин, рутэкарпин (VI), а также 10-метоксирутэкарпин (VII), в литературе до того не описанный. Авторы назвали этот новый алкалоид гортиацином и синтезировали его конденсацией 3-оксо-10-метокси-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболина (V) с метиловым эфиром антраниловой кислоты в присутствии хлорокиси фосфора.

Продукты восстановления рутэкарпина и 10-метоксирутэкарпина алюмогидридом лития получены с выходами 76,3 и 71,5%. В инфракрасных спектрах этих соединений отсутствует полоса поглощения при 1648 $см^{-1}$, имеющаяся в спектрах исходных алкалоидов и указывающая на присутствие третично-амидной группы [8]. По элементарному составу продукты восстановления соответствовали формулам (VIII) и (IX), что, впрочем, не исключало возможности сохранения в них двойной связи $C_{(3)}=N_{(14)}$, так как процентное содержание водорода в соответствующих ненасыщенных соединениях мало отличается от его содержания в соединениях (VIII) и (IX).

Поскольку замена =CH-группы на =N—, или—CH_2—на —NH— в шестичленных гетероциклических соединениях, независимо от количества циклов в молекуле, оказывает лишь незначительное влияние на положение полос, вызывая только небольшое увеличение интенсивности поглощения [9], для выяснения вопроса о возможном наличии в продуктах восстановления двойной связи $C_{(3)}=N_{(14)}$ ультрафиоле-

товый спектр соединения (VIII) был сопоставлен со спектрами его $C_{(14)}$—аналогов (II) и (III). Спектр соединения (II), содержащего двойную связь $C_{(3)} = C_{(14)}$, имеет максимумы при 352 *mμ* ($\lg\varepsilon$ 4,46), 243 *mμ* ($\lg\varepsilon$ 4,36) и минимум при 267 *mμ* ($\lg\varepsilon$ 3,68) [5], между тем как спектр продукта его гидрогенизации (III) характеризуется максимумом при 278 *mμ* ($\lg\varepsilon$ 3,9) и минимумом при 252 *mμ* ($\lg\varepsilon$ 3,2) [10]. Приведенная на рисунке кривая поглощения соединения (VIII) по положению максимума [280 *mμ* ($\lg\varepsilon$ 4,0)] и минимума [260 *mμ* ($\lg$ 3,75)] близка к кривой поглощения соединения (III), что указывает на отсутствие двойной связи в положении $C_{(3)}$—$N_{(14)}$.

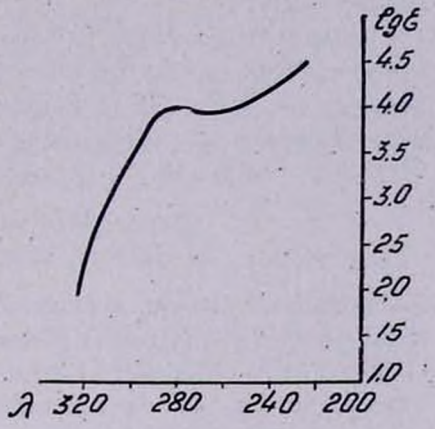


Рис.

Этот результат был подтвержден обнаружением по Церевитинову двух активных атомов водорода в соединениях (VIII) и (IX).

Эти основания охарактеризованы в виде устойчивых пикратов, дихлоргидратов и йодметилатов. По строению циклического скелета основание (VIII) аналогично йохимбану; поскольку в результате восстановления образуется центр асимметрии при $C_{(3)}$, его можно рассматривать как рацемическую смесь 15,16,17,18,19,20-гексадегидро-14-азайохимбана и -псевдойохимбана; по аналогии с йохимбаном соединение (VIII) может быть названо dl--рутэкарпаном*.

Соли оснований (VIII) и (IX) оказались очень мало растворимыми; фармакологические испытания производились с растворами йодметилатов в спирте и дихлоргидратов—в разбавленной соляной кислоте. По предварительным данным, в опытах на наркотизированных кошках все четыре соли в дозах 0,5—5 *мг/кг* обладают слабыми гипотензивными свойствами. Это действие наиболее отчетливо проявляется в случае йодметилата рутэкарпина (VIII), растворяющегося в спирте несколько лучше остальных солей; в дозе 2 *мг/кг* этот препарат снижает кровяное давление на 40%, причем действие его длится около 30 минут.

На гипотензивное действие ацетилхолина, а также на гипертензивный эффект коркония (дихолиновый эфир пробковой кислоты) соли полученных оснований существенного влияния не оказывают. Таким образом, они не оказывают влияния как на возбуждаемые ацетилхолином М-холинореактивные системы, так и на Н-холинореактивные системы вегетативных ганглиев, возбуждаемые корконием.

* При таком наименовании родоначальной циклической системы (VIII) рутэкарпин может быть назван 21-оксо-Δ^{3-14}-рутэкарпеном, а эводиамин—21-оксо-14-метилрутэкарпаном.

Эти результаты предварительных наблюдений нуждаются в дальнейшем подтверждении и уточнении.

Аналитические определения выполнены в аналитической лаборатории нашего института Тонаканян и Нарекацян.

Экспериментальная часть

Исходные 3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболин (IV) и его 10-метоксипроизводное (V) синтезированы по методу Абрамовича и Шапиро [11].

Рутэкарпин (VI). По прописи Ота [6], сплавлением 5,6 *г* (0,03 моля) трициклического амида (IV) с 6,5 *г* (0,04 моля) изатового ангидрида при 180—200° (30 минут) с последующей перекристаллизацией продукта из спирта получено 4,3 *г* (50% теоретического количества) рутэкарпина с т. пл. 258°.

	Найдено %:	C 74,89;	H 4,31;	N 14,91
$C_{18}H_{13}ON_3$.	Вычислено %:	C 75,12;	H 4,45;	N 14,56.

10-Метоксирутэкарпин (гортиацин) (VII). Хорошо растертая смесь 6,48 *г* (0,03 моля) 3-оксо-10-метокси-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболина (V) и 6,5 *г* (0,04 моля) изатового ангидрида нагревалась на металлической бане в течение 30 минут. После охлаждения затвердевший сплав перенесен в ступку, измельчен и для удаления избытка изатового ангидрида растерт с избытком аммиака. Вещество отфильтровано, промыто водой, затем 50%-ным спиртом и высушено на воздухе. После перекристаллизации из ацетона (кипячение с углем) получено 5,2 *г* (54,6% теоретического количества) светло-желтых игл с т. пл. 249—250°.

Пахтер и сотрудники [7], выделившие природный гортиацин и синтезировавшие его из амида (V) и метилового эфира антраниловой кислоты, указывают т. пл. 250—252°.

	Найдено %:	C 71,83;	H 4,77;	N 13,49
$C_{19}H_{15}O_2N_3$.	Вычислено %:	C 71,92;	H 4,73;	N 13,24.

Восстановление рутэкарпина (dl-рутэкарпан) (VIII). К раствору 2,3 *г* (0,06 моля) алюмогидрида лития в 400 *мл* эфира при перемешивании небольшими порциями прибавлено 2,8 *г* (0,01 моля) растертого в порошок рутэкарпина. Смесь кипятилась в течение 15 часов, после чего разложена 40 *мл* воды. Эфирный слой декантирован, и осадок несколько раз промыт эфиром. Флуоресцирующий эфирный раствор трижды обработан 2 н. соляной кислотой. Оранжевого цвета кислый раствор подщелочен аммиаком, выделившиеся желтые кристаллы отфильтрованы, промыты водой и высушены над едким кали и фосфорным ангидридом. Получено 2,1 *г* (76,3% теоретического количества) вещества. После перекристаллизации из спирта (кипячение с углем) бесцветные кристаллы плавились при 161—163°.

Найдено %: C 78,88; H 6,07; N 15,00; H акт. 0,814
$C_{15}H_{15}N \cdot 2NH$. Вычислено %: C 78.54; H 6,18; N 15.27; H акт. 0,725.

Дихлоргидрат желтого цвета, осажденный из эфирного раствора, плавится при 235 (с разложением).

Найдено %: Cl 20,67
$C_{15}H_{17}N_3 \cdot 2HCl$. Вычислено %: Cl 20,40.

Пикрат оранжевого цвета, осажденный из спиртового раствора, темнеет с 265 и полностью плавится с разложением при 310 .

Найдено %: N 16.37
$C_{15}H_{17}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Вычислено %: N 16,73.

Йодметилат светло-кремового цвета выпадает при комнатной температуре из хлороформного раствора основания и избытка йодистого метила; т. пл. 273—275 (с разложением).

Найдено %: J 30,11
$C_{15}H_{17}N_3 \cdot CH_3J$. Вычислено %: J 30,45.

*Восстановление гортиацина (10-метокси-*dl*-рутэкарпин) (IX)*
Описанным выше путем, восстановлением 1,8 *г* гортиацина раствором 2,5 *г* алюмогидрида лития в 400 *мл* эфира, получен 1,23 *г* (71,5% теоретического количества) метоксиамина (IX). После перекристаллизации из спирта (кипячение с углем) бесцветные кристаллы плавились при 189—191 .

Найдено %: C 74,68; H 6,36; N 14,00; H акт. 0,655
$C_{19}H_{17}ON \cdot 2NH$. Вычислено %: C 74,75; H 6,23; N 13,77; H акт. 0,616.

Дихлоргидрат светло-желтого цвета (из эфирного раствора), т. пл. 230 (с разложением).

Найдено %: Cl 18,77
$C_{19}H_{19}ON_3 \cdot 2HCl$. Вычислено %: Cl 18.88.

Пикрат оранжевого цвета (из спиртового раствора) плавится с разложением при 177 .

Найдено %: N 15,91
$C_{19}H_{19}ON_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Вычислено %: N 15,73.

Йодметилат светло-кремового цвета (из хлороформа), т. пл. 270 .

Найдено %: J 28,70
$C_{19}H_{19}ON_3 \cdot CH_3J$. Вычислено %: J 28,47.

Выводы

Исследованы продукты восстановления рутэкарпина и гортиацина алюмогидридом лития; найдено, что в указанных условиях восстановлению подвергается не только амидная карбонильная группа в кольце D, но и двойная связь в положении $C_{(3)}=N_{(14)}$.

В опытах на наркотизированных кошках дихлоргидраты и йодметилаты продуктов восстановления оказывают слабое гипотензивное действие.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 24 V 1961

Ա. Գ. Թերզյան, Ռ. Ռ. Սաֆրազբեկյան, Լ. Վ. Խաժակյան և Գ. Տ. Թադևոսյան

ԻՆԴՈԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

Հաղորդում VIII: Ռուտկարպինի և 10-մեթօքսիռուտկարպինի վերականգնումը լիթիումի ալյումինհիդրիդով

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Այն հանգամանքը, որ ռուտէկարպինը և էվոդիամինը մինչ այժմ ֆարմակոլոգիական կիրառություն չեն գտել, ըստ երևույթին հիմնականում բացատրվում է նրանով, որ այդ ալկալոիդները շատ թույլ հիմքեր են և թթուների հետ չեն դոլացնում կայուն աղեր։ Հետևապես ֆարմակոլոգիական տեսակետից ավելի հետաքրքիր պետք է լինեն նրանց վերականգնման պրոդուկտները, որոնք իրենց հիմնայնությամբ պետք է մոտ լինեն լոխմբինի խմբի ալկալոիդներին։ Այդ հարցի պարզաբանմանն էլ նվիրված է ներկա աշխատանքը։

Ռուտեկարպինը և նրա 10-մեթօքսի-ածանցյալը (VI, VII) ստացվել են իզատոանհիդրիդի հետ համապատասխան օքսո-կարբոլինների (IV և V) կոնդենսումով։ Այդ ալկալոիդների վերականգնման պրոդուկտներն իրենց բաղադրությամբ համապատասխանում են VIII և IX բանաձևերին։ Ստացված հիմքերի կլանման սպեկտրների ուսումնասիրությունը, ինչպես նաև նրանցից յուրաքանչյուրի մոլեկուլում երկու ակտիվ ջրածնային ատոմների հայտնաբերումը, ցույց են տալիս, որ լիթիումի ալյումինհիդրիդի ազդեցության տակ վերականգնվում է ոչ միայն D օղակում գտնվող կարբոնիլային խումբը, այլև $C_{(3)}=N_{(14)}$ կրկնակի կապը։

Նարկոզի ենթարկված կատուների վրա կատարված փորձերում վերականգնման պրոդուկտների դիքլորհիդրատները և յոդմեթիլատները ցուցաբերում են թույլ հիպոթենզիվ ազդեցություն։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Y. Asahina, K. Kashiwaki*, J. Pharm. Soc. Japan **405**, 1293 (1915) [C. A. **10**, 607, (1916)]; *Y. Asahina*, Acta Phytochimica **1**, 67 (1923) [C. A. **17**, 2431 (1923)]; J. Pharm. Soc. Japan **503**, 1 (1924) [C. A. **18**, 1667 (1924)].
2. *Raymond-Hamet*, C. r. **220**, 792 (1945).
3. *Y. Asahina, A. Fujita*, J. Pharm. Soc. Japan **476**, 863 (1921) [C. A. **16**, 1584 (1922)]; *Y. Asahina, T. Ota*, J. Pharm. Soc. Japan **530**, 293 (1926) [C. A. **21**, 2134 (1927)].
4. *J. Jost*, Helv. Chim. Acta **32**, 1297 (1949).
5. *G. A. Swan*, J. Chem. Soc. **1949**, 1720.
6. *T. Ota*, J. Pharm. Soc. Formosa **51** [C. A. **34**, 5846 (1940)].

7. *I. J. Pachter, R. F. Raffauf, G. E. Ullyot, O. Ribeiro*, J. Am. Chem. Soc. **82**. 5187 (1960).
8. *O. E. Edwards, T. Singh*, Can. J. Chem. **32**. 683 (1954).
9. *А. Гилле.м, Е. Штерн*, Электронные спектры поглощения органических соединений. ИЛ, Москва, 1957, 190.
10. *G. R. Clemo, G. A. Swan*, J. Chem. Soc. **1948**. 617.
11. *R. A Abramovitch, D. Shapiro*, J. Chem. Soc. **1956**. 4589.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XIV, № 4, 1961 Химические науки

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

Новый поглотитель галогенов при совместном микроопределении углерода, водорода и галогена

Как известно, при совместном микроопределении углерода, водорода и галогена в органических соединениях сожжением их в токе кислорода в качестве поглотителя для галогена обычно применяют металлическое серебро, которое нагревают в пределах 410—600°. При такой температуре образовавшееся галоидное серебро плавится. Это вызывает коррозию кварцевой аппаратуры, которая через некоторое время перестает сохранять постоянство веса, что приводит к неправильным результатам определения.

Инграм [1] предложил для поглощения галогенов перекись марганца при комнатной температуре. Однако этот поглотитель неприменим при анализе бром- и хлорорганических соединений, содержащих также азот.

Забродина и Егорова [2] при совместном микроопределении углерода, водорода и галогена применяли металлическую медь, которая при температуре 10—15° количественно поглощает хлор и бром. Недостатки этого метода заключаются в том, что металлическая медь не поглощает йода и, кроме того, необходимо еще охлаждать медь током водопроводной воды.

При совместном микроопределении углерода, водорода и галогена в качестве поглотителя галогенов мы применили металлическую сурьму, которая при комнатной температуре количественно поглощает хлор, бром и йод. Привес аппарата с сурьмой дает вес галогена или суммы галогенов, содержащихся в анализируемом веществе.

Органическое вещество подвергается термическому разложению в пустой кварцевой трубке для сожжения в токе кислорода, в которой помещен платиновый контакт. Продукты сожжения улавливают в поглотительных аппаратах, присоединенных к трубке сожжения в следующей последовательности: непосредственно к трубке для сожжения присоединяют аппарат Прегля для поглощения воды, затем аппарат для поглощения галогена (аппарат наполняют мелкозернистой сурьмой), наконец аппарат для поглощения двуокиси углерода.

Навеску (4—6 *мг*) сжигают в течение 20—25 минут при скорости тока кислорода 20—25 *мл/мин* поглотительные аппараты взвешивают: аппарат для поглощения воды—через 13 минут, аппарат для поглощения двуокиси углерода—через 16 минут и аппарат для поглощения галогена—через 19 минут. Одно наполнение аппарата для поглощения гало-

гена служит для 20—25 определений, после чего содержимое аппарата можно восстановить и снова использовать.

Этим методом мы подвергли анализу 11 веществ, содержащих хлор, бром и йод.

Точность определения углерода ±0,30%, водорода ± 0,20%, галогена ± 0,40%.

А. А. Абрамян, С. М. Аташян

Институт органической химии
АН АрмССР

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Ingram, Mikrochimica acta 71, 1953.
2. А. Забродина, Н. Ф. Егорова, Вестник моск. унив. 4, 66 (1960).

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Էջ

Ընկեր Ն. Ս. Խրուշչովը Բյուրականում 289

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Հ. Հ. Չալթիկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Մ. Ս. Զոքանյան, Է. Ռ. Սարուխանյան—*Ջրային լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատ-ամիններ ռեակցիաների կինետիկան։ Հաղորդում XII։ Արծաթի իոնի ներկայությամբ պերսուլֆատի հետ կոլամինի պիրիդինի ռեակցիաների կինետիկայի ուսումնասիրությունը* . . . 293

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան, Է. Ա. Սոյամյան, Ս. Ս. Ոսկանյան, Է. Բ. Հովհաննիսյան—*0 և 25° C-ում* Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O *սիստեմի լուծելիության ուսումնասիրությունը* 303

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան, Ս. Վ. Գևորգյան, Դ. Գ. Ասլանյան, Վ. Ց. Կարապետյան—25° C-ում Na_2SiO_3—$Ca(OH)_2$—H_2O *սիստեմի և կալցիումի մետասիլիկատի նստվածքի վրա կծու նատրիումի ազդեցության պայմանների ուսումնասիրությունը* 309

Կ. Մ. Կոստանյան, Ս. Հ. Քամալյան, Ն. Ա. Բեժանյան.—*Նատրիումի բորոսիլիկատապակիների խտությունը հալված վիճակում* 319

Օրգանական քիմիա

Ա. Ն. Հակոբյան, Վ. Ս. Ասլամազյան—*Հետազոտություններ դիվինիլացետիլենի և նրա հալոգենային ածանցյալների քիմիայի բնագավառում։ Հաղորդում VIII։ 1,2,3,4,5,6—Հեքսաքլորհեքսեն 3-ի ֆոտոքլորման և ստացվող միացությունների մասին* 329

Ս. Հ. Վարդանյան, Գ. Ա. Մուսախանյան, Լ. Վ. Օգանով—*Ացետիլենների քիմիա։ Հաղորդում III։ Ալկօքսիթթուների և նրանց էսթերների սինթեզ* 337

Գ. Մ. Պողոսյան, Ս. Գ. Մացոյան—*Պոլիկոնդենսացիայի մեթոդով պոլիուրեթանների սինթեզ փազերի բաժանման սահմանում* 343

Վ. Վ. Դովլաթյան—*Հետազոտություններ հերբիցիդների սինթեզի բնագավառում։ Հաղորդում VI։ N,N'-բիսարօքսիացետիլհիդրազիններ* 347

Վ. Վ. Դովլաթյան, Թ. Օ. Չաքրյան—*Քլորմեթօքսիմեթիլման ռեակցիան և ստացված միացությունների փոխարկումները։ Հաղորդում III։ α-Ալկիլ-α-քլորմեթօքսիմեթիլացետաքացախաթթուների էթիլային էսթերների փոխարկումները* 353

Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Դ. Ա. Խորենյան—*Հետազոտություններ ամինների և նրանց ածանցյալների բնագավառում։ Հաղորդում XII։ Մի քանի N-ֆուրֆուրիլ-և տետրահիդրոֆուրֆուրիլամիդներ՝ որպես հնարավոր հակացընցումային (հակաջղաձգային) միջոցներ* 363

Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ա. Դոխիկյան—*Հետազոտություններ ամինների և նրանց ածանցյալների բնագավառում։ Հաղորդում XIII։ Մի քանի 5-և 4,5-փոխարկված ֆուրֆուրիլ-և տետրահիդրոֆուրֆուրիլդիալկիլամիններ որպես հնարավոր խոլինոմիմետիկներ* 369

Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ն. Խ. Խաչատրյան—*Հետազոտություններ ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում։ Հաղորդում XXVI։ 5-(α-Ալկօքսի-էթիլ)-ֆուրան-2-կարբոնաթթուների մի քանի ամինաէսթերների սինթեզ* 377

Մ. Գ. Ունանյան. Գ. Տ. Թադևոսյան—*Ինդոլի ածանցյալներ: Հաղորդում VII: Երրորդային γ-(ինդոլիլ-3)-պրոպիլամինների սինթեզ* 387
Ա. Գ. Թերզյան, Ռ. Ռ. Սաֆրազբեկյան, Լ. Վ. Խաժակյան, Գ. Տ. Թադևոսյան—*Ինդոլի ածանցյալներ: Հաղորդում VIII: Ռուտեկարպինի և 10-մեթօքսիռուտեկարպինի վերականգնումը լիթիումի ալյումահիդրիդով* 393
Նամակ խմբագրության 401

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Товарищ Н. С. Хрущев в Бюракане 289

Общая и физическая химия

О. А. Чалтыкян, И. М. Бейлерян, М. С. Чобанян, Э. Р. Саруханян—Исследование кинетики реакций персульфат—амины в водных растворах. Сообщение XII. Изучение кинетики окисления коламина и пиридина персульфатом калия в присутствии ионов серебра 293

Неорганическая и аналитическая химия

М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Э. Б. Оганесян—Исследование растворимости в системе Na_2SiO_3—Na_2CO_3—H_2O при 0 и 25° С 303

М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. В. Геворкян, Д. Г. Асланян, В. Ц. Карапетян—Изучение системы Na_2SiO_3—$Ca(OH)_2$—H_2O при 25° С и условий адсорбции едкого натра на осадке метасиликата кальция 309

К. А. Костанян, С. А. Камалян, С. А. Бежанян—Плотность натриево-боросиликатных стекол в в распланленном состоянии 319

Органическая химия

А. П. Акопян, В. С. Асламазян—Исследования в области химии дивинилацетилена и его галоидопроизводных. Сообщение VII. О реакции и продуктах фотохлорирования 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3 329

С. А. Вартанян, Г. А. Мусаханян, Л. В. Оганова—Химия аллилхлоридов. Сообщение III. Синтез алкоксикислот и их эфиров 337

Г. М. Погосян, С. Г. Мацоян—Синтез полиуретанов методом поликонденсации на границе раздела фаз 343

В. В. Довлатян—Исследования в области синтеза гербицидов. Сообщение VI Бисароксиацетелгидразины 347

В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян—Реакция хлорметоксиметилирования и превращения полученных соединений. Сообщение II. Некоторые превращения этиловых эфиров α-алкил-α-хлорметоксиметилацетоуксусных кислот . . . 353

А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян—Исследования в области аминов и их производных. Сообщение XII. Некоторые N-фурфурил-и тетрагидрофурфуриламиды как возможные противосудорожные средства . . 363

А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян—Исследования в области аминов и их производных. Сообщение XIII. Некоторые 5- и 4, 5-замещенные фурфурил-и тетрагидрофурфурилдиалкиламины как возможные холиномиметики 369

А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Н. Х. Хачатрян—Исследования в области производных фурана. Сообщение XXVI. Синтез некоторых аминоэфиров 5-(α-алкоксиэтил)-фуран-2-карбоновых кислот 377

М. П. Унанян, Г. Т. Татевосян—Производные индола. Сообщение VII. Синтез третичных γ-(индолил-3)-пропиламинов 387
А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбекян, Л. В. Хажакян, Г. Т. Татевосян—Производные индола. Сообщение VIII. О продуктах восстановления рутэкарпина и 10-метоксирутэкарпина алюмогидридом лития 393
Письмо в редакцию 401