

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԿՄՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳՐԱ

Վ. Գ. Ազատյան (գիտ. քառասունամյակ), Ա. Հ. Ալյաւջյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Քաղեոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Քառայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մեջոյան (գլխ. խմբագիր), Հ. Հ. Զարիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամութեան, 24:

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24.

К. А. Костанян и К. С. Саакян

Электропроводность стекол системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$ в расплавленном состоянии

Система $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$ служит основой для многих промышленных стекол и представляет большой теоретический интерес, т. к. дает возможность выявить основные закономерности изменения свойств стекла в зависимости от соотношения стеклообразующего окисла— SiO_2 и окиси иона-модификатора— Na_2O .

Исследование электропроводности расплавленных стекол позволяет выявить не только характер их электропроводности, но и в некоторой степени структуру расплавленного стекла, степень закрепленности иона-модификатора с кремнекислородными комплексами.

Значительная часть имеющихся в литературе немногочисленных данных по исследованию электропроводности расплавленных стекол относится к стеклам системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$. Работами ряда авторов показано, что в щелочных стеклах в твердом и расплавленном состояниях проводником электричества являются ионы натрия, сравнительно прочно связанные с кремнекислородным основанием [1]. По данным Мюллера, нет разницы между механизмами прохождения щелочного иона в твердом и в расплавленном стекле [2]. Для количественной проверки существующих теорий электропроводности стекол в расплавленном состоянии необходимы точные данные как по своему абсолютному значению, так и по температурному ходу. Анализ имеющихся литературных данных по электропроводности стекол системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$ показывает большие расхождения между значениями электропроводностей расплавленных стекол этой системы, полученными разными авторами. Данные рисунка 1 показывают, что для расплавленных стекол почти одного и того же состава имеет место значительное расхождение между значениями удельных электропроводностей, объясняемое неправильным определением постоянной ячейки [3].

Из авторов (см. данные рис. 1) лишь немногие обратили внимание на точность определения постоянной сосуда. Так, Крогер и Вейсбергер [4] измерения проводили в ячейке, состоящей из коаксоальных сферических тиглей. Ввиду невысокого сопротивления такой ячейки, в особенности при измерении стекол с большим содержанием окиси натрия, эти авторы применили двойной мост Томсона, приспособленный для переменного тока включением реактивных сопротивлений в эталонные печи моста. При этом, как отмечают авторы, емкостное сопротивление ячейки бывает больше активного сопротивления. В из-

мерениях Евстропьева [3] изменение постоянной ячейки учитывалось с помощью растворов электролитов при сравнительно небольшом значении постоянной ячейки. Такой учет измерения постоянной (градуировка) не дает ее действительного изменения при наполнении ячейки расплавленным стеклом.

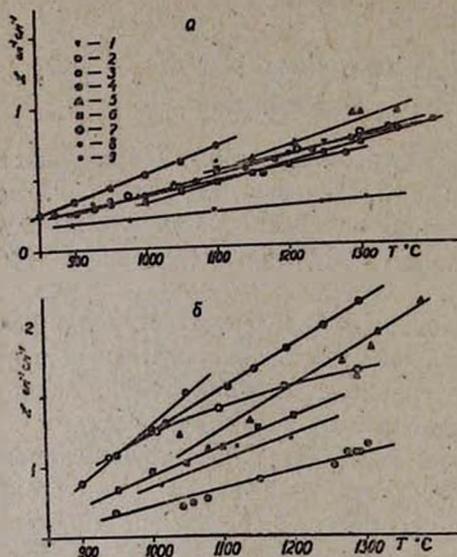


Рис. 1. Результаты измерения удельной электропроводности натрий-силикатных стекол по данным разных авторов: а) 1. Борель [6] (Na_2O —24%), 2. Бебкок [7] (Na_2O —26,5%), 3. Евстропьев [3] (Na_2O —27%), 4. Крогер и Вейсбергер [4] (Na_2O —25%), 5. Урнс [8] (Na_2O —25%), 6. Наши данные (Na_2O —26,5%), 7. Евстропьев [9] (Na_2O —27%), 8. Ботвинкин и Охотин [10] (Na_2O —26%), 9. Боричева [5] (Na_2O —27%). б) 2. Бебкок [7] (Na_2O —39,2%), Евстропьев [3] (Na_2O —37,5%), 4. Крогер и Вейсбергер [4] (Na_2O —40%), 5. Урнс [8] (Na_2O —35%), 6. Наши данные (Na_2O —40,26%), 7. Евстропьев [9] (Na_2O —37,5), 9. Боричева [5] (Na_2O —37,5%).

лизировались на содержание кремнезема ($\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3$), а окись натрия определялась по разности. В таблице 1 приведены аналитические составы сваренных стекол. В указанном содержании кремнезема сумма полуторных окислов не превышала 0,8% от содержания SiO_2 .

Измерения удельной электропроводности стекол проводились методом моста переменного тока в U-образных кварцевых ячейках с расширенными концами. Величина постоянной их около 40 см^{-1} . Для растворов электролитов при гладких платиновых электродах

более надежные данные получают при применении ячеек большого сопротивления. С этой точки зрения наиболее надежными следует признать данные Боричевой [5], выполнившей измерения в U-образных сосудах с большим сопротивлением. К сожалению, эти измерения проведены до 1200°C .

Данные разных авторов (рис. 1) отличаются также по своему температурному ходу. Между тем для выяснения механизма продвижения щелочного иона в расплавленном стекле температурный коэффициент электропроводности имеет большое значение, т. к. характеризует энергию активации процесса проводимости и степень диссоциации электропроводящего иона. Кроме того, наличие таких разнородных данных затрудняет определение влияния других окислов на электропроводность стекол в расплавленном состоянии.

Экспериментальная часть

Стекла варились из промытого и обработанного соляной кислотой люберецкого песка и химически чистой соды в кварцевых литровых тиглях в керосиновой печи до полного осветления. Все стекла ана-

такая ячейка обеспечивает необходимую точность до значений удельной электропроводности $0,2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (поверхность примененных электродов около $1,2 \text{ см}^2$). Однако при измерении удельной электропроводности расплавленных стекол указанная ячейка дает правильные результаты до $1,5\text{--}2,0 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Это обстоятельство нами было проверено измерением удельной электропроводности нескольких стекол

Таблица 1

№/№ стекла	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	59,74	67,20	69,51	73,50	79,20	83,00	84,84
Na_2O (по разн.)	40,26	32,80	30,49	26,50	20,80	17,00	15,16

зондовым методом с погружающимися электродами [11]. На рисунке 2 приведены результаты сравнения данных по удельному сопротивлению стекла № 3 (таб. 1), полученных мостовым и зондовым методами. Получение одних и тех же значений проводимости стекла двумя независимыми методами является свидетельством правильности проведенных измерений.

Измерения электропроводности производились в платиновой и силитовой печи как при режиме охлаждения, так и при нагревании. Вследствие кристаллизации стекло № 7 измерялось при температурах выше 1150° . В качестве моста переменного тока применялся реохордный мост Р-38. Измерения велись при частотах $1000\text{--}3000 \text{ Hz}$, получаемых генератором звуковой частоты ЗГ-10. Нуль-инструментом служил осциллограф ЭО-4. Методика измерения удельной электропроводности расплавленных стекол зондовым методом приведена в работе [11]. Следует отметить, что вследствие высокой проводимости некоторых из указанных стекол сопротивления зондовых ячеек давали значения порядка 1 ом . Частота тока при измерении зондовым методом была $500\text{--}1000 \text{ Hz}$. Значения удельных сопротивлений измеренных стекол приведены в таблице 2. Сравнение полученных данных с данными других исследователей приведено на рисунке 1.

Обсуждение результатов

Расплавленные стекла являются электролитами, где основным проводником электричества являются катионы металлов. Анионы, как более крупные комплексы, состоящие из различных комбинаций SiO_4^{4-} -тетраэдров (в зависимости от состава стекла), не участвуют в процессе переноса электричества. В щелочных стеклах электричество целиком переносится щелочными ионами.

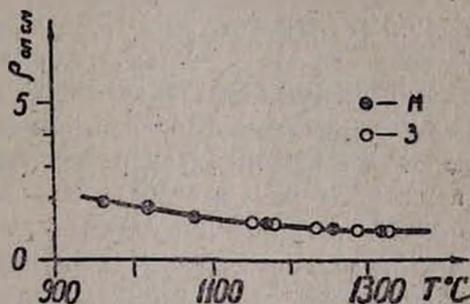


Рис. 2. Данные удельного сопротивления стекла № 3, полученные мостовым (м) и зондовым (з) методами.

Таблица 2

Удельные сопротивления стекол системы
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$ в ом. см

Т. в °С	№ стекол						
	1	2	3	4	5	6	7
900	1,35	1,55	2,50	—	—	10,50	—
950	1,20	1,40	2,10	—	—	8,60	—
1000	1,05	1,20	1,85	3,15	4,25	7,25	—
1050	1,00	1,10	1,60	2,55	3,55	6,40	—
1100	0,90	1,00	1,40	2,25	3,10	5,65	—
1150	0,80	0,95	1,30	2,00	2,75	5,00	—
1200	0,75	0,90	1,25	1,80	2,50	4,40	6,50
1250	—	0,80	1,15	1,60	2,10	3,90	5,40
1300	—	0,75	1,05	1,45	1,90	3,40	4,50
1350	—	0,65	1,00	1,30	1,85	3,10	3,85
1400	—	—	0,95	1,20	1,75	2,85	3,40

В твердом состоянии стекла движение щелочного иона происходит в среде неподвижного кремне-кислородного неправильного каркаса. Исходя из низкого значения электролитической диссоциации щелочного иона в стеклах и выражая константу диссоциации через степень диссоциации $k=a^2$, Мюллер вывел выражение для теоретической электропроводности [2], согласно которому произведение степени диссоциации a на абсолютную подвижность W_T

$$(W_T \cdot a)_T = \frac{\delta^2 \nu \cdot e}{9kT \cdot 100} \exp\left(\frac{\Psi_\phi}{2RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек. в} = W_{\text{от}} \exp\left(-\frac{\Psi_\phi}{2RT}\right) \quad (1)$$

где δ —расстояние между вакансиями, ν —частота колебаний иона, k —константа Больцмана, T —абсолютная температура. В первом приближении $\exp\left(-\frac{\Psi_\phi}{2RT}\right)$ выражает величину степени диссоциации, а предэкспоненциальный множитель есть фактор подвижности, и с точностью до порядка величины равен

$$W_{\text{от}} = \frac{\delta^2 \cdot \nu \cdot e}{9kT \cdot 100} 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{сек. в} \quad (2)$$

Из экспериментальных значений

$$(W a)_0 = \frac{x}{[M]F} = \exp\left(A - \ln[M]F - \frac{B}{T}\right) \quad (3)$$

или

$$(W a)_0 = 10^{P_0 - 4,98} \cdot \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (4)$$

где $[M]$ концентрация одноэлектровалентного катиона в моль/мл, F —число Фарадея, а $P_0 = 0,4343 A - \lg [M]$.

Логарифмирование (4) и (1) уравнений дает

$$\lg(Wa)_T = \lg(W)_{от} - \frac{\Psi_\phi}{4,6 RT} \quad (5)$$

и

$$\lg(Wa)_s = Pэ - 4,98 - \frac{B}{2,3T} \quad (6)$$

Из равенства $(Wa)_T = (Wa)_s$ вытекает, что $\Psi_\phi = 2RB$ и для стекол в твердом состоянии $Pэ = 4,98 - 1,25 = 3,7$ ($\lg(W)_{от} = -1,25$) с точностью ± 1 .

Экспериментальные значения $Pэ$ для многих силикатных, боросиликатных и боратных стекол в твердом состоянии дают хорошее совпадение с теоретически выведенным. По Мюллеру, значение $Pэ$ для стекла в жидком состоянии должно быть близким к 3.3. Для стекол в жидком состоянии значение Ψ_ϕ уменьшается с повышением концентрации иона и лежит в пределах 26—38 ккал/моль. Для расплавов, по данным Бокриса и сотрудников [12], значение Ψ_ϕ для расплавленных щелочных силикатов имеет величину от 16 до 26 ккал/моль. Высокое значение Ψ_ϕ для твердых и расплавленных стекол, а также неизменность величины $Pэ$, характеризующей фактор подвижности, говорят о низкой степени диссоциации щелочных ионов в стекле и, с другой стороны, о неизменности механизма подвижности щелочных ионов в твердом и расплавленном стекле.

Полученные в настоящей работе данные позволяют дать новую количественную характеристику выведенных Мюллером величин $Pэ$ и Ψ_ϕ для расплавленных натрий-силикатных стекол. В таблице 3 при-

Таблица 3
Значения $Pэ$ и Ψ_ϕ для натрий-силикатных стекол при 1400°

№/№ стекла	(M ₂ O) вес. %	г/см ³	(M)×100 моль/мл	A ₁₀	Pэ	Ψ _φ ккал/моль
1	40,26	2,175	2,82	1,085	2,02	5,68
2	32,80	2,177	2,30	1,07	2,10	5,87
3	30,49	2,178	2,14	1,12	2,16	7,07
4	26,50	2,179	1,86	1,26	2,28	8,88
5	20,80	2,180	1,46	0,935	2,24	7,84
6	17,00	2,181	1,20	0,84	2,29	8,65
7	15,16	2,182	1,07	1,53	2,63	13,69

ведены экспериментальные значения $Pэ$ и Ψ_ϕ для исследованных натрий-силикатных стекол при 1400°. Плотность этих стекол определялась на основании данных Шартсиса и сотрудников [13]. Приведенные в пятом столбце таблицы 3 значения A₁₀, определенные графическим способом, взяты из уравнения

$$\lg x = A_{10} - \frac{B}{T} \quad (7)$$

Из приведенных в таблице 3 данных видно, что для расплавленных натрий-силикатных стекол величина Ψ_f значительно отличается от таковой для твердых стекол и колеблется в пределах от 5 до 14 ккал/моль. Такое низкое значение Ψ_f свидетельствует о сравнительно высокой степени диссоциации ионов натрия в расплавленном стекле. С повышением содержания окиси натрия в стекле имеет место снижение Ψ_f , что свидетельствует о расслаблении взаимодействия ионов натрия с окружающими кремне-кислородными комплексами и приближении структуры стекла к структуре расплавленных солей (например для расплавленного NaCl $\Psi_f \approx 1,9$ ккал/моль).

Аналогичные результаты получаются и для расплавленных борных стекол. В таблице 4 приведены значения R_9 и Ψ_f для борных стекол

Таблица 4
Значения R_9 и Ψ_f для борных стекол при 900°

Стекла	Содержание (M ₂ O) вес. %	Уд. вес. г/см ³	(M) × 100 моль/мл	A ₁₀	R ₉	Ψ _f
калий-боратные	38,88	1,945	1,61	2,1	2,71	12,5
	24,98	1,916	1,02	2,1	2,91	15,4
	20,36	1,876	0,81	2,1	3,12	16,4
	10,47	1,710	0,38	2,1	3,34	18,2
	5,52	1,623	0,19	2,1	3,64	20,2
натрий-боратные	30,26	2,042	2,00	2,38	2,75	12,9
	22,43	1,994	1,44	2,35	2,86	14,7
	15,70	1,914	0,97	2,375	3,05	16,7
	10,91	1,82	0,64	2,35	3,21	18,0
литий-боратные	12,55	1,930	1,62	2,46	2,86	14,9
	7,07	1,816	0,86	2,2	3,02	15,95
	4,25	1,673	0,49	2,2	3,27	18,30
	3,05	1,620	0,33	2,0	3,35	18,10

при 900°, вычисленные на основе наших прежних данных [14].

Как видно из таблицы 4, значения Ψ_f для расплавленных щелочных боратов колеблются от 12,5 до 20,2 ккал/моль и во всех случаях с повышением концентрации щелочного иона Ψ_f снижается. Величина R_9 во всех случаях обратно пропорциональна концентрации щелочного иона, что имеет место также и для расплавленных натрий-силикатных стекол.

В ы в о д ы

1. Критический обзор данных по удельной электропроводности стекол системы Na₂SiO₃ - SiO₂ показывает наличие больших расхождений между значениями удельных электропроводностей одинакового состава, полученными разными авторами, что объясняется неправильным учетом изменения постоянной ячейки.

2. Измерены удельные электропроводности 7 стекол из системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$ в U-образных кварцевых ячейках, где не имеет место изменение постоянной ячейки, методом моста переменного тока, а также зондовым методом.

3. На основании полученных данных рассчитаны значения $P\alpha$ и Ψ_ϕ для исследованных стекол. Показано, что $P\alpha$ обратно пропорционален содержанию щелочного окисла в расплавленном стекле, а Ψ_ϕ с повышением концентрации щелочного иона снижается.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 17 VII 1961

Կ. Ս. Կոստանյան և Կ. Ս. Սահակյան

**ՀԱՎԱԾ ՎԻՃԱԿՈՒՄ $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ
ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՆՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ա մ փ ո փ ո լ մ

$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$ սիստեմի ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը չափել են բաղմամբով հետազոտողներ: Այդ տվյալների համեմատությունը, որը բերված է 1 նկարում, ցույց է տալիս, որ ըստ բաղադրության միևնույն ապակու էլեկտրահաղորդականության նշանակությունները, ըստ տարբեր հեղինակների, իրարից կարող են տարբերվել երկու և ավելի անգամ: Այդ տարբերությունը արդյունք է էլեկտրալիտիկ բջջի հաստատունի ոչ ճիշտ որոշման: Ներկա աշխատանքում $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$ 7 ապակիների էլեկտրահաղորդականությունները (աղյուսակ 1) չափված են կվարցե U-աձև անոթներում փոփոխական հոսանքի կամրջակի օգնությամբ և զոնդային եղանակով: Երկու եղանակներով ստացված տվյալները շատ լավ համակնում են (նկ. 2): Չափման արդյունքները բերված են 2 աղյուսակում:

Ստացված տվյալներով հաշված են $P\alpha = 0,4343 A - \lg[M]$ և $\Psi_\phi = 2 RB$ մեծությունները, որտեղ A և B-ն

$$\lg x = A - \frac{B}{T}$$

հավասարման գործակիցներն են, [M]-ը հիմնային իոնի ծավալային կոնցենտրացիան է մոլ/լ-երով, իսկ R-ը՝ գազային հաստատունը:

Ինչպես ցույց են տալիս այդ հաշվումները, հաշված ապակիների դեղքում Ψ_ϕ մեծությունը կազմում է 5,7-ից մինչև 14,9 կկալ/մոլ: Համեմատաբար փոքր է նաև բորային ապակիների Ψ_ϕ -ը: Ցույց է տված, որ $P\alpha$ մեծությունը հակադարձ համեմատական է ապակիներում հիմնային կոնցենտրացիային:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Остроумов, ЖОХ 19, 407 (1949); Г. А. Павлова, Труды Ленинград. технолог. ин-та им. Ленсовета 48, 56 (1958); В. И. Малкин, Усп. химии 27, 306 (1958).
2. Р. Л. Мюллер, ФТТ 2, 1333 (1960).

3. *К. С. Евстропьев*, Физ.-хим. свойства тройной системы окись натрия—окись кремнезема. АН СССР, Москва—Ленинград, 1949; *К. А. Костянян*, Канд. диссертация, Ленинград, 1952.
4. *C. Kroger, P. Welsberger*, Z. Phys. Chem., Neue Folge B—18, n. 1/2, 90 (1958).
5. *В. Н. Боричева*, Канд. диссертация, Ленинград, 1956.
6. *E. Borel*, J. Soc. Glass. Techn. 34, 160, 238 (1950).
7. *C. L. Babcock*, J. Am. Ceram. Soc. 17, 329 (1934).
8. *S. Urnes*, Glass. Ind. 5, 237 (1959).
9. *К. С. Евстропьев*, ЖФХ 6, 454 (1935).
10. *О. К. Ботвинкин, М. В. Охотин*, Новейшие работы по физ.-хим. стекла. Гизлегпром, Москва—Ленинград, 1936.
11. *К. А. Костянян, С. О. Налчаджян*, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 3 (1958).
12. *Bockris, Ritchener, Ignatowits, Tomlinson*, Trans. Farad. Soc. 48, 75 (1952).
13. *Shartsis, Spinner, Capps*, J. Am. Ceram. Soc. 35, 155 (1952).
14. *К. А. Костянян*, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 65 (1958).

М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, З. А. Акопян, Э. Г. Пидоян,
С. Г. Гамбарян, С. А. Бабаян

Изучение изменения нефелинового сиенита и составляющих его минералов при обработке их раствором едкого кали

Химическое обогащение при комплексной переработке нефелиновых сиенитов методом Манвеляна [1] ведется растворами NaOH и KOH . В зависимости от взятой щелочи соответственно получается натриевый или калиевый алюмосиликатный осадок, который будет иметь применение в глиноземной промышленности.

Ранее нами [2] изучалось поведение слагающих породу минералов при обработке их раствором NaOH . Задачей данного исследования являлось изучение характера изменений нефелино-сиенитовой породы и ее основных минералов при обработке раствором KOH . Для этой цели изучены нефелиновые сиениты Тежсарского месторождения Армянской ССР и минералы микроклин, альбит, олигоклаз, натролит, роговая обманка, полученные из Минералогического музея АН СССР им. Ферсмана.

Кристаллооптическая характеристика этих минералов с показателями преломления, соответствующими справочным данным [3], следующая:

Микроклин характеризуется решетчатым строением. $n_g=1,530$. $n_p=1,522$. В виде примеси в незначительном количестве присутствуют зерна рудного непрозрачного минерала.

Альбит—бесцветные кристаллы, большинство которых обладает простым или полисинтетическим двойникованием. $n_g=1,536$, $n_p=1,525$.

Олигоклаз характеризуется достаточной однородностью. $n_g=1,546$, $n_p=1,538$.

Натролит—бесцветные кристаллы. $n_g=1,489$, $n_p=1,475$. Встречается в виде призматических кристаллов с прямым угасанием.

Обыкновенная роговая обманка—призматические кристаллы с ясно выраженным плеохроизмом, который варьирует в светлых и темных тонах зеленой окраски.

Химический состав указанных минералов и породы приведен в таблице 1.

Применяемая аппаратура и методы исследования были описаны нами ранее [2]. Порода, а также каждый минерал в отдельности подвергались воздействию раствора KOH в автоклаве при 260°C в течение 15 минут. Затем автоклав за 20 минут охлаждался проточной водой до 80° , после чего пульпа извлекалась и фильтровалась. Ше-

лочность раствора бралась из расчета 420 г/л по КОН, отношение жидкой фазы к твердой бралось равным трем по весу.

В таблице 2 приведены данные химического анализа растворов, количества исходных материалов и получаемых твердых фаз.

Таблица 1

Минералы и породы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп	вл.
альбит	68,71	—	19,32	0,10	0,36	—	—	11,22	0,58	0,03	0,09
микроклин	64,25	—	19,16	2,14	0,71	0,18	0,01	2,29	10,18	0,56	
олигоклаз	64,36	сл.	22,32	0,98	2,84	0,25	сл.	7,37	0,97	0,32	0,24
натролит	47,26	сл.	27,69	0,31	0,40	сл.	сл.	13,58	1,69	9,14	0,02
роговая обманка	39,35	1,42	11,12	19,96	11,52	13,02	сл.	1,93	0,36	0,71	0,03
цефелиновый сиенит	54,70	0,43	20,83	4,79	3,48	0,80	0,05	3,70	8,86	1,63	0,46

Таблица 2

минералы и породы	Д о о п ы т а				П о с л е о п ы т а					
	количе- ство в г	объем щелочн в мл	щелочность раствора, г/л		колич. твердой фазы в г	химический анализ раствора, г/л				
			КОН	K ₂ CO ₃		КОН	K ₂ CO ₃	SiO ₂	R ₂ O ₃	
альбит	100	229	421,0	20,7	50,8	364,00	41,40	208,85	2,33	
микроклин	200	458	421,0	20,7	125,4	347,20	41,40	152,02	1,92	
олигоклаз	130	298	420,7	15,7	96,5	375,20	37,95	157,60	1,85	
натролит	200	458	420,7	15,7	166,5	398,70	17,94	63,32	0,70	
роговая обманка	200	458	420,7	15,7	189,5	394,80	31,05	6,54	5,01	
нефелиновый сиенит	200	458	418,0	19,0	158,8	378,56	19,32	103,12	1,20	

Минералогический состав получаемых твердых фаз определен под микроскопом МИН-4, причем количество отдельных фаз определялось визуально; данные наряду с химическими анализами твердых фаз приводятся в таблице 3.

Кристаллооптические исследования показали, что почти во всех опытах твердая фаза состоит из новообразований и незначительного количества непрореагировавшего исходного минерала. Для упрощения рентгенометрических исследований непрореагировавшая часть твердой фазы путем водной декантации отделялась в виде тяжелой фракции, а новообразование—в виде легкой фракции, которая и подвергалась рентгенометрическому исследованию.

В таблице 4 приводятся значения межплоскостных расстояний и интенсивностей почернения линий порошковых рентгенограмм легких фракций проведенных опытов. Как видно из данных таблиц 2 и 3, в результате щелочной обработки раствором КОН альбита, олигоклаза и натролита образуется осадок, состоящий из зерен неправильной формы величиной от 1 до 3 м в поперечнике (рис. 1).

Кристаллы обладают слабым двупреломлением. Показатель преломления $N_{cp} = 1,5277$.

Порошковые рентгенограммы легких фракций указанных опытов (1,3,4) показывают почти полное сходство с природным β -калिसилитом (табл. 4) и незначительное отличие от данных рентгенограмм, приведенных Баррером [4] для синтетического калисилита.

Твердая фаза, полученная в результате обработки микроклина в аналогичных условиях, состоит из кристалликов округлой формы величиной до 9μ (рис. 2). Двупреломление слабое. Показатель преломления $N_{cp} = 1,5331$.

Рентгеновские данные согласуются с приведенными для природного [5] и синтетического калиофилита [4], хотя наблюдаются некоторые различия в интенсивности линий и межплоскостных расстояний, с одной стороны, от синтетического калиофилита и, с другой — от природного (табл. 4).

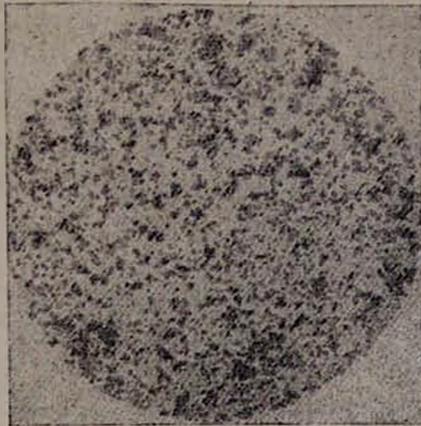


Рис. 1. Легкая фракция опыта № 1.
Увеличение в 300 раз.

Щелочная обработка нефелиновых сиенитов раствором КОН приводит к образованию одновременно β -калисилита и фазы, близкой к калиофилиту (см. табл. 4).

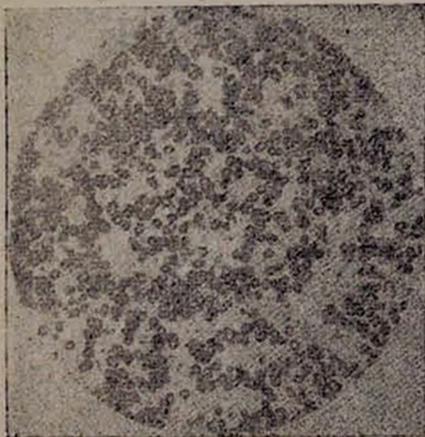


Рис. 2. Легкая фракция опыта № 2.
Увеличение в 300 раз.

Из данных химического анализа, рентгенометрических и кристаллооптических исследований видна закономерная связь образований β -калисилита и соединения, близкого к калиофилиту, от присутствия Na_2O в исходном минерале. Наличие Na_2O в количестве 2,3% (в микроклине) приводит к образованию соединения, близкого к калиофилиту. Увеличение количества Na_2O до

3,7% (в нефелиновых сиенитах) приводит к одновременному образованию β -калисилита и соединения, близкого к калиофилиту. Для подтверждения предположения образования указанных двух соединений увеличением содержания окиси натрия в исходном минерале нами был поставлен опыт, аналогичный опыту № 2 (см. табл. 2), в присутствии Na_2O в количестве 3,7% от исходного минерала. Такой

Таблица 3

Фазовый состав	Количество в %	Химический анализ твердых фаз в %										
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	F ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп	вл.
а. β-калсидит	97—98	38,10	—	33,75	0,20	0,65	—	—	0,61	26,38	0,42	0,04
б. непрореагировавший альбит	2—3											
а. фаза, близкая к каллиофилиту	93—95	40,36	—	28,96	2,79	0,91	—	—	0,36	26,74	0,47	—
б. непрореагировавший микроклин	5											
а. β калсидит	97—98	38,75	сл.	32,16	1,24	3,80	сл.	сл.	0,20	22,84	1,31	0,10
б. непрореагировавший олигоклаз	2—3											
а. β-калсидит	99—100	38,11	сл.	33,55	0,40	0,48	сл.	сл.	—	27,09	—	0,14
а. непрореагировавшая роговая обманка	98	38,77	1,27	11,55	19,95	11,35	13,65	сл.	1,02	1,44	1,51	0,14
б. магнетит	1											
в. сфен	1											
а. β-калсидит и фаза, близкая к каллиофилиту	90—93	38,70	0,53	25,16	5,59	4,34	1,16	0,06	1,19	21,70	0,99	0,23
б. непрореагировавшая часть породы	4—10											

Таблица 4

№	Калифилит (5)		Опыт № 2		Опыт № 6		Опыт № 4		Опыты № 1,3		β-Калисилит (5)	
	$\frac{d}{n}$	J	$\frac{d}{n}$	J								
1					4,35	2	4,34	7	4,35	5	4,35	6
2	4,24	4	4,23	3	4,23	1						
3	3,92	4	—	—	3,96	5	3,96	9	3,96	8	3,979	10
4	3,72	4			3,62	1						
5	3,46	4										
6	3,40	6	3,41	4ш	3,41	5	3,43	6	3,42	5	3,12	6
7	3,28	2	3,23	3								
8	3,09	10	3,09	10	3,10	10	3,11	10	3,11	10	3,11	10
9	3,03	2										
10	2,94	2	2,97	2	2,97	2						
11	2,86	4	2,87	1	2,87	2ш						
12					2,84	3	2,84	5	2,84	4		
13	2,79	4										
14	2,69	2	2,69	1								
15	2,59	8	2,60	7	2,60	6	2,574	10	2,572	9	2,590	10
16	2,50	4			2,575	7			2,47	4	2,47	6
17	2,45	2	2,44	1								
18	2,41	2			2,434	2	2,43	5	2,425	3	2,428	6
19	2,39	2			2,398	1	2,396	3	2,383	1		
20	2,34	2	2,34	1	2,35	1						
21	2,24	2	2,31	1	2,31	1						
22	2,21	4	2,22	3	2,215	4	2,215	7	2,215	5	2,218	4
23	2,18	2										
24	2,16	2			2,165	3	2,171	7	2,166	6	2,163	6
25	2,13	5	2,13	4	2,126	3						
26	2,06	2										
27	1,97	2			1,987	1	1,983	4	1,981	3	1,984	4
28			1,969	1	1,953	1	1,955	3	1,951	2	1,955	4
29	1,93	4	1,925	1	1,928	1			1,924	2	1,926	4
30	1,86	2			1,875	1	1,867	1				
31	1,802	4			1,831	1ш	1,830	2	1,829	2		
32	1,80	2	1,798	1			1,791	2	1,787	1		
33	1,76	4			1,763	1	1,768	3	1,768	2	1,770	4
34	1,67	2			1,672	1ш	1,687	1	1,722	1		
35	1,65	6	1,662	1	1,658	1	1,661	5	1,659	4	1,660	6
36					1,62	2	1,622	5	1,62	6	1,618	6
37					1,573	3	1,573	7	1,573	6	1,576	6
38					1,561	1	1,558	4	1,557	2	1,556	2
39					1,488	4	1,488	7	1,490	7	1,450	6
40					1,458	1	1,460	4	1,459	3	1,460	4
41							1,395	2	1,393	2		
42					1,369	2	1,373	3	1,373	3	1,375	4
43					1,335	1	1,335	3	1,335	3	1,335	4
44					1,289	2	1,290	5	1,290	5	1,294	4
45					1,263	3	1,265	7	1,264	6	1,264	6
46			1,227	1ш	1,228	2	1,23	5	1,229	5	1,231	6
47					1,213	1	1,212	5	1,212	5	1,212	6
48					1,192	3	1,291	6	1,193	6	1,194	6
49					1,140	1ш	1,14	3	1,140	3	1,141	4
50					1,111	1ш	1,11	3ш	1,111	2	1,111	2
51					1,083	1	1,083	3	1,084	3	1,085	4
52					1,057	1	1,059	2	1,058	3	1,055	4
53							1,043	1	1,043	1	1,045	4
54							1,041	3	1,040	3	1,036	4
55					1,010	2	1,01	5	1,01	5	1,011	6
56					0,999	1ш	0,999	2	0,999	2	1,000	6

процент Na_2O соответствует содержанию его в изученных нефелиновых сиенитах. При этом изучение твердой фазы показало тождественность ее с твердой фазой, полученной при обработке нефелиновых сиенитов раствором КОН. Увеличение количества Na_2O в исходном минерале (олигоклаз, альбит, натролит) приводит к образованию только β -калिसилита.

По-видимому, разновидности нефелиновых сиенитов, богатые натрием, при обработке раствором КОН могут привести к образованию β -калисилита, а разновидности, богатые калием (с малым содержанием Na_2O), — к соединению, близкому к калиофилиту.

Опыты, проведенные с роговой обманкой, показали незначительное изменение ее в принятых условиях обработки.

В ы в о д ы

1. Показано, что при автоклавной обработке основных породообразующих минералов нефелиновых сиенитов (кроме роговой обманки) раствором КОН при 260° , щелочности 420 г/л по КОН, Т:Ж = 1:3 образуется β -калисилит и соединение, близкое к калиофилиту, в зависимости от количества Na_2O в исходном минерале.

2. Обработка указанных выше разновидностей нефелиновых сиенитов в аналогичных условиях раствором КОН приводит к одновременному образованию β -калисилита и фазы, близкой к калиофилиту. Щелочной алюмосиликат (легкая фракция) получается полностью калиевый.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 5 XI 1961

Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Կ. Նաճարյան, Զ. Ա. Հակոբյան, Է. Գ. Փիլոյան,
Ս. Գ. Ղամբարյան, Ս. Ա. Բաբայան

ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ՍԻԵՆԻՏԻ ԵՎ ԱՅՆ ԿԱԶՄՈՂ ՀԱՆՔԱՏԵՍԱԿՆԵՐԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԼԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆ ՈՒՏԻՋ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՎ ՍՇԱԿԵԼԻՍ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նեֆելինային սիենիտների կոմպլեքսային մշակմամբ քիմիական հարստացումը կատարվում է NaOH -ի և KOH -ի լուծույթներով: Համապատասխանաբար ստացվում են կավահողային արդյունաբերության մեջ կիրառելի ռենցող նատրիումային հիդրոալյումասիլիկատային նստվածքներ:

Ներկա հողվածում նկարագրվում է նեֆելինային սիենիտի և այն կազմող հիմնական հանքատեսակների փոփոխության բնույթի ուսումնասիրությունը KOH -ի լուծույթով մշակելիս:

Որպես ելանույթ վերցրած միկրոկլին, ալբիտ օլիգոկլազ, նատրոլիտ և հոռնրլենդ հանքատեսակների բյուրեղաօպտիկական հատկանիշները համապատասխանում են տեղեկատուների տվյալներին:

Ապարի և այդ հանքատեսակների քիմիական կազմը բերված է հոդվածում:

Հոդվածում նկարագրված են ելանյութերը KOH-ի լուծույթով մշակելու պայմանները, բերված են մշակումից ստացված ալկալիա-սիլիկահողալին լուծույթի և պինդ ֆազի քիմիական անալիզների արդյունքները:

Ստացված պինդ ֆազը ուսումնասիրված է ինչպես քիմիական, նույնպես և ունեղենոմետրիկ և բյուրեղաօպտիկական եղանակներով:

Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ ալբիտ, օլիգոկլազ և նատրոսիա հանքատեսակները KOH-ի լուծույթով մշակելիս ստացվում է β -կալիսիլիտ, իսկ միկրոկլինի մշակումով ստացվում է կալիոֆիլիտին մոտ միացություն:

Ուսումնասիրված նեֆելինալին սիենիտի մշակմամբ միաժամանակ ստացվում են β -կալիսիլիտ և կալիոֆիլիտին մոտ միացություն:

Նույն պայմաններում մշակվող հոունբլենդը շատ աննշան փոփոխություն է կրում:

Հոդվածում նշվում է ստացված նյութերի կախվածությունը ելանյութում Na_2O -ի քանակական պարունակությունից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Авторское свидетельство № 72,427. 25. II. 1948.
2. М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, З. А. Акопян, С. А. Бабаян, М. С. Арешатян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 3 (1961).
3. А. Н. Винчель, Г. Винчель, Оптическая минералогия. ИЛ, Москва, 1959.
4. R. Barrer, L. Hinds, E. White, J. Chem. Soc. 1953, 1466.
5. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов. Москва, 1957.

М. Г. Манвелян, А. С. Саркисян и Г. М. Сагателян

Синтез метасиликата бария

Синтезу метасиликата бария посвящено лишь небольшое число работ. Эскола [1] изучил систему $BaO-SiO_2$ и установил в изучаемой системе образование четырех соединений: Ba_2SiO_4 , $BaSiO_3$, $Ba_2Si_2O_7$, $BaSi_2O_6$ и непрерывного ряда твердых растворов между $BaSi_2O_6$ и $Ba_2Si_2O_7$. Грубе и Труксес [2] получили моно-, ди-, три-, тетра- силикаты бария и пришли к выводу, что в реакциях взаимодействия между $BaCO_3$ и SiO_2 первичным продуктом является метасиликат бария. Яндер и Вюрер [3] повторили опыты Грубе и Труксеса и установили, что в смесях $BaO:SiO_2=2:1$ и $BaO:SiO_2=1:1$ первоначально образуется ортосиликат бария. Келер и Глушкова [4] изучили реакцию в твердой фазе между SiO_2 и BaO при непрерывном подъеме температуры. Ими проверено также, какие силикаты и при каких условиях могут образовываться из смесей $BaCO_3$ и SiO_2 при изотермическом нагревании. Авторами установлено, что в смесях, образованных из карбоната бария и кремнезема, независимо от соотношения исходных компонентов, при температуре $800^\circ C$ и выше образуется ортосиликат, а в интервале температур $700-800^\circ$ —метасиликат бария, однако количество его незначительно (не более $1-2\%$) из-за медленности взаимодействия между $BaCO_3$ и SiO_2 . При нагревании смеси $BaCO_3:SiO_2=1:1$, а также смесей, более богатых кремнеземом, образование метасиликата наблюдается лишь при температуре выше 1100° . Шварц и Рихтер [5] синтезировали $BaSi_2O_6$ и $BaSiO_3$ в водной среде.

Методика синтеза заключается в следующем: к 2% -ному раствору $BaCl_2$ (с 10% -ным избытком) прибавляется 1% -ный раствор Na_2SiO_3 . При этом образуется осалок дисиликата бария. Если предварительно, до осаждения, к раствору силиката добавить едкого натра до 15 молей на моль SiO_2 , то выпадает метасиликат бария. Недостатком указанного метода синтеза является употребление очень разбавленных растворов и маленький выход метасиликата бария.

В работе Функа [6] описывается получение гидросиликатов бария и продуктов их гидротермической обработки. При температуре 100° из 1,2 м растворов $BaCl_2$ и Na_2SiO_3 (в эквимолекулярных количествах) получается гидросиликат бария $BaO \cdot SiO_2 \cdot 1-1,3H_2O$ с отношением $BaO/SiO_2=1$.

При температурах ниже 100° , даже при высоких концентрациях реагирующих веществ, отношение $BaO/SiO_2=1$ не получается, а получают аморфные осадки с отношением $BaO/SiO_2 < 0,9$, которые в воде нестабильны, промыванием же водой отношение BaO/SiO_2 изменяется до 0,5. Автор не указывает выхода полученного гидросиликата бария.

$BaSiO_3$ растворяется в холодной воде, в горячей гидrolитически разлагается [7]. Чтобы уменьшить растворимость полученного $BaSiO_3$, нами разработан способ получения метасиликата бария в спирто-щелочно-водном растворе, что позволило вести реакцию при температуре 20° как с низкими, так и с высокими концентрациями реагирующих веществ, и получить кристаллический силикат бария с выходом 95% .

Цель данного исследования—получение люминофорного состава силиката бария.

Экспериментальная часть

Для получения люминофорных препаратов исходные вещества должны быть намного чище, чем реактивы с квалификацией „хч“, поэтому используемые нами вещества для синтеза метасиликата бария подверглись перекристаллизации.

В качестве исходных веществ были использованы метасиликат натрия, полученный в процессе щелочной переработки нефелиновых сиенитов способом Манвеляна, перекристаллизованный, со следующими данными спектрального анализа: Al—0,001—0,003; V—0,001; Fe—0,01—0,001; Ca—0,03; Mg—0,1—0,03; Cu—0,0001; Ni—0,001; Pb—0,001; Ti—0,01; барий хлористый, квалификации „хч“, со следующими данными спектрального анализа: Al—0,001—0,003; Fe—0,001; Ca—0,03; Si—<0,001; Mn—<0,001; Ti—0,001; гидроксид натрия квалификации „хч“; этиловый спирт перегнанный.

Опыты по получению метасиликата бария производились в трех-тубусной (0,75 л) колбе, снабженной двумя бюретками, термометром, с герметически присоединенной мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, наполненной натронной известью.

Синтез метасиликата бария. В реакционную колбу подается отфильтрованный 1 н. раствор NaOH. При непрерывном перемешивании из бюреток по каплям приливаются одновременно растворы Na_2SiO_3 и BaCl_2 в эквимольных количествах*. После приливания рассчитанного количества исходных растворов перемешивание продолжалось еще в течение 1 часа.

Проводились две серии опытов; в первом случае после часового перемешивания выделившийся осадок сразу отделялся фильтрованием, а во втором случае для выяснения кристаллической структуры и фильтруемости силиката бария осадок отфильтровывался после оставления в течение суток в закрытой колбе в маточном растворе.

Полученный осадок отфильтровывался через воронку Бюхнера в вакууме через бумажный плотный фильтр и подвергался химическому анализу весовым методом (в виде SiO_2 и BaSO_4). Эти опыты проводились при 20° и при температуре кипения спиртового раствора (76—78°).

Для первых опытов по синтезу BaSiO_3 были использованы 0,75 м растворы Na_2SiO_3 и BaCl_2 , реакция проводилась в 1,5 н. спиртовом растворе NaOH. Были получены удовлетворительные результаты; осадок получался с отношением $\text{BaO}/\text{SiO}_2=1$, выход BaSiO_3 составлял 95%. Соотношение $\text{BaO}/\text{SiO}_2=1$ не изменялось при длительном промывании 50%-ным раствором этилового спирта. Рентгеноструктурный анализ показал, что полученный осадок (BaSiO_3) кристаллический.

* С малым избытком BaCl_2 , учитывая, что в растворе Na_2SiO_3 всегда имеется небольшое количество Na_2CO_3 , который прежде всего взаимодействует с BaCl_2 с образованием BaCO_3 .

Был поставлен еще ряд опытов для установления минимального количества используемого NaOH, для чего брались спиртовые растворы 1,5, 1,0 и 0,5 н. по NaOH.

Опыты показали, что при всех указанных концентрациях NaOH отношение BaO/SiO₂ в полученном осадке остается равным 1,0; только в случае 0,5 н. раствора NaOH количества BaO и SiO₂ в фильтрате незначительно увеличивались, вместе с тем уменьшались адсорбированные количества NaOH и NaCl с осадком силиката бария (см. табл. 1). Исходя из этого, в дальнейшем опыты были поставлены с 1,0 н. спиртовым раствором щелочи. В фильтратах содержания SiO₂ по отношению к BaO несколько завышены. Это объясняется присутствием в растворе Na₂SiO₃ небольшого количества Na₂CO₃, который, реагируя с BaCl₂, образует BaCO₃ (см. табл. 1).

Были поставлены опыты с целью выяснения влияния увеличения концентрации реагирующих веществ, температуры и продолжительности выдержки осадка до фильтрования на качество выделенного осадка. Выявлено, что при одинаковой концентрации реагирующих веществ повышение температуры способствует выделению относительно более крупных кристаллов, которые фильтруются значительно легче (осадок не липкий и содержит меньше влаги); при одних и тех же условиях полученные осадки, если фильтруются в тот же день, содержат больше влаги, чем осадки, отфильтрованные на следующий день. Это объясняется тем, что свежееосажденные осадки при стоянии переходят в более плотную форму, кристаллическое строение которой становится более совершенным.

Во всех случаях отношение BaO/SiO₂ остается равным 1,0, а выход силиката бария один и тот же (см. табл. 2).

Концентрации реагирующих веществ в спиртовой среде были повышены до пределов растворимости BaCl₂ и Na₂SiO₃; при этом выявлена возможность получения хороших результатов выделения BaSiO₃, также при высоких концентрациях реагирующих веществ.

В результате выяснилось, что для получения силиката бария оптимальными концентрациями реагирующих веществ являются: 1 объем 2,20-молярного раствора Na₂SiO₃ и 1,5 объема 1,50-молярного раствора BaCl₂.

Проводились опыты по уменьшению количества расходуемого спирта; соотношение спирта к воде доведено до 1:2 в конце реакции. Результаты приведены в таблице 2. Из данных таблицы видно, что синтез BaSiO₃ можно вести в растворе с отношением этилового спирта к воде=1:2 и с концентрированными растворами реагирующих веществ (2,15 м Na₂SiO₃ и 1,5 м BaCl₂) с таким же выходом, как в случае отношения этилового спирта к воде=1:1.

Промывание осадка метасиликата бария. Все полученные осадки BaSiO₃ из вышеуказанных опытов промывались этиловым спиртом, разбавленным водой 1:1 (кроме опытов 1,9—14, из которых 14

Таблица 1

№ опытов	Исходные вещества							Данные анализа мокрого $BaSiO_3$, в %					Объем фильтрата в мл	Кол-во непрореагировавшего SiO_2 и BaO в фильтрате в г/л		Общее количество непрореагировавшего SiO_2 и BaO в фильтрате в %	
	спиртовой раствор $NaOH$		раствор $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$			раствор $BaCl_2 \cdot 2H_2O$		влаг. + пп	SiO_2	BaO	$\frac{BaO}{SiO_2}$	сумма		SiO_2	BaO		
	в	мл	г	мл	расч. на SiO_2 в г	г	мл										расч. на BaO в г
1	1,5	200	0,75	100	4,52	0,75	100	11,6	49,05	13,03	34,23	1,02	96,31	360	0,74	0,15	1,98
2	1,0	200	0,75	100	4,52	0,75	100	11,6	49,17	13,66	35,40	1,01	98,23	360	0,71	0,05	1,70
3	0,5	200	0,75	100	4,52	0,75	100	11,6	48,71	13,89	35,55	1,0	98,15	355	0,93	0,55	4,46

Таблица 2

№№ опыта	Кол-во 10 н. спирт. р-ра NaOH в мл	Отношение спирта к воде в конце реакции	Исходные вещества						Время фильтр. осадка	Т. опыта в °С	Данные анализа мокрого осадка BaSiO ₃ в %							Объем фильтрата в мл	Кол-во непрореагировавшего SiO ₂ и BaO в фильтрате в г/л		Общее количество непрореагировавшего BaO и SiO ₂ в фильтрате в %
			раствор Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O			раствор BaCl ₂ ·2H ₂ O					влага	лпи	SiO ₂	BaO	BaO/SiO ₂	CO ₂	сумма		SiO ₂	BaO	
			м	взято в мл	расч. на SiO ₂ в г	м	взято в мл	расч. на BaO в г													
1	200	1:1	1,25	100	7,51	1,22	112	20,88	в тот же день на след.	20	44,92	6,32	12,48	33,31	1,04	—	97,03	355	0,97	1,89	3,36
2	150	1:1	1,19	75	5,3	1,21	78,4	14,59	в тот же день на след.	20	25,00	7,47	17,41	47,85	1,08	0,61	97,73	276	0,35	0,49	1,16
3	200	1:1	1,24	100	7,46	1,20	112,5	20,88	в тот же день на след.	78	24,80	6,46	17,61	48,36	1,08	0,70	97,22	378	0,58	1,59	2,86
4	200	1:1	1,82	91,4	10	1,67	112	28,2	в тот же день на след.	20	45,5	—	11,09	32,31	1,1	0,45	—	316	0,49	1,1	1,31
5	200	1:1	1,82	91,4	10	1,67	111	28,1	в тот же день на след.	78	24,84	7,88	16,75	46,82	1,08	0,25	96,21	350	0,47	1,6	1,89
6	200	1:1	2,35	70	9,89	1,2	149	27,51	в тот же день	18	32,71	6,86	15,80	40,88	1,01	1,10	96,25	415	0,51	1,17	1,84
7	250	1:1	2,2	100	13,14	1,5	156	36,1	..	22	40,23	4,86	18,40	36,41	1,06	0,94	94,90	420	1,01	1,07	1,77
8	250	1:1	2,2	83	10,9	1,5	129	29,9	..	78	24,89	7,40	17,04	48,00	1,1	—	97,33	390	0,60	0,95	1,47
9*	100	1:2	1,24	100	7,46	1,2	112	20,69	..	78	26,57	6,92	16,92	47,64	1,1	0,30	98,02	280	0,3	0,23	0,53
10*	128	1:2	2,15	100	12,87	1,5	153	35,4	..	78	30,33	7,10	16,00	43,99	1,07	0,17	97,42	330	0,51	2,63	2,15
11*	100	1:2	1,20	100	7,24	1,18	108,7	19,67	..	76-80	28,51	7,49	16,10	45,22	1,08	—	97,32	270	0,76	0,36	1,12
12*	100	1:2	1,20	100	7,24	1,18	108,7	19,67	..	78	28,72	7,08	16,40	45,15	1,07	—	97,35	275	0,68	0,38	1,09
13*	100	1:2	1,20	100	7,24	1,17	111	19,84	..	20	36,01	5,95	14,69	39,46	1,05	—	96,13	264	0,55	1,36	1,86
14*	100	1:2	1,20	100	7,24	1,17	111	19,84	..	20	29,73	7,11	16,03	43,85	1,06	—	96,71	271	0,96	1,38	2,34

* Применен 2 н. спиртовой раствор NaOH

Таблица 3

№ опыта	Отнош. спирта к воде в промыв. жидкости	Число промывок	Данные анализа BaSiO_3 , промыв. и высушенного при 120°										Анализ про- мывных вод		
			влага	ппп	SiO_2		BaO		BaO/SiO_2	N_2O	CO_2	сумма	Общее кол-во промывн. вод в мл	SiO_2	BaO
					%	моль	%	моль						г/л	г/л
					%	%	%	%						%	%
1.	вода	6	0,31	8,59	25,33	0,422	65,36	0,426	1,01	0,08	1,35	99,59	725	0,3	1,88
2.	1:1	6	0,66	9,03	24,03	0,400	65,66	0,428	1,07	0,05	0,81	99,43	587	0,17	0,07
3.	1:1	7	0	9,36	24,03	0,400	66,51	0,433	1,08	0,05	0,40	99,95	846	0,04	0,30
4.	1:1	13	0	9,91	23,69	0,392	65,93	0,423	1,07	0,04	0,77	99,77	1530	0,21	1,04
5.	1:1	6	0	9,33	24,10	0,401	66,54	0,434	1,07	0,05	0,40	100,00	940	0,12	1,0
6.	1:1	6	1,04	8,92	24,00	0,400	65,38	0,426	1,07	0,18	1,00	99,52	695	0,07	след
7.	1:1	6	1,33	8,50	24,31	0,405	65,29	0,425	1,05	0,14	—	99,57	700	0,04	0,06
8.	1:1	6	0,19	8,56	24,29	0,405	66,51	0,434	1,07	0,09	—	99,64	722	0,05	0,06
9.	1:2	6	1,29	7,91	23,68	0,398	66,78	0,435	1,09	0,14	0,4	100,00	710	0,12	0,04
10.	1:2	6	0,05	9,20	23,83	0,397	66,60	0,434	1,09	—	0,5	99,68	705	0,10	0,09
11.	1:2	6	0	9,29	24,03	0,400	66,30	0,432	1,08	0,13	0,36	99,75	615	0,21	0,10
12.	1:2	6	0	9,28	24,18	0,403	66,21	0,431	1,07	0,13	0,40	99,80	560	0,12	0,10
13.	1:2	6	0	9,25	24,32	0,405	65,93	0,429	1,06	0,16	0,94	99,66	576	0,36	0,13
14.	1:2	6	0	9,11	24,15	0,402	66,46	0,433	1,07	0,08	1,37	99,80	584	0,26	0,07

Данные спектрального анализа метасплеката бария: Al—0,001—0,003; V— <0,001;
Fe—0,01—0,001; Ca—0,03—0,1; Mg—0,001; Cu—0,0001—0,0003; Ti—0,003.

промывался дистиллированной водой, остальные — раствором спирт-вода с отношением 1:2). $BaSiO_3$ промывался следующим образом: сырой осадок переносился в стакан, после прибавления 100 мл разбавленного спирта (1:1) тщательно перемешивался и отфильтровывался через бюchnerовскую воронку в вакууме через плотный бумажный фильтр. В воронке осадок промывался несколько раз разбавленным спиртом (1:1); процесс промывания повторялся несколько раз — до почти полного удаления $NaOH$ и $NaCl$.

Промытый и просушенный (при 120°) осадок подвергался химическому анализу (см. табл. 3). Кроме того, определялось количество химически связанной воды,

Таблица 4

Данные рентгеноструктурного анализа

Наши данные		Данные Функа			
$BaSiO_3 \cdot 1,3 H_2O$		Гидрат силиката бария I $1,02 BaO \cdot SiO_2 \cdot 1,3 H_2O$		Гидрат силиката бария II $0,96 BaO \cdot SiO_2 \cdot 1,07 H_2O$	
d/n	l	d(Å)	l	d(Å)	l
4,122	1	4,427	sss	4,102	s
4,007	1	4,102	sss	3,728	st
3,871	1	3,975	m	3,637	ss
3,720	10	3,759	ss	3,496	sss
3,615	10	3,281	st	3,317	m
3,314	4	2,913	st	3,144	m
3,169	3	2,739	ss	2,932	ss
3,021	1	2,629	sss	2,867	sss
2,975	1	2,367	s	2,614	st
2,859	1	2,175	st	2,474	sss
2,727	1	1,992	m	2,429	ss
2,608	8	1,826	m	2,373	sss
2,499	2	1,757	ss	2,314	sss
2,409	1	1,690	ss	2,258	ss
2,338	2	1,651	s	2,180	sss
2,225	3	1,624	ss	2,061	ss
2,125	5	1,586	sss	2,026	ss
2,076	3	1,549	ss	1,959	st
2,016	5	1,503	ss	1,826	st
1,984	3	1,465	ss	1,782	ss
1,919	4	1,427	sl	1,751	ss
1,816	5	1,376	s	1,699	sss
1,772	3	1,339	s	1,665	sss
1,754	2	1,240	s	1,635	sss
1,709	1	1,179	m	1,606	s
1,675	1	1,167	sss	1,571	sss
1,647	2	1,108	sss	1,537	sss
1,623	1	1,092	ss	1,324	sss
1,604	1	1,051	ss	1,289	s
1,572	1	0,919	st	1,263	m
1,502	1	0,840	m	1,240	st
1,432	1			1,121	m
1,419	1			1,099	m
1,366	2			1,081	sss
1,329	1			1,062	ss
1,286	2				
1,259	2				
1,236	3				
1,1656	1				
1,1181	1				

Таблица 5

№ № опытов	Колич-во спиртов. р-ра NaOH в мл	Отношение спирта к воде в конце реакции	Исходные вещества						Т. опыта в °С	Вес промытого и высушенного при 120° осадка в г	Данные анализа BaSiO ₃ промытого и высушенного при 120°, в %								Количество BaSiO ₃ в %		
			раствор Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O			раствор BaCl ₂ ·2H ₂ O					влага	ппп	SiO ₂	BaO	BaO/SiO ₂	Na ₂ O	CO ₂	сумма	выход сухого BaSiO ₃	в фильтрате	в промывных водах
			м	взято в мл	расчет на в 2	м	взято в мл	расчет на BaO													
1	2060	1:1	2,16	800	103,9	1,47	1280	287,5	78	422	0,20	8,59	24,26	66,41	1,07	0,04	0,56	99,50	97,75	1,35	0,32
2	2200	1:1	2,16	863	112,08	1,47	1380	309,14	78	452	0,20	8,78	24,24	66,14	1,06	0,04	0,53	99,40	96,98	1,88	1,13

которая при разных опытах синтеза составляла 1—1,3 моля. Таким образом, полученный нами силикат бария, по данным анализа, имел следующую формулу: $1-1,07 \text{ BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1-1,3 \text{ H}_2\text{O}$ или $\text{BaSiO}_3 \cdot 1-1,3 \text{ H}_2\text{O}$ и по своему химическому составу подобен синтезированному Функом гидрату силиката бария, но отличается от него своей структурой (см. табл. 4)

Для выявления точного выхода полученного BaSiO_3 и изучения его люминофорных свойств нами были проделаны опыты с большими количествами исходных веществ. Результаты опытов даны в таблице 5.

Полученный нами BaSiO_3 был испытан в качестве люминофора в Ленинградском институте прикладной химии. Лабораторные испытания показали, что он может быть использован в качестве основы при получении промышленного люминофора марки Л-33 ($\text{BaSi}_2\text{O}_7:\text{Pb}$) с излучением в ультрафиолетовой области спектра с $\lambda_{\text{max}}=350$ мкм, поскольку по люминесцентным свойствам (в люминофорном составе) не уступает эталонному образцу люминофора марки Л-33.

В ы в о д ы

1. При синтезе силиката бария присутствие NaOH в реакционной смеси способствует получению силиката бария с отношением $\text{BaO}/\text{SiO}_2=1$.

2. При получении BaSiO_3 в щелочно-спиртовом растворе выход продукта увеличивается до 95%. При этом количество спирта в конце реакции можно довести до отношения спирт—вода=1:2.

3. Оптимальная концентрация NaOH равна 1 н. (до прибавления растворов BaCl_2 и Na_2SiO_3), если в конце реакции отношение спирта к воде равно 1:1, и 2 н., если отношение спирта к воде равно 1:2.

4. В щелочно-спиртовом растворе полученный силикат бария имеет состав: $1-1,07 \text{ BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1-1,3 \text{ H}_2\text{O}$; по данным рентгеноструктурного анализа, имеет кристаллическое строение.

5. Выяснено, что осадок BaSiO_3 можно промыть без потерь разбавленным спиртоводным раствором (1:2). Осадок BaSiO_3 можно также промыть водой с незначительными потерями.

6. Полученный BaSiO_3 соответствует требованиям ГОСТ-а для применения его в составах люминофоров.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 29 VI 1961

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ս. Մարգարյան և Հ. Մ. Մազարեկյան

ԲԱՐԻՈՒՄԻ ՄԵԹԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա մ ֆ ո ֆ ու մ

Ներկա աշխատանքը նվիրված է որպես լյումինաֆոր օգտագործելու նպատակով բարիումի մեթասիլիկատի ստացման օպտիմալ պայմաններին ուսումնասիրմանը (սպիրտա-ջրա-հիմնալին միջավայրում):

Որպես ելանյութեր օգտագործել ենք վերարուրելացրած նատրիումի մեթասիլիկատը և բարիումի քլորիդը:

Սինթեզի փորձերը կատարվել են 1:1 սպիրտա-ջրա-հիմնային միջավայրում, որտեղ մինչև ռեակցիայի մեջ մտցվող լուծույթների ավելացումը եղել է NaOH-ի 1,0 ն. սպիրտային լուծույթ և 1:2 սպիրտա-ջրա-հիմնային միջավայրում, որտեղ մինչև լուծույթների ավելացնելը եղել է NaOH-ի ն. սպիրտային լուծույթ:

Ռեակցիայի մեջ մտնող նյութերի լուծույթների կոնցենտրացիաները բարձրացվել են մինչև նրանց սահմանային լուծելիությունը — 2,20 մոլ. նատրիումի մեթասիլիկատի լուծույթ և 1,5 մոլ. բարիումի քլորիդի լուծույթ:

Սպիրտա-ջրա-հիմնային միջավայրում բարիումի մեթասիլիկատի սինթեզի փորձերը հնարավորություն են տալիս, ինչպես ցածր ջերմաստիճանում (20°), նույնպես և բարձր ջերմաստիճանում (78°), ելանյութերի և՛ ցածր, և՛ բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում ստանալ բարիումի բյուրեղական մեթասիլիկատ 95% ելքով: Ջրային միջավայրում այդ հնարավոր չէ:

Ստացված բարիումի մեթասիլիկատն ունի հետևյալ բաղադրությունը՝ 1—1,07 BaO·SiO₂, 1—1,3 H₂O և համապատասխանում է ГОСТ-ի պահանջներին՝ այն լյուսինսֆոր բաղադրություններում կիրառելու համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Eskola, Am. J. Sci. (5), 4, 345 (1922).
2. G. Grube, R. Trucksess, Z. anorg. Chem. 203, 78 (1931).
3. W. Jander, J. Wührer, Z. anorg. Chem. 228, 225 (1936).
4. Э. Келер, В. Б. Глушкова, ЖНХ 1, 2283 (1956).
5. R. Schwarz, H. Richter, Ber. 60, 2269 (1927).
6. H. Funk, Z. anorg. Chem. 296, 46 (1958).
7. Справочник химика 2. Госхимиздат, Москва, 1951, 32.

В. М. Тараян и Н. С. Налбандян

К вопросу о влиянии железа на окраску рений-роданидного комплекса

Известно, что интенсифицирующее и стабилизирующее действие Fe^{3+} на окраску молибден-роданидного комплекса широко используется при колориметрическом определении молибдена. Вопрос о механизме этого явления обсуждался многими авторами. При этом, по их мнению, происходит повышение окислительного потенциала системы Sn^{4+}/Sn^{2+} , в результате чего молибден восстанавливается только до пятивалентного состояния и наблюдается полное развитие окраски комплекса. В отсутствие Fe^{3+} окраска комплекса менее интенсивна, что, по-видимому, обусловлено частичным восстановлением молибдена до более низкой валентности [1]. Было также показано, что усиление окраски раствора молибден-роданидного комплекса в присутствии ионов Fe^{3+} связано с образованием многоядерных комплексов состава: молибден-железо-роданид [2].

При колориметрическом определении рения роданидным методом [3] в водных растворах в последнее время также добавляют Fe^{3+} -ион. Последний, как и в случае с молибденом, повышает устойчивость и усиливает окраску рений-роданидного комплекса. Однако в отличие от молибдена механизм влияния солей трехвалентного железа на окраску указанного комплекса и на процесс восстановления перрената двуххлористым оловом не изучался.

Нижеприведенное исследование посвящено этому вопросу и по аналогии с молибденом имело целью выяснить:

1. Связано ли явление усиления окраски раствора рений-роданидного комплекса в присутствии Fe^{3+} с образованием многоядерных комплексов состава: рений-железо-роданид, или
2. Полное развитие окраски этого комплекса происходит вследствие повышения окислительного потенциала системы Sn^{4+}/Sn^{2+} .

Экспериментальная часть

Методика получения окрашенных растворов рений-роданидного комплексного соединения совершенно аналогична описанной ранее [4]. Измерения производились на фотометре Пульфриха при длине волны в 428 мк.

Прежде всего необходимо было исключить предположение, что усиление окраски рений-роданидного комплекса связано с наложением окраски железо-роданидного комплексного соединения. С этой целью

измерялась оптическая плотность „слепых“ растворов в отсутствие рения (смесь соляной кислоты, трехвалентного железа, роданида и двухлористого олова). Оптическая плотность этих растворов оказалась практически равной нулю.

Далее была поставлена серия опытов, где исследовалось изменение интенсивности окраски рений-роданидного комплексного соединения от количества добавляемого трехвалентного железа (см. таблицу 1).

Таблица 1

Влияние Fe^{3+} на оптическую плотность раствора рений-роданидного комплекса

Концентрация в м/л		$[FeCl_2] / [KReO_4]$	$\cdot D$
$FeCl_2$	$KReO_4$		
—	$4,3 \cdot 10^{-6}$	—	0,24
$1,25 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	1:35	0,24
$1,25 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	1:3,5	0,24
$1,25 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	2,9:1	0,26
$1,25 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	29:1	0,32
$3,75 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	87:1	0,34
$6,25 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	145:1	0,37
$1,25 \cdot 10^{-3^*}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	290:1	0,37

* Дальнейшее увеличение концентрации железа совершенно не влияет на оптическую плотность исследуемого раствора.

Как видно из данных таблицы 1, интенсивность окраски рений-роданидного комплекса в присутствии Fe^{3+} начинает возрастать после того, как соотношение трехвалентного железа к перренату становится равным приблизительно трем. С дальнейшим повышением концентрации трехвалентного железа оптическая плотность начинает увеличиваться и при соотношении 145:1 приобретает значение, которое при еще большей концентрации трехвалентного железа более не меняется. Таким образом, полученные результаты не позволяют утверждать, что трехвалентное железо, взаимодействуя с рением и роданидом, образует какое-либо определенное химическое соединение.

Для большей убедительности интересующая нас система была исследована методом изомолярных серий Остромысленского—Джоба. Опыты проводились следующим образом. В мерной колбе на 50 мл смешивали растворы перрената калия и хлорида железа одинаковой молярности, в различных соотношениях. Раствор подкисляли соляной кислотой, прибавляли избыток роданида натрия и двухлористого олова, разбавляли водой до метки и через 30 минут измеряли оптическую плотность раствора в кювете толщиной 3 см. Опыты проводились в среде 4,5—5,0 н. HCl; концентрация двухлористого олова в конечном объеме была равна $\approx 1,5\%$.

Результаты, приведенные на рисунке 1, говорят о том, что никакого отклонения от аддитивности не наблюдается. Растворы рения в присутствии и отсутствии Fe^{3+} -иона имеют одну и ту же оптическую плотность, и следовательно, последний не принимает участия в реакции образования окрашенного рений-роданидного комплексного соединения.

Были также сняты кривые светопоглощения раствора рений-роданидного комплекса в присутствии и отсутствии трехвалентного железа (см. рис. 2).

Из рисунка 2 следует, что характер светопоглощения, и в частности максимум на кривой адсорбции для рений-роданидного комплекса в присутствии Fe^{3+} , не изменяется и измерение можно

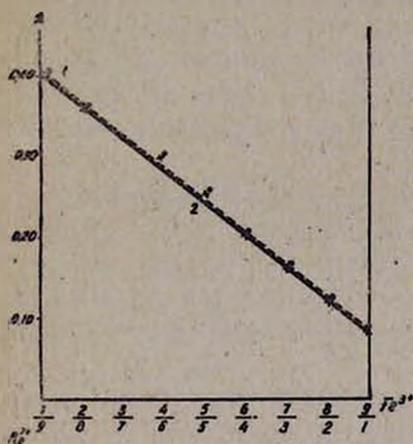


Рис. 1. Изомольярная серия Re—Fe
 $\text{C}_{\text{NaSCN}} = 0,2$ н.

Смешивались $5,37 \cdot 10^{-4}$ м растворы KReO_4 и FeCl_3 . 1—Окраска рений-роданидного комплекса без добавления железа. 2—с добавлением железа.

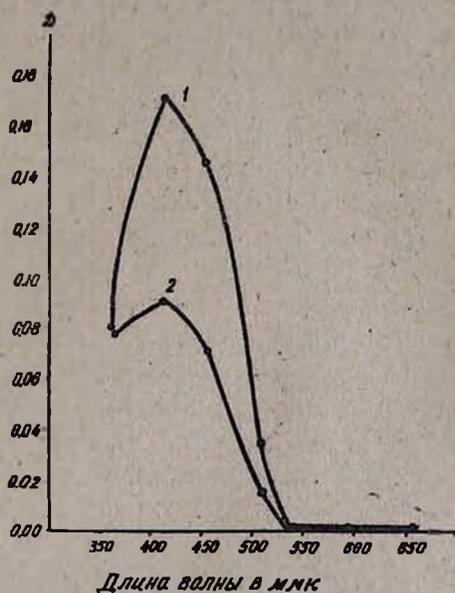


Рис. 2. Кривые светопоглощения рений-роданидного комплекса. 1—В присутствии железа. 2—В отсутствии железа.

производить тем же светофильтром, что и в отсутствии Fe^{3+} , но интенсивность окраски в присутствии Fe^{3+} большая. Одновременно это подтверждает аналогию в химической природе двух рассматриваемых окрашенных соединений. Таким образом, все вышеизложенное однозначно говорит о том, что в изучаемой системе не имеет места одновременное химическое взаимодействие ионов рения и железа с ионами родана. Поэтому необходимо было доказать правильность второго возможного предположения, что повышение интенсивности окраски рений-роданидного комплекса в присутствии Fe^{3+} обусловлено

повышением окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ (в результате восстановления ионов Fe^{3+} *).

С этой целью были поставлены опыты, отличающиеся порядком прибавления реактивов. Так, если действие Fe^{3+} -ионов состоит лишь в том, что они ослабляют восстановительные свойства SnCl_2 , то будучи смешанными с SnCl_2 до прибавления к раствору перрената, они должны произвести то же действие, что и при соблюдении обычного порядка добавления реактивов.

А. Обычный порядок. К раствору перрената, содержащему 40γ Re, приливались 20 мл HCl, 1 мл 6%-ного раствора FeCl_3 , 4 мл 20%-ного раствора NaSCN и 2 мл 35%-ного раствора SnCl_2 ; оптическая плотность этой смеси была измерена через полчаса и оказалась равной 0,40.

Б. Измененный порядок. К 20 мл HCl добавлялись 2 мл SnCl_2 , 4 мл 20%-ного раствора NaSCN, 1 мл 6%-ного раствора FeCl_3 . Полученная таким образом смесь содержала железо в двухвалентной, а олово как в двухвалентной, так и в четырехвалентной форме. Эта смесь приливалась к раствору перрената, содержащему 40γ Re. Измеренная через полчаса оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,40.

Проведенные опыты показали, что изменение порядка прибавления реактивов не влияет на окраску рений-роданидного комплекса. Следовательно, механизм влияния Fe^{3+} остается тем же независимо от того, прибавляется ли соль трехвалентного железа до или после двухвалентного олова, которое в обоих случаях частично окисляется Fe^{3+} .

Правильность этого вывода была подтверждена рядом других опытов, где вместо Fe^{3+} к испытуемому раствору одновременно с двухвалентным прибавлялось и четырехвалентное олово. Порядок добавления реактивов во всех случаях был один и тот же: к раствору перрената (40γ Re) добавляли кислоту, затем роданид и четырехвалентное и двухвалентное олово. Полученные результаты представлены в виде соответствующих кривых на рисунке 3.

Приведенные данные говорят о том, что с повышением содержания четырехвалентного олова оптическая плотность растворов рений-роданидного комплекса возрастает и практически совпадает с таковой в присутствии железа (III) (кр. 3). Однако последнее не только способствует полноте развития получаемой окраски, а и ее устойчивости, в то время как при добавлении четырехвалентного олова оптическая плотность заметно снижается во времени, и тем быстрее, чем меньше соотношение $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$. Это говорит о том, что трехвалентное железо выполняет две функции: повышает окислительный потенциал

* В отсутствии Fe^{3+} избыток двухвалентного олова, по-видимому, восстанавливает рений (IV) (валентность рения в его роданидном комплексе [5]) до соединения более низкой валентности со сравнительно слабой окраской.

системы $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ и одновременно является окислительно-восстановительным буфером, в присутствии которого предотвращается восстанавливающее действие избытка олова и оптическая плотность раствора рений-роданидного комплекса с начала же приобретает постоянное значение.

Таким образом, механизм влияния солей железа на окраску рений-роданидного комплекса заключается в повышении потенциала системы $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, в результате чего рений восстанавливается только до четырехвалентного состояния и наблюдается практически полное развитие окраски комплекса.

Можно, конечно, заменить Fe^{3+} непосредственным добавлением Sn^{4+} , но ввиду неустойчивости окраски колориметрировать следует не позже, чем через 10 минут.

Практически удобнее при определении рения роданидным методом в водных растворах добавлять Fe^{3+} . По-видимому, в этих условиях вполне допустимо колориметрировать исследуемый раствор почти сейчас же после смешения всех реактивов (см. кр. 2 на рис. 3).

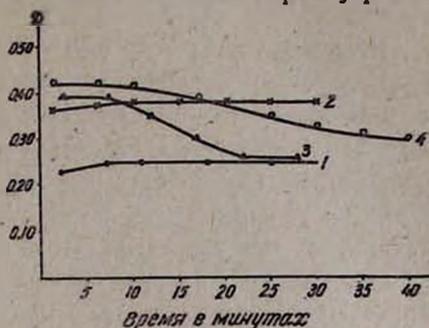


Рис. 3. Изменение оптической плотности раствора рений-роданидного комплекса во времени. 1—В отсутствии Fe^{3+} (доб. 2 мл 35% SnCl_2). 2—В присутствии Fe^{3+} (доб. 2 мл 35% SnCl_2). 3—В отсутствии Fe^{3+} (доб. 0,4 мл 35% SnCl_2 и 0,5 мл 35% SnCl_2). 4—В присутствии Fe^{3+} (доб. 0,4 мл 35% SnCl_2 и 0,2 мл 35% SnCl_2).

Выводы

1. Изучено влияние Fe^{3+} на окраску рений-роданидного комплекса и установлено, что предельная интенсивность окраски вызывается прибавлением чрезвычайно большого избытка железа относительно рения.

2. Методом изомолярных серий и исследованием кривых светопоглощения показано, что при восстановлении двухвалентным оловом в системе $\text{ReO}_4^- - \text{Fe}^{3+} - \text{CNS}^-$ химическое взаимодействие имеет место только между $\text{ReO}_4^- - \text{SCN}'$, а железо в состав образующегося комплекса не входит.

3. Установлено, что повышение интенсивности окраски рений-роданидного комплекса в присутствии Fe^{3+} обусловлено повышением окислительного потенциала системы $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$.

Վ. Մ. Թառայան. Ն. Ս. Նալբանդյան

ՌԵՆՏՈՒՄ-ՌՈՂԱՆԻԴԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԳՈՒՆԱՎՈՐՄԱՆ ՎՐԱ
ԵՐԿԱՅԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՀԱՐՑԻ ՄԱՍԻՆ

Ս. մ փ ո փ ու մ

Ռոզանիդային ևղանակով ռենտումի կոլորիմետրիկ որոշման ժամանակ ջրային լուծույթում ռենտում-ռոզանական կոմպլեքսի գույնի ինտենսիվությունը բարձրացնելու համար ավելացնում են Fe^{3+} : Նշված կոմպլեքսի գույնի և պերոհենային անագի (II) քլորիդով վերականգնելու ընթացքի վրա Fe^{2+} -ի ազդեցության մեխանիզմը չի ուսումնասիրված: Այդ կապակցությամբ ժուրնական ճանապարհով ուսումնասիրված է Fe^{3+} -ի ազդեցությունը ռենտում-ռոզանական կոմպլեքսի գույնի վրա:

Կատարված փորձերով հաստատված է, որ գույնի սահմանային ինտենսիվությունը առաջ է գալիս ռենտումի հանդեպ Fe^{3+} -ի արտակարգ մեծ ավելցուկ կիրառելիս: Միաժամանակ իզոմոլար սերիայի մեթոդով և լուսակլրանման կորերի հետազոտությամբ ցույց է տրված, որ անագի (II) քլորիդով վերականգնելիս $ReO_4^- - Fe^{3+} - SCN^-$ -ի սիստեմում քիմիական փոխադրեցություն տեղի ունի միայն $ReO_4^- - SCN^-$ միջև. երկաթը առաջացող կոմպլեքսի բաղադրության մեջ չի մտնում: Հաստատված է նաև, որ ռենտում-ռոզանական կոմպլեքսի գույնի ինտենսիվության բարձրացումը Fe^{3+} -ի ներկայությամբ պայմանավորված է Sn^{4+}/Sn^{2+} սիստեմի օքսիդացման զրո-տենցիայի բարձրացմամբ: Վերջինս ցույց է տրված միաժամանակ Sn^{2+} և Sn^{4+} ավելացնելով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Ю. Лурье, Л. Б. Гинзбург, Зав. лаб. 14, 538 (1948); Л. Б. Зайчикова, Зав. лаб. 15, 1025 (1949).
2. Виноградова, Методы определения микроэлементов. АН СССР, Москва, 1950; Б. Е. Резник, Г. М. Ганзбург, Науч. записки Днепропетр. гос. университета 89, 94 (1954); Б. И. Набиванец, Укр. хим. журнал 24, 638 (1958).
3. W. Geilmann, F. W. Wriggs, F. Weibke, Z. anorg. Chem. 208, 217 (1932).
4. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХИ 11, 397 (1958).
5. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, ДАН АрмССР 25, 7 (1957); В. М. Тараян, М. Г. Экимян, ДАН АрмССР 27, 33 (1958).

А. А. Абрамян, С. М. Аташян

Новый, упрощенный метод микро- и полумикроопределения кремния в органических соединениях

По микро- и полумикроопределению кремния в кремнийсодержащих органических соединениях имеется ограниченное число работ.

Для определения кремния в органических соединениях исследуемое вещество подвергают мокрому окислению при 800° смесью концентрированной серной и азотной кислот [1]. Разложение ведут также при помощи Na_2O_2 в микробомбе [2]. При совместном определении углерода, водорода и кремния органические соединения в присутствии определенных катализаторов сжигают в токе кислорода [3]. Во всех предложенных методах кремний, окисляясь, превращается в двуокись кремния, в которой кремний определяют весовым и объемным способом.

Наши предыдущие сообщения [4] явились основой для предложения нового, упрощенного метода микро- и полумикроопределения кремния, преимуществом которого является простота выполняемого анализа. При этом органические вещества подвергаются разложению перманганатом калия в запаянных стеклянных трубках при $400-500^{\circ}$ в течение часа. Кремний окисляется и количественно переходит в двуокись кремния, в которой кремний определяют весовым способом.

Экспериментальная часть

Навеска должна составлять $4-7$ мг при взвешивании на микроаналитических весах и $7-25$ мг при взвешивании на обыкновенных аналитических весах.

Если анализируемое вещество твердое или жидкое с т. кип. выше 100° , то берут навеску в стеклянной тугоплавкой пробирке, содержащей $100-150$ мг KMnO_4 . Навески жидких веществ, кипящих ниже 100° , берут в микро стаканчике с притертой пробкой, после снятия пробки его помещают в тугоплавкую пробирку со $100-150$ мг KMnO_4 . Запайвание трубок для разложения, процесс разложения и вскрывание трубок производят так, как описано [4]. Содержащееся в трубках вещество при помощи дистиллированной воды переносят в фарфоровые чашки (осадок нужно перенести со стенок пробирки в фарфоровую чашку с большой тщательностью). Для раство-

рения осадка MnO_2 , добавляют около 3 мл 25%-ной азотной кислоты и 10—12 капель пергидроля. Содержимое чашки выпаривают на водяной бане, чашку убирают с бани, каплями добавляют к сухому осадку концентрированную соляную кислоту, пока осадок станет заметно влажным. Через 15 минут добавляют 30—70 мл дистиллированной воды и нагревают 10—15 минут, чтобы частицы SiO_2 укрупнились, после чего осадок фильтруют и хорошо промывают; далее осадок с фильтровальной бумагой помещают в платиновый или фарфоровый тигель и прокаливают до постоянного веса. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Вещества	Навеска в мг	Si вы- числено в %	SiO_2 найдено в мг	Si найдено в %	Разница
фенилтрибутоксисилан $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ т. кип. 170—175°	14,27	8,64	2,62	8,54	-0,10
	18,68		3,50	8,72	+0,08
	21,63		4,30	8,61	-0,03
фенилметилдибутоксисилан $C_6H_5CH_2Si(OC_2H_5)_2$ т. кип. 146—150°	12,97	10,52	2,80	10,60	+0,08
	26,10		5,82	10,40	+0,12
	13,96		3,25	10,86	+0,34
фенилтриэтоксисилан $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ т. кип. 233—234°	5,20	11,66	1,32	11,82	+0,16
	13,96		3,43	11,44	-0,22
	11,53		2,90	11,71	+0,05
метилфенилдиэтоксисилан $CH_3C_6H_4Si(OC_2H_5)_2$ т. кип. 80°	14,78	13,33	4,21	13,27	-0,06
	13,02		3,60	13,59	+0,26
	13,68		4,08	13,69	+0,36
диэтилсиландиол $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$	7,69	23,33	3,95	23,28	-0,05
	9,49		4,80	23,57	+0,24
октаэтилциклотетрасилоксан $(C_2H_5)_8Si_4O_4$ т. кип. 127°	20,81	27,45	12,32	27,58	+0,13
	14,21		8,44	27,69	+0,24
	9,58		5,69	27,77	+0,32
гексаметилдиэтоксисилан $(CH_3)_6Si_2O_5Si(OC_2H_5)_2$ т. кип. 100°	13,40	34,56	10,00	34,77	+0,21
	23,00		17,00	34,44	-0,12
	10,42		7,66	35,25	-0,31
октаметилциклотетрасилоксан $(CH_3)_8Si_4O_4$ т. кип. 175°	19,49	37,82	15,81	37,85	+0,03
	8,44		6,60	37,83	+0,01
	24,30		19,64	37,66	-0,16

Выводы

Предложен новый, упрощенный метод микро- и полумикроопределения кремния в кремнийорганических соединениях разложением последних перманганатом калия в запаянных тугоплавких стеклянных трубках при 400—500° в течение часа. При этом кремний количественно переходит в SiO_2 . Количество кремния определяют весовым методом, точность определения $\pm 0,01$ —0,36%. Этим методом анализировались алкоксиалкил- и алкоксиарилкремнеорганические соединения. Применение данного метода, по-видимому, возможно и к другим кремнеорганическим соединениям.

Ա. Ս. Ս. Բրահամյան, Ս. Մ. Ս. Բրահայան

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԵՋ
ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՆՈՐ, ՊԱՐՋԵՑՐԱԾ ՄԻԿՐՈ-
ԵՎ ԿԻՍԱՄԻԿՐՈՆԵՂԱՆԱԿ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջարկված է սիլիցիումօրգանական միացությունների մեջ սիլիցիումի որոշման նոր, պարզեցրած միկրո- և կիսամիկրոեղանակ: Սիլիցիում պարունակող օրգանական միացությունների քայքայումը կատարվում է կալիումի պերմանգանատի միջոցով $400-500^{\circ}$ -ում, մեկ ժամվա ընթացքում: Այս պայմաններում սիլիցիումը քանակապես փոխարկվում է սիլիցիումի դիօքսիդի, որի մեջ սիլիցիումը որոշվում է կռակին եղանակով: Սիլիցիումի որոշման բացարձակ ճշտությունը ապտանվում է $\pm 0,01-0,36\%$ -ի սահմաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Крешаков, С. В. Сявцилло, В. Т. Шемятекова, Зав. лаб. 22, 1425 (1926).
2. T. R. F. W. Fomet, J. R. Webb, Analytical Abstracts 8, 2257 (1950).
3. В. А. Климова, М. О. Коршун, Е. Р. Березницкая, ДАН СССР 84, 1175 (1952); В. А. Климова, М. О. Коршун, там же 88, 81 (1954); М. О. Коршун, В. А. Климова, Е. Р. Березницкая, ЖАХ 11, 2, 223 (1956).
4. А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 341 (1959); 14, 35 (1961); А. А. Абрамян, С. М. Аташян, М. А. Балян; там же 13, 343 (1960)

Г. А. Чухаджян, Р. А. Меликян, Ш. А. Бабаян и С. А. Вартамян

Конденсация формальдегида с ацетиленом

Синтез бутин-2-диола-1,4

Первое сообщение о применении ацетиленида меди для конденсации карбонилсодержащих соединений с ацетиленом было сделано во французском патенте [1].

Реппе осуществил синтез бутин-2-диола-1,4 [2] путем взаимодействия ацетилена с водным (30—40%) формальдегидом в присутствии ацетиленида меди под давлением ацетилена 5 атм. Выход бутин-2-диола-1,4 составлял 90—92%.

В патенте [3] указывается, что конденсация альдегидов с ацетиленом в присутствии ацетиленида меди проходит гладко под давлением ацетилена выше 17 атм.

Шостаковский и Богданова [4] получили бутин-2-диол-1,4 по методу Реппе в лабораторных условиях.

Получение бутин-2-диола-1,4 на опытной установке под повышенным давлением ацетилена осуществил Мурахаши с сотрудниками [5].

Судзуки [6] получал бутин-2-диол-1,4 и пропаргиловый алкоголь в противоточной установке непрерывного действия при давлении 15 атм. и температуре 120°C.

Во всех вышеуказанных методах применяется давление ацетилена, что связано с определенными затруднениями.

В кратком сообщении Сергеева и др. [7] упоминается о возможности получения бутин-2-диола-1,4 из водного формальдегида и ацетилена на медно-висмутовом катализаторе без применения давления.

Имеется одно патентное указание [8] о конденсации формальдегида с ацетиленом в присутствии ацетиленидов меди, серебра, золота и ртути в растворителях.

Мы поставили перед собой цель разработать лабораторный метод конденсации ацетилена с формальдегидом (параформ) в растворителях в присутствии ацетиленида меди без применения давления.

Катализатор приготавливался по видоизмененному методу Реппе [2].

Для флегматизации взрывоопасных свойств ацетиленида меди предлагаются различные инертные носители: силикагель, кизельгур [2], карбонат кальция, пемза [9], активированный уголь [6, 7], фуллерова земля [10], карбонат кальция [11] и т. д.

Из перечисленных носителей самым удобным и доступным была пемза.

Приготовленный медно-висмутовый катализатор оказался очень эффективным и долговечным в наших условиях.

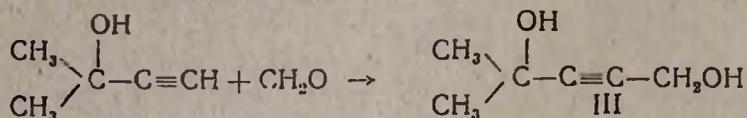
Для опытов применяли различные растворители: диметилформамид, бутанол, циклогексанон, ксилол и пиридин; выход бутин-2-диола-1,4 колебался в пределах 60—95%. Лучшие результаты были получены при использовании в качестве растворителей диметилформамида и циклогексанона.

Реакцию проводили при температуре 90—110° и скорости ацетилена 15—20 л/час.

Мы попытались получить бутин-2-диол-1,4 в присутствии вышеупомянутого катализатора также из водного 30—40%-ного формальдегида и ацетилена без применения давления. При этом оказалось, что бутин-2-диол-1,4 получается с выходом 80—85% при температуре реакции 92—98° и скорости ацетилена 12—15 л/час.

Катализатор в прерывных условиях работает 900—1000 часов. Выяснилось, что pH среды существенной роли не играет.

Катализатор был также пригодным для конденсации водного формальдегида с 3-метилбутин-1-олом-3 (II):



Выход первично-третичного гликоля (III) очень мал—10—15%.

Экспериментальная часть

Приготовление медно-висмутового катализатора. 100 г белой пемзы, промытой соляной кислотой, измельчались в тонкий порошок, помещались в фарфоровую чашку и заливались водным раствором 55,81 г $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 6,96 г $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (для растворения нитрата висмута к раствору добавляется крепкая азотная кислота).

Содержание чашки упаривалось (при перемешивании палочкой) досуха. Затем полученная масса прокаливалась при 600—700° 4 часа до полного превращения нитратов в окислы. После этого катализатор просеивался через сито с отверстиями 0,25 мм.

Для перевода окислов в закиси и далее в ацетиленид катализатор в количестве 350 г заливался 700 мл 33%-ного формалина—в колбе, снабженной обратным холодильником, термометром и мешалкой. Воздух из колбы вытеснялся азотом. Нагревая смесь до 50—70° в течение 4—5 часов, азот постепенно заменяли ацетиленом, который подавался со скоростью 14—15 л/час. За это время окись меди переходит в закись.

Ацетилен продолжали пропускать в течение 40—50 часов до полного превращения закиси меди в ацетиленид, затем в активный катализатор—комплекс ацетилена с ацетиленидом меди.

Кислотность среды за все время „проявления“ катализатора постоянно регулировали в пределах $\text{pH}=4-5$ (во избежание разложения ацетиленида) прибавлением из капельной воронки 7—8%-ного водного раствора бикарбоната натрия. Часть бикарбоната натрия израсходовывалась для нейтрализации образовавшейся муравьиной кислоты.

Во время активации катализатора не следует температуру поднимать выше 70° , так как происходит образование бутин-2-диола-1,4, который затрудняет активацию остальной части.

Как известно, расход ацетилена во время активации намного превышает теоретическое количество, катализатор содержит в себе большое количество связанного ацетилена.

„Проявление“ катализатора считается законченным, когда цвет его становится малиново-красным. Затем реакционная масса выгружалась, переносилась на фильтр Шотта, отсасывалась от жидкости. Далее катализатор промывался несколько раз водой, спиртом и быстро высушивался в вакууме. Обычно катализатор хранится под водой.

Получение бутин-2-диола-1,4. А. В диметилформамиде. В колбу с обратным холодильником, термометром и трубкой для ввода газа помещалось 300 г сухого катализатора, 70 г параформа и 350 мл диметилформамида. После вытеснения воздуха азотом реакционная масса нагревалась, азот постепенно заменялся ацетиленом, ацетилен пропускался в течение 8 часов при 100° со скоростью 15—20 л/час. За это время содержание формальдегида понижалось до 1% (практически реакция заканчивалась в течение 4 часов). Содержимое колбы отфильтровывалось, катализатор промывался спиртом и хранился под водой для других опытов. Фильтрат подвергался вакуумной разгонке для удаления диметилформамида. Остаток после отгонки растворителя перекристаллизовывался из этилацетата. Выход бутин-2-диола-1,4 92 г (92%), т. пл. $55-57^\circ$ [2].

*Б. В *n*-бутиловом спирте.* 270 г катализатора, 70 г параформа в 400 г *n*-бутилового спирта, температура 100° в течение 10 часов, скорость ацетилена 16—18 л/час. Получено 95 г бутин-2-диола-1,4 (выход 95%).

В. В циклогексаноне. 270 г катализатора, 70 г параформа в 400 г циклогексанона, температура 100° в течение 8 часов, скорость ацетилена 16—18 л/час. Получено 98 г бутин-2-диола-1,4 (выход 98%).

Г. В ксилоле. 250 г катализатора, 70 г параформа в 350 мл ксилола, температура 100° в течение 10 часов; скорость ацетилена 18—20 л/час. Получено 60 г бутин-2-диола-1,4 (выход 60%).

Д. В пиридине. Из 70 г параформа, 250 г катализатора в 350 мл пиридина при температуре 100° и скорости ацетилена 16—17 л/час в течение 9 часов получено 97 г (выход 97%) бутин-2-диола-1,4.

Е. Из водного формальдегида. В колбу с обратным холодиль-

ником, термометром и трубкой для ввода ацетилена и отбора проб помещалось 350 г катализатора и 700 г 33%-ного формалина. Воздух вытеснялся азотом, а последний заменялся ацетиленом. Содержимое колбы нагревалось до 92°. Скорость ацетилена 16—18 л/час.

Смесь периодически анализировалась на содержание формальдегида. Реакция считается законченной при достижении содержания формальдегида 1% и ниже. Обычно реакция продолжается 30—35 часов. Содержимое колбы отфильтровывалось, катализатор промывался водой и хранился под водой для дальнейших опытов. Фильтрат (темная жидкость) отгонялся в вакууме водоструйного насоса для удаления воды. Остаток, застывший в колбе после отгонки воды, растворялся в этилацетате для освобождения от полимеров формальдегида. Из охлажденного этилацетата выделялся бутин-2-диол-1,4 с т. пл. 52—53°. После повторной перекристаллизации из смеси этилацетат-ксилол (70—30) получают кристаллы с т. пл. 56—57°. Катализатор при таком методе работы остается активным в течение 800—1000 часов.

2. *Получение 4-метилпентин-2-диола-1,4.* 200 г катализатора из предыдущих опытов, 84 г 3-метилбутин-1-ола-3 и 100 г 33%-ного водного раствора формальдегида при непрерывном перемешивании кипятили 20 часов. Катализатор отфильтровывался, фильтрат насыщался поташом до появления масляного слоя. Выделившийся слой экстрагировался эфиром и высушивался над серноокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 13 г 4-метилпентин-2-диола-1,4 с т. кип. 110° (7 мм); n_D^{20} 1,4750 [12].

В ы в о д ы

Разработан лабораторный метод получения бутин-2-диола-1,4 на медно-висмутовом катализаторе из параформа и ацетилена в различных растворителях.

ЦЗЛ завода им. С. М. Кирова
Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 V 1961

Գ. Ս. Զախաչյան, Ռ. Ա. Մելիքյան, Շ. Հ. Բաբայան և Ս. Հ. Վարգանյան

ՖՈՐՄԱԼԴԵԶԻՆԻ ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄՍԸ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԵՏ. 2-ԲՈՒՏԻՆԻՆԻՈԼ-1,4-Ի ՍԻՆԹԵԶ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Գրականությունից հայտնի է, որ ացետիլենը պղնձի ացետիլենիդի ներկայությամբ ճնշման տակ, ջրային լուծույթում միանում է ֆորմալդեհիդին, առաջացնելով 2-բուտինիդիոլ-1,4: Մենք մեր առաջ խնդիր ենք դրել մշակել 2-բուտինիդիոլ-1,4-ի ստացման հարմար լաբորատորական մեթոդ: Պարզվեց, որ ացետիլենը զանազան լուծիչներում, պեմզայի վրա նստեցրած պղնձի

ացետիլենիդի ներկայութիամբ, առանց ճնշման հեշտութիամբ կոնդենսվում է պարաֆորմի հետ և լավ ելքով առաջացնում Չ-բուտինդիոլ-1,4:

Յուլց է տրված, որ այդ կատալիզատորը շատ էֆեկտիվ է և իր ակտիվութիւնը չի կորցնում մի քանի հարյուր ժամ օգտագործելուց հետո:

Փորձերի համար որպես լուծիչ օգտագործված են դիմեթիլֆորմամիդը, բուտիլալկոհոլը, ցիկլոհեքսանոնը, քսիլոլը և պիրիդինը: Ռեակցիան հարթ է ընթանում դիմեթիլֆորմամիդը և ցիկլոհեքսանոնը որպես լուծիչ օգտագործելիս: Ռեակցիան կատարվում է 90—110°-ում և ընթանում է նաև ջրային ֆորմալդեհիդի հետ:

Այսպիսով մշակված է պարաֆորմից և ացետիլենից պղնձաբխամութային կատալիզատորի ներկայութիամբ տարբեր լուծիչներում Չ-բուտինդիոլ-1,4-ի սուսցման լաբորատորիական եղանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

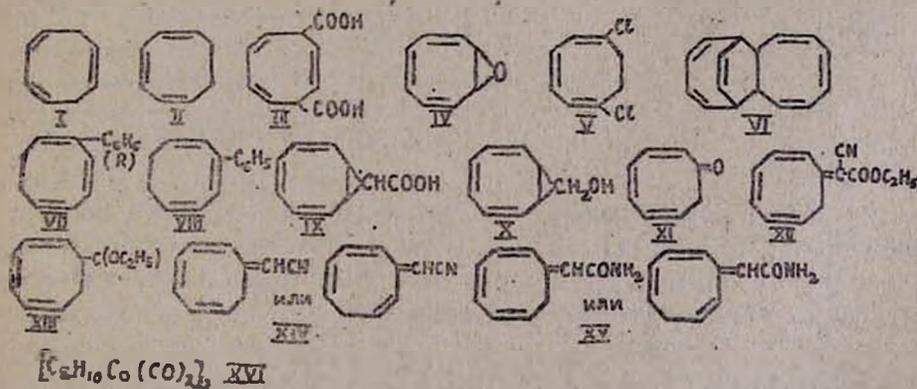
1. Ю. Ньолэнд, Р. Фогт, Химия ацетилена. Москва, ИЛ, 1947, 316.
2. W. Rapp, *mitarb*, Ann. 596, 25 (1955); Пат. ФРГ, 871005, 16. 03. 53 [С. А. 50, 8713 (1956)].
3. Брит. пат. 676601, 30. 07. 52 [С. А. 47, 7533 (1953)].
4. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ЖОХ 23, 61 (1953).
5. S. Murahashi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. chem. Sec. 58, 17 (1953); Chem. Eng. Japan 18, 35 (1952) [С. А. 48, 7536 (1954)].
6. R. Suzuki, Rev. Phys. Chem. Japan, 23, 57, 66 (1953).
7. П. Г. Сергеев, Н. В. Любимова, А. Н. Богатырева, Хим. наука и пром. 2, 272 (1957).
8. Пат. США 2487006, 1. 11. 49 [С. А. 56, 5380 (1950)].
9. P. Raymond, S. Tchelitcheff, Bull. Soc. chim. France 1953, 417.
10. Пат. ФРГ 890956 240953 [С. 125, 4720 (1954)].
11. Ch. Prevost, P. Sequin, Bull. Soc. chim. France 1953, 19.
12. I. Colonge, R. Falcot, R. Graumont, Bull. Soc. chim. France 1858, 211.

В. Д. Азатян и Р. С. Гюли-Кевхян

Синтез и превращения двутретичных γ -гликолей циклооктатриенового ряда

Соединения циклооктатриенового ряда, в силу наличия двойных связей в восьмичленном кольце их молекулы и тех разнообразных химических превращений, которым они могут подвергаться с образованием новых соединений с неизвестными пока свойствами, представляют большой интерес для химических исследований. Несмотря на это, в области исследований циклооктатриенов и их производных до настоящего времени сделано еще очень мало.

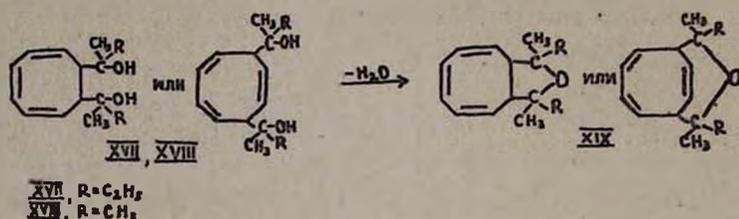
Помимо способов получения или образования двух изомерных углеводородо-циклооктатриенов-1,3,6 (I) и-1,3,5 (II) и циклооктатриен-1,3,6-дикарбоновой кислоты-1,4 (III) [1-6], в литературе описано лишь несколько их производных с триеновым кольцом: окись (IV) [2, 7], 1,6-дихлорциклооктатриен-1,3,5 (V) [8], димер (VI) [9], фенил- и алкилциклооктатриены (VII, VIII) [4, 5, 10], этилбидикло-[6,1,0]-нона-2,4,6-триен-9-карбоксилат и кислота (IX) [11, 12], 9-гидроксиметилбидикло-[6,1,0]-нонатриен-2,4,6 (X) [12], циклооктатриенон (XI) [13], этиловый эфир циклооктатриенилидендициануксусной кислоты (XII) и 2,4,6-циклооктатриенондиэтилкеталь (XIII) [14], циклооктатриенилиденацетонитрил (XIV) и циклооктатриенилиденацетамид (XV) [15], комплексное соединение с карбонилем кобальта (XVI) [16], а также некоторые их превращения.



Химия же производных циклооктатриенов в целом остается совершенно неразработанной областью циклополиолефинов.

Нас заинтересовали, в частности, дикетоны и гликоли циклооктатриенового ряда как соединения, содержащие в молекуле, помимо трех реакционноспособных двойных связей, также карбонильные и гидроксильные группы. Полагая, что дегидратация таких гликолей, возможно, приведет к получению углеводородов—производных циклооктатриена с большей ненасыщенностью—с двойными связями также и в двух боковых цепях, которые помимо других интересных химических свойств могли бы обладать также способностью полимеризо-

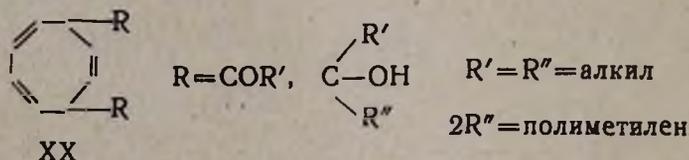
ваться и образовывать полимеры нового типа, мы ранее осуществили и описали [17] синтез и дегидратацию двух двутретичных гликолей: ди-(метилэтилметилолциклооктатриена (XVII) и ди-(диметилметилол)-циклооктатриена (XVIII) в присутствии *n*-толуолсульфокислоты и йода. При этом было установлено, что отщепляется лишь одна молекула воды и образуется второе, кислородсодержащее, по-видимому, пятичленное кольцо (XIX):



С целью дальнейшего изучения превращения гликолей этого ряда была выполнена настоящая работа.

Синтез гликолей циклооктатриенового ряда осуществлен взаимодействием динатрий-или дилитийциклооктатриенов а) с хлор- и бромангидридами жирных кислот и последующим введением в реакцию образующегося дикетона с гриньяровским реагентом, б) с алифатическими и циклопарафиновыми кетонами, с окисью мезитила, ацетофеноном и бензофеноном.

На основании строения дилитийциклооктатриена, предложенного Реппе [2], полученные нами соединения должны иметь строение (XX):



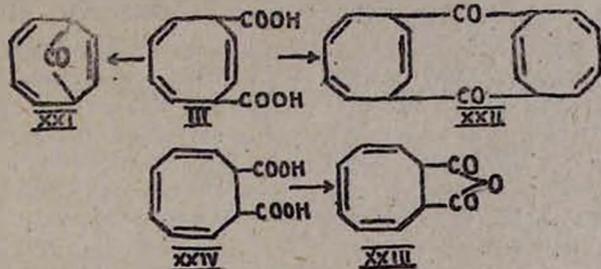
Изучение дегидратации ряда двутретичных γ -гликолей циклооктатриенового и циклооктенового рядов с помощью каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты или йода показало, что во всех случаях происходит отщепление элементов лишь одной молекулы воды, а остающийся в молекуле один атом кислорода—не гидроксильный, что говорит об образовании из молекулы гликоля второго, конденсированного с триеновым кольцом кислородсодержащего цикла.

Известно, что при дегидратации 1,4-гликолей довольно легко происходит образование тетрагидрофуранового кольца [18] и что образование 1,4-оксидопроизводных происходит также и в случае других гликолей*.

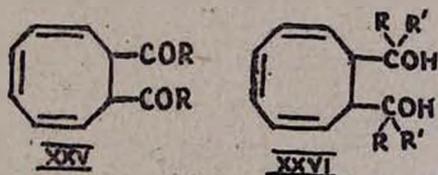
* Например, при обработке гександиола-1,6 50%-ной серной кислотой, наряду с образованием 16%/1,6- и 25%/1,5- оксидов, образуется 65% 1,4-оксидогексана [19]; при пропускании транс-циклогександиола-1,4 над активированной окисью алюминия при 275° получается 1,4-этоксидциклогексан с 73%-ным выходом [20].

Таким образом, результаты дегидратации гликолей ничего окончательного не говорят об их строении.

Ранее одним из нас было показано [21], что при попытке декарбонирования циклооктатриендикарбоновой кислоты, которой Реппе приписано строение (III), вместо ожидающихся бициклооктатриенона (XXI) или циклического дикетона (XXII), происходит дегидратация и получается ангидрид кислоты (XXIII), могущий образоваться легко в том случае, если карбоксильные группы (следовательно и атомы лития) присоединены к кольцу циклооктатриена в положении 7,8 (XXIV), а не 5,8 (III), как это предлагает Реппе:



Далее, сопоставление спектров поглощения в ультрафиолетовой области дибутирил- и диизовалерилциклооктатриенов (XXV, $R=C_3H_7$ и $iso-C_4H_9$, соответственно) (рис. 1), гликолей, полученных из ацетона, метилэтилкетона и циклопентанона (рис. 2), и 10-оксабицикло-[6,3,0]-9,11-тетраэтилундекатриена-2,4,6 (рис. 3), а также инфракрасных спектров последнего и дибутирилциклооктатриена (табл. 1) с одноименными спектрами циклооктатриенов-1,3,6, и-1,3,5 (рис. 4) [3] говорит как по общему виду, по положению максимумов и минимумов, так и по интенсивности поглощения также в пользу строения дикетонов и гликолей с тремя сопряженными двойными связями (строение триена-1,3,5, но не 1,3,6):



Полученные нами данные говорят в пользу наличия в дилитиевом производном циклооктатриена или почти только изомера 7, 8-дилитийциклооктатриена-1,3,5, или же о его значительном преобладании над изомером 5,8-дилитийциклооктатриена-1,3,6*.

* Интересно, что в недавно опубликованной работе Виттиг и Виттенберг [22] считают, что о строении динатрийциклооктатриена ничего определенного сказать нельзя, а совсем недавно [23] было показано, что полученная по Коупу [3] смесь циклооктатриенов, вопреки данным Коупа, содержала 72% циклооктатриена-1,3,5 и бицикло-[4,2,0]-октадена-2,4.

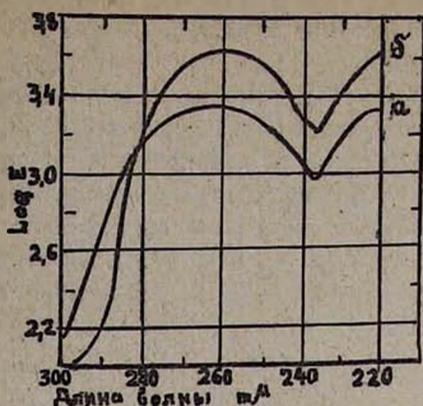


Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры поглощения: кривая а—дибутирилциклооктатриена*, $\lambda_{\text{макс.}}$ 260 м μ , $\log \epsilon$ 2,36; $\lambda_{\text{мин.}}$ 235 м μ , $\log \epsilon$ 3,02; кривая б—диизовалерилциклооктатриена, $\lambda_{\text{макс.}}$ 262 м μ , $\log \epsilon$ 3,65; $\lambda_{\text{мин.}}$ 234 м μ , $\log \epsilon$ 3,24.

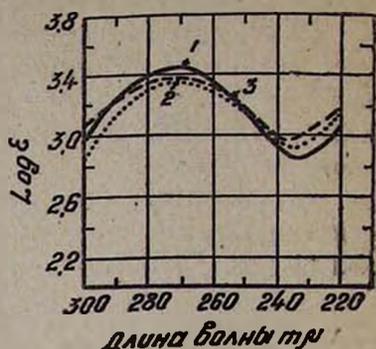


Рис. 2. Ультрафиолетовые спектры поглощения: кривая 1—ди-(диметилметиллол)-циклооктатриена*, $\lambda_{\text{макс.}}$ 273 м μ , $\log \epsilon$ 3,40; $\lambda_{\text{мин.}}$ 234 м μ , $\log \epsilon$ 2,80; кривая 2—ди-(метилэтилметиллол)-циклооктатриена**, $\lambda_{\text{макс.}}$ 272 м μ , $\log \epsilon$ 3,37; $\lambda_{\text{мин.}}$ 237 м μ , $\log \epsilon$ 2,97; кривая 3—ди-(тетраметилметиллол)-циклооктатриена**, $\lambda_{\text{макс.}}$ 270 м μ , $\log \epsilon$ 3,35; $\lambda_{\text{мин.}}$ 233 м μ , $\log \epsilon$ 2,94.

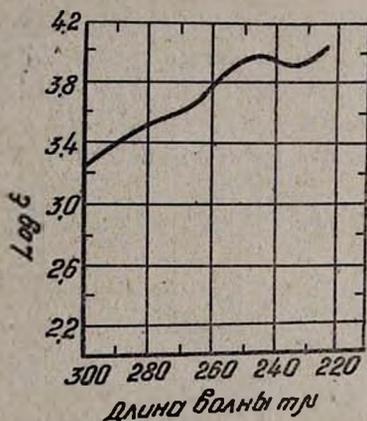


Рис. 3. Ультрафиолетовый спектр поглощения 10-оксабицикло-[0, 3, 6,]-9,11-тетраэтилундекатриена*, $\lambda_{\text{макс.}}$ 244 м μ , $\log \epsilon$ 3,95, $\lambda_{\text{мин.}}$ 232 м μ , $\log \epsilon$ 3,91.

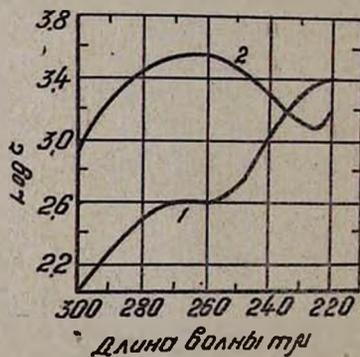


Рис. 4. Ультрафиолетовые спектры поглощения: кривая 1—циклооктатриена-1, 3, 6, $\lambda_{\text{макс.}}$ 263 м μ , $\log \epsilon$ 2,60; кривая 2—циклооктатриен-1, 3, 5, $\lambda_{\text{макс.}}$ 265 м μ , $\log \epsilon$ 3,56, $\lambda_{\text{мин.}}$ 225, $\log \epsilon$ 3,08.

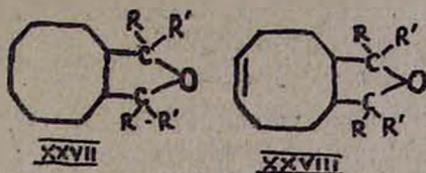
* Спектры сняты Н. Зарахани в лаборатории оптических исследований ИОХ АН СССР.

** Спектры сняты А. В. Мушегином в нашем институте.

ИК спектры сняты Ю. П. Егоровым в ИОХ АН СССР.

Авторы считают своим приятным долгом выразить всем им свою благодарность.

При перегонке гликолей циклооктанового ряда и при дегидратации гликолей циклооктенового ряда также отщепляется лишь одна молекула воды с образованием соответствующих оксабициклосоединений (XXVII и XXVIII):



$R = R'$ — алкилы, $R = R'$ — полиметилены

При гидрировании в присутствии $Pd/CaCO_3$ (1% Pd) diketоны циклооктатриенового ряда быстро насыщают все три двойные связи

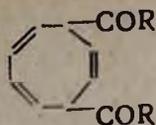
Таблица 1

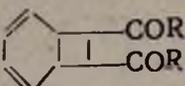
Инфракрасные спектры

Вещество	Полосы поглощения в μ							
	—	8,35	—	9,45	10,3	10,45	10,72	
	6,35	8,55	9,00	9,35	10,14	10,42	10,58	10,90
	6,39	8,68	9,00	9,37	10,05	10,36	10,61	10,87
	6,38	8,70	9,02	9,42	10,00	10,42	10,65	10,90

кольца, как и в случае их гидрирования с помощью скелетного никеля [24], переходя в diketоны циклооктанового ряда, а гликоли поглощают лишь две молекулы водорода с образованием гликолей циклооктенового ряда. Насыщение трех двойных связей кольца с образованием гликолей циклооктанового ряда происходит в присутствии платиновой черни.

Diketоны получены с выходом 40—51,5% теоретического количества. Это — бесцветные жидкости, перегоняющиеся в сравнительно широком интервале температур (в пределах 8—11°), что, очевидно, обусловлено пространственной изомерией (цис-транс) или изомерией положения ацильных групп (наличием небольшой примеси изомера



Наличие изомера  исключается данными гидри-

рования дикетонров в присутствии Pd/CaCO₃ (1% Pd), при котором дикетоны поглощают три моля эквивалента водорода, что говорит о наличии в молекуле трех С=С-связей).

Диацетилциклооктатриен обычным способом был введен в реакцию взаимодействия с этилмагнийбромидом; при этом был получен ожидавшийся двутретичный гликоль—7,8-ди-(метилэтилметил)-циклооктатриен-1,3,5.

Попытки получения диоксида и 2,4-динитрофенилгидразона диацетилциклооктатриена не увенчались успехом.

Данные о дикетонах приведены в таблице 2.

При получении гликолей действием кетонров на дилитийциклооктатриен выходы гликолей составили 58—70% (в случае окиси мезитила* 39%) теоретического количества. Гликоли—полужидкие или твердые вещества—также перегонялись в сравнительно широком интервале температур (в пределах 10—13°). В гликолях из циклопентанона, циклогексанона, ацетофенона и бензофенона при стоянии выпадали кристаллы (15—20% общего количества), имеющие тот же элементарный состав.

Данные о гликолях приведены в таблице 3, а данные о продуктах их дегидратация—в таблице 4.

Экспериментальная часть

Циклооктатетраен синтезировался нами из ацетилена в среде диоксида, в присутствии ацетилацетоната никеля, в качестве катализатора, при 95—105°. Его диметаллические производные получались по способу Реппе [2] с указанными им выходами: для дилитийциклооктатриена 70—80% и 60—70% для натрийциклооктатриена.

Ниже описываются опыты лишь с дилитийциклооктатриеном. При использовании в ряде параллельных опытов динатрийциклооктатриена продукты реакции образовывались с выходами на 15—20% меньшими, чем в случае дилитиевого производного.

Выходы синтезированных дикетонров и гликолей вычислялись из максимальных количеств диметаллических производных.

Синтез диацилциклооктатриенов (XXV). Диацилциклооктатриены получались по общей методике. Описывается лишь получение 7,8-диацетилциклооктатриена-1,3,5.

* Проведено 3 опыта.

К дилитийциклооктатриену, приготовленному из 31,2 г (0,3 моля) циклооктатетраена и 4,2 г (0,6 г-ат.) лития в 300 мл абсолютного эфира при перемешивании и охлаждении смеси от 0 до -10° по каплям прибавлен эфирный раствор 40 г (0,51 моля) хлорангидрида уксусной кислоты таким образом, чтобы температура реакционной смеси не превышала 0° (реакция сильно экзотермическая). После прибавления хлорангидрида кислоты смесь дополнительно перемешивалась три часа, затем обработана водой. Вода прибавлялась до тех пор, пока не растворился весь выпавший хлористый литий. Эфирный слой отделен, водный несколько раз экстрагирован эфиром и соединенный эфирный раствор просушен над безводным сернокислым натрием. По удалении эфира остаток разогнан в вакууме. Выделенная фракция ($95-130^{\circ}$ при 35 мм) — 31,2 г, представлявшая собой в основном дикетон, подвергнута повторной разгонке. Получено 22,8 г (50% теоретического количества) 7,8-диацетилциклооктатриена-1,3,5 (XXV, $R=CH_3$) в виде золотисто-желтой легкоподвижной жидкости с сильным камфорным запахом. Т. кип. $120-130^{\circ}$ при 35 мм (остальные данные о нем см. в таблице 2).

При синтезе диацетилциклооктатриена использованы как хлор-, так и бромангидриды. В обоих случаях выходы продуктов получились почти одинаковые.

Данные об остальных синтезированных диацетилциклооктатриенах сведены в ту же таблицу.

1,1-Дибутирилциклооктан. 7,9 г (0,0321 моля) 7,8-дibuтирилциклооктатриена-1,3,5 прогидрировано в присутствии палладия на углекислом кальции (1% Pd) в 100 мл метанола. При 30° и 680 мм за 30 минут поглотилось 2800 мл водорода (104,5% от теории, вместо требующихся 2680 мл для насыщения трех двойных связей). По окончании реакции смесь отфильтрована от катализатора, который промыт метанолом, и фильтрат просушен над сернокислым натрием. После удаления растворителя остаток разогнан в вакууме и собранная при $121-142^{\circ}$ и 10 мм фракция — 5,7 г, представлявшая собой в основном гидрированный дикетон, подвергнута повторной разгонке. Получено 4,6 г (56,8% теоретического количества) 1,2-дibuтирилциклооктана в виде бесцветной легкоподвижной жидкости с т. кип. $149-155^{\circ}$ при 14 мм; d_4^{20} 0,9768; n_D^{20} 1,4880. M_{R_D} найдено 74,328, вычислено 74,460.

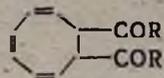
Найдено %: С 76,29, 76,47; Н 11,19, 11,35

$C_{16}H_{28}O_2$. Вычислено %: С 76,19; Н 11,11.

7,8-Ди-(метилэтилметилол)-циклооктатриен-1,3,5. К раствору Гриньяра, приготовленному из 20 г (0,183 моля) свежеперегнанного бромистого этила и 2,8 г (0,117 г-ат.) магниевых стружек в 150 мл абсолютного эфира, в течение 15 минут при перемешивании смеси прибавлено 8,6 г (0,045 моля) диацетилциклооктатриена. После прибавления дикетона смесь подогревалась три часа на водяной бане, затем произведен гидролиз подкисленной водой. Эфирный слой отде-

Таблица 2

Диацилциклооктатриены*



R	Взято				Выход diketона			Т. кип. °C, мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %			
	C ₈ H ₂	Li, г	эфира в мл	хлоранг. кислоты в г	г	%					найдено	вычис- лено	найдено		вычислено	
						считая на C ₈ H ₄	считая на C ₈ H ₂ Li ₂						С	Н	С	Н
CH ₃	31,2	4,2	300	40,0	22,8	40,0	50,0	120—130/35	1,0558	1,5160	54,387	54,587	75,72 75,63	7,71 7,42	75,79	7,37
C ₂ H ₅	20,8	2,8	200	31,5	14,8	43,6	51,4	103—111/11	1,0347	1,5180	63,848	63,823	77,06 77,34	8,60 8,48	77,06	8,26
C ₃ H ₇	15,6	2,1	150	32,0	12,6	34,1	42,6	132—145/13	1,0081	1,5089	72,850	73,059	78,02 78,08	8,95 9,12	78,05	8,94
изо-C ₄ H ₉	20,8	2,8	200	41,0	18,8	34,3	40,3	136—145/5	0,9994	1,5113	82,255	82,295	78,67 78,98	9,76 10,07	78,83	9,49

лен, просушен над серноокислым натрием, растворитель удален, остаток разогнан в вакууме. Получено 2 г (17,7% теоретического количества) 7,8-ди-(метилэтилметилол)-циклооктатриена-1,3,5 (XXVI, R=CH₃, R'=C₂H₅) в виде тягучей жидкости желтого цвета с температурой кипения 167—175° при 18 мм.

	Найдено %:	C 76,78, 76,99;	H 9,06, 8,86
C ₁₆ H ₂₆ O ₂ .	Вычислено %:	C 76,80;	H 10,40.
	Найдено %:	ОН 1,83	
	Вычислено %:	ОН 2,00.	

10-Оксабицикло-[0,3,6]-9,11-диметил-9,11-диэтилундекатриен-2,4,6. 3,5 г (0,0155 моля) 7,8-ди-(метилэтилметилол)-циклооктатриена-1,3,5 нагрето в вакууме в присутствии каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты на бане из сплава Вуда. При этом отогналось 2 г вещества в интервале 112—150° при 22 мм.

Отгон просушен над серноокислым натрием и разогнан. Выделено 0,9 г (27,7% теоретического количества) 10-оксабицикло-[0,3,6] 9,11-диметил-9,11-диэтилундекатриена-2,4,6 (XIXa, R=C₂H₅) в виде светло-желтой подвижной жидкости с температурой кипения 141—146° при 20 мм; d_4^{20} 1,0007; n_D^{20} 15227. M_{R_D} найдено 70,787, C₁₆H₂₄OF₂ вычислено 72,480.

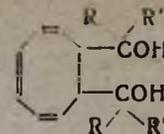
	Найдено %:	C 82,47;	H 10,62
	Вычислено %:	C 82,76;	H 10,34.

Определение гидроксильных групп по методу Терентьева показало их отсутствие.

Синтез ди-(диалкилметилол)-циклооктатриенов (XXVI) так же проводился по общей методике. Описывается получение 7,8-ди-(диметилметилол)-циклооктатриена-1,3,5.

К приготовленному из 3,2 г (0,3 моля) циклооктатриена и 4,2 г (0,6 г-ат.) лития в 300 мл абсолютного эфира дилитийциклооктатриену при перемешивании и охлаждении смеси от —2 до —12° по каплям прибавлен эфирный раствор 29,6 г (0,51 моля) сухого, очищенного ацетона с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 0° (реакция сильно экзотермическая). После прибавления ацетона смесь перемешивалась еще 3½ часа, и продукт реакции разложен водой. Эфирный слой отделен, водный—промыт несколько раз эфиром, и соединенный эфирный раствор просушен над серноокислым натрием. По удалении эфира остаток разогнан в вакууме на две фракции. После отгонки головки, собранной до 157° при 5 мм (12,9 г), полученная при 157—168° и при 5 мм фракция—29 г представляла собой гликоль. Повторной разгонкой головки выделено еще 6,7 г гликоля. Итого получено 35,7 г (67% теоретического количества) 7,8-ди-(диметилметилол)-циклооктатриена-1,3,5 (XXVI, R=R'=CH₃) в виде тягучего масла желтого цвета, тут же застывающего в стекловидную прозрачную массу.

Ди-(диалкилметилол)-циклооктатриены



R	R'	Взято					Выход гликоля			Т. кип. °C/мм	Т. пл. в °C	Анализ в %				Число OH-групп	
		C ₈ H ₈ г	Li, г	эфиря в мл	кетона, г	г	%		найде но			вычислено		найде но	вычис- лено		
							считая на C ₈ H ₈	считая на C ₈ H ₈ Li ₂	С			Н	С			Н	
CH ₃	CH ₃	31,2	4,2	300	29,6	35,7	53,6	67,0	157—168/3	—	75,67 75,48	10,00 10,12	75,68	9,91	1,86	2,00	
CH ₃	C ₂ H ₅	31,2	4,2	300	36,8	40,5	54,0	67,5	161—170/3	—	76,89 77,15	10,47 10,48	76,80	10,40	2,08	2,00	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	31,2	4,2	300	44,0	44,6	53,5	66,9	173—184/5	—	77,88 77,93	11,06 10,83	77,70	10,79	2,20	2,00	
CH ₃	C ₃ H ₇	15,6	2,1	150	25,8	19,0	45,5	56,9	180—191/7	—	77,50 77,22	10,58 10,72	77,70	10,79	2,00	2,00	
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	20,8	2,8	200	38,8	36,3	54,3	67,8	193—203/3	—	78,99 78,74	11,21 11,60	79,04	11,38	2,00	2,00	
тетраметилен		31,2	4,2	300	43,0	38,3	46,6	58,2	194—206/6	119—129	78,79 78,70	9,35 9,77	78,83	9,50	2,20	2,00	
пентаметилен		31,2	4,2	300	50,0	42,0	46,3	58,0	214—222,10	144—145	79,64	10,02	79,47	9,93	2,90	2,00	
CH ₃	C ₆ H ₅	20,8	2,8	200	40,8	37,0	53,2	66,8	200—213/5	—	83,47 83,50	7,77 7,82	83,24	7,51	2,10	2,00	
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	10,4	1,4	100	29,2	26,4	56,2	70,2	193—204/6	158—159	86,86 86,87	6,37 6,34	86,81	6,39	2,01	2,00	
CH ₃	CH=C(CH ₃) HC ₂	10,4	1,4	100	17,0	9,5	31,4	39,2	163—173/3	—	79,63 79,82	9,88 10,09	79,47	9,93	1,95	2,00	

* Этот гликоль был недавно описан нами [24], а также Виттигом и Виттенбергом [22], получившими его в виде моноацетата с т. пл. 186—187° и комплексного соединения с этиловым спиртом, плавящегося при 108—111°.

Данные элементарного анализа и результат определения числа гидроксильных групп гликоля приведены в таблице 3. В этой же таблице описаны остальные синтезированные гликоли.

1,2-Ди-(метилэтилметилол)-циклооктан и 10-оксабицикло-[0,3,6]-9,11-диметил-9,11-диэтилундекан. 8,7 г (0,0312 моля) 7,8-ди-(метилэтилметилол)-циклооктатриена-1,3,5 прогидрировано* в присутствии платиновой черни в 85 мл уксусной кислоты. При 28° и 680 мм поглотилось 2700 мл (104%) водорода вместо требующихся 2500 мл для насыщения трех двойных связей. После окончания реакции смесь отфильтрована от катализатора, последний промыт уксусной кислотой, и фильтрат просушен сернокислым натрием. По удалении растворителя остаток разогнан в вакууме. Получены две фракции: а) 130—158° при 11 мм—2,5 г, б) 158—184° при 11 мм—4,1 г, после их дробной перегонки получены:

Первая фракция—2 г (27% теоретического количества) 10-оксабицикло-[0,3,6]-9,11-диметил-9,11-диэтилундекана (XXVII, R=CH₃, R'=C₂H₅) в виде бесцветной подвижной жидкости с т. кип. 142—147° при 11 мм; d_4^{20} 0,9180; n_D^{20} 1,4782. M_{R_D} найдено 73,414, вычислено 73,881.

Найдено %: С 80,93, 81,06; Н 12,73, 12,80

C₁₆H₃₀O. Вычислено %: С 80,67; Н 12,60.

Определение гидроксильных групп по методу Терентьева показало их отсутствие.

Вторая фракция—4 г (50% теоретического количества) 1,2-ди-(метилэтилметилол)-циклооктан в виде густой бесцветной жидкости с т. кип. 170—175° при 11 мм.

Найдено %: С 75,05, 74,92; Н 11,30, 11,55

C₁₆H₃₂O₂. Вычислено %: С 75,00, Н 12,50.

1,2-Ди-(тетраметилметилол)-циклооктан и 10-оксабицикло-[0,3,6]-9,11-ди-(тетраметил)-ундекан. 7,3 г (0,0266 моля) 7,8-ди-(тетраметилметилол)-циклооктатриена-1,3,5 прогидрировано в присутствии платиновой черни в 85 мл уксусной кислоты. При 25° и 680 мм поглотилось 2400 мл водорода (109%) вместо требующихся 2200 мл для насыщения трех двойных связей. По окончании реакции смесь отфильтрована от катализатора, последний промыт уксусной кислотой, и фильтрат просушен над сернокислым натрием. После удаления растворителя остаток разогнан в вакууме и выделены две фракции: а) 136—195° при 3 мм—3,2 г; б) 195—200° при 3 мм—2,1 г.

Вторая фракция представляла собой гидрированный гликоль. Первая фракция, представлявшая собой в основном продукт дегидратации насыщенного гликоля, разогнана вторично. В результате обоих разгонок получены:

* Ранее нами было описано [24] гидрирование семи различного типа производных циклооктатриена, в том числе трех гликолей, на скелетном никелевом катализаторе.

Первая фракция—2,4 г (34,3% теоретического количества) 10-оксабицикло-[0,3,6]-9,11-ди-(тетраметилен)-ундекана (XXVII, R и R'—тетраметилен) в виде бесцветной подвижной жидкости с температурой кипения 162—167° при 4 мм; d_4^{20} 1,9884, n_D^{20} 1,5040. MR_D найдено 78,489, вычислено 78,003.

Найдено %: С 82,22; Н 11,06
 $C_{18}H_{30}O_2$. Вычислено %: С 82,44; Н 11,45.

Вторая фракция—2,1 г (28,1% теоретического количества) 1,2-ди-(тетраметиленметилол)-циклооктана в виде густой жидкости с т. кип. 195—200° при 3 мм.

Найдено %: С 77,40, 77,49; Н 11,05, 10,96
 $C_{18}H_{32}O_2$. Вычислено %: С 77,14; Н 11,43.

1,2-Ди-(метилэтилметилол)-циклооктен. 7,2 г (0,0288 моля) 7,8-ди-(метилэтилметилол)-циклооктатриена-1,3,5 прогидрировано в присутствии палладия на углекислом кальции (1%Pd) в 100 мл метанола. В наших условиях—25°, 680 мм поглотилось 1500 мл водорода (94%) вместо требующихся 1600 мл для насыщения двух двойных связей. По окончании реакции смесь отфильтрована от катализатора, последний промыт метанолом, и фильтрат просушен над сернокислым натрием. После удаления растворителя остаток разогнан в вакууме на две фракции: а) 135—159° при 3 мм—1,6 г; б) 159—168° при 3 мм—3,3 г.

Вторая фракция представляла собой гидрированный гликоль. Из первой фракции повторной разгонкой выделено еще 0,9 г гликоля. Итого получено 4,2 г (57,5% теоретического количества) 1,2-ди-(метилэтилметилол)-циклооктена в виде малоподвижной светло-желтой жидкости, т. кип. 159—168° при 3 мм; обесцвечивает хлороформный раствор брома и щелочной раствор перманганата калия.

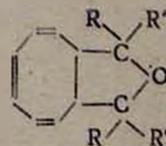
Найдено %: С 75,69, 75,80; Н 11,38, 11,78
 $C_{18}H_{30}O_2$. Вычислено %: С 75,59; Н 11,81.

10-Оксабицикло-[0,3,6]-9,11-диметил-9,11-диэтилундецен. 4,3 г (0,0169 моля) 1,2-ди-(метилэтилметилол)-циклооктена подвергнуто дегидратации в присутствии йода нагреванием в вакууме на бане из сплава Вуда. Перегналось 3,5 г вещества в интервале 110—137° при 7 мм. После просушивания отгона над сернокислым натрием второй разгонкой получено 1,7 г (42,5% теоретического количества) 10-оксабицикло-[0,3,6]-9,11-диэтилундецена (XXVIII, R=CH₃, R'=C₂H₅) в виде светло-желтой жидкости с т. кип. 120—125 при 2 мм; d_4^{20} 0,9605, n_D^{20} 1,5075. MR_D найдено 73,180, $C_{18}H_{28}OF$ вычислено 73,414.

Найдено %: С 81,66, 81,90; Н 11,40, 11,70
 Вычислено %: С 81,36; Н 11,86.

Таблица 4

Оксабициклотетраалкилундекатриены



R	R'	Взято		Выход. оксасоед.		Т. кип. °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ %			
		гликоля, г	дегидрати- рующего агента	г	%				найде- но	вычис- лено	найде- но		вычис- лено	
											С	Н	С	Н
CH ₃	CH ₃	3,7	Йод	1,0	29,4	118—123/5	0,9979	1,5345	63,596	63,244	82,01 81,99	9,69 10,24	82,35	9,80
CH ₃	C ₂ H ₅	6,6	Йод	1,7	27,7	130—135/6	0,9656	1,5227	72,360	72,480	82,53 82,37	10,54 10,85	82,76	10,34
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7,0	Йод	1,9	29,2	143—149/5	0,9541	1,5270	83,779	81,716	83,22 82,83	10,11 10,71	83,08	10,77
тетраметилен		1,9	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ SO ₃ H	0,5	29,4	155—159/6	—	—	—	—	84,41 84,69	9,53 9,59	84,37	9,37

Определение гидроксильных групп по методу Терентьева показало их отсутствие.

1,2-Ди-(тетраметиленметилол)-циклооктен. 6,2 г (0,0226 моля) 7,8-ди-(тетраметиленметилол)-циклооктатриена-1,3,5 прогидрировано в присутствии палладия на углекислом кальции (1% Pd) в 75 мл метанола. При 26° и 680 мм поглотилось 1250 мл (102,5%) водорода вместо требующихся 1220 мл для насыщения двух двойных связей. По окончании реакции смесь отфильтрована от катализатора, последний промыт метанолом, и фильтрат просушен над серноокислым натрием. После удаления растворителя остаток разогнан в вакууме; выделены две фракции: а) 159—190° при 5 мм—2 г; б) 190—199 при 5 мм—3 г.

Вторая фракция представляла собой гидрированный гликоль. Из первой фракции повторной разгонкой выделено еще 0,5 г гликоля. Итого получено 3,5 г (55,5% теоретического количества) 1,2-ди-(тетраметиленметилол)-циклооктена в виде светло-желтой густой жидкости с т. кип. 190—199° при 5 мм. Вещество обесцвечивает хлороформный раствор брома и щелочной раствор перманганата калия.

Найдено %: С 77,75, 77,43; Н 10,52, 10,30
 $C_{18}H_{30}O_2$. Вычислено %: С 77,70; Н 10,79.

10-Оксабицикло-[0,3,6]-9,11-ди-(тетраметилен)-ундецен. 2,5 г (0,009 моля) 1,2-ди-(тетраметиленметилол)-циклооктена подвергнуто дегидратации нагреванием в вакууме в присутствии *n*-толуолсульфокислоты на бане из сплава Вуда. При этом отогналось 1,3 г вещества в интервале 130—158° при 6 мм. Вещество просушено над серноокислым натрием и разогнано вновь. Получено 1 г (43,5% теоретического количества) 10-оксабицикло-[0,3,6]-9,11-ди-(тетраметилен)-ундецена (XXVIII, R и R' = тетраметилен) в виде светло-желтой подвижной жидкости с т. кип. 140—145° при 7 мм; d_4^{20} 0,9821, n_D^{20} 1,5160. MR_D найдено 79,962; $C_{18}H_{28}OF$ вычислено 78,250.

Найдено %: С 82,87, 82,51; Н 11,04, 10,57
 Вычислено %: С 83,07; Н 10,77.

Определение гидроксильных групп по методу Терентьева показало их отсутствие.

В ы в о д ы

Проведено исследование получения и превращений дикетонов и двутретичных γ -гликолей циклооктатриенового ряда. Описывается 27 новых соединений 17 не описанных в литературе типов.

1. Взаимодействием динатрий- и дилитийциклооктатриенов с хлор- и бромангидридами жирных кислот получены дикетоны циклооктатриенового ряда с выходами 40—51,5%.

2. На примере диацетилциклооктатриена и этилмагнийбромида установлено, что дикетоны циклооктатриенового ряда вступают во взаи-

модействие с гриньяровскими реагентами с образованием двутретичных гликолей циклооктатриенового ряда.

Из диацетилциклооктатриена получить диоксим и 2,4-дифенилгидразон не удалось.

3. При гидрировании в присутствии Pd/CaCO_3 (1%Pd) diketоны легко поглощают три моля эквивалента водорода с образованием diketонов циклооктанового ряда.

4. Взаимодействием динатрий-дилитийциклооктатриенов с алифатическими и циклопарафиновыми кетонами, с окисью мезитила, ацетофеноном и бензофеноном получены двутретичные гликоли циклооктатриенового ряда с выходами 50—70% теоретического количества.

5. При гидрировании полученных двутретичных гликолей в присутствии Pd/CaCO_3 (1% Pd) поглощаются два моля эквивалента водорода с образованием гликолей циклооктенового ряда, а в присутствии платиновой черни—три моля водорода с образованием гликолей циклооктанового ряда.

6. При дегидратации гликолей с помощью йода и *n*-толуолсульфонокислоты отщепляется лишь одна молекула воды. Остающийся в молекуле атом кислорода не гидроксильный, а эфирный.

7. Установлено, что при перегонке гликолей как циклооктатриенового, так и циклооктанового рядов происходит частичная их дегидратация с отщеплением также лишь одной молекулы воды.

8. На основании полученных экспериментальных данных и сопоставления спектров поглощения ряда синтезированных соединений в ультрафиолетовой и инфракрасной областях с известными спектрами циклооктатриенов-1,3,6 и 1,3,5 сделан вывод о том, что циклооктатриеновое кольцо в полученных diketонах и гликолях имеет строение 7,8-замещенных триена-1,3,5. В соединениях присутствуют небольшие количества примесей изомеров (дис-транс- или с 1,3,6-триеновым кольцом). При дегидратации гликолей образуется второй, кислородсодержащий, вероятнее всего тетрагидрофурановый цикл, сконденсированный с восьмичленным углеродным кольцом.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 3 VIII 1951

Վ. Դ. Ս. զատյան և Հ. Ս. Գյուլի-Քելիյան

ՅԻԿԼՈՎՏԱՏՐԻԵՆԻ ՇԱՐՔԻ ԵՐԿԵՐՈՐԴԱՅԻՆ Դ-ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա մ ֆ ո ֆ ո լ մ

Ցիկլոօկտատրիենի շարքի միացութիւնները, շնորհիվ նրանց մոլեկուլի աթանդամանի օղակում երեք կրկնակի կապերի առկայութիւն և այն բազմազան քիմիական փոխարկութիւններին, որոնց նրանք կարող են ենթարկւիլ՝ գոյացնելով առայժմ անհայտ հատկութիւններով բազմապիսի նոր միա-

ցութլուններ, մեծ հետաքրքրութլուն են ներկայացնում քիմիական հետազոտութլունների համար: Չնայած դրան, այդ բնադավառում մինչև այժմ շատ քիչ բան է արված:

Մեզ մասնավորապես հետաքրքրեցին ցիկլոկտատրիենային շարքի դեռևս անհայտ դիկետոններն ու գլիկոլները՝ որպես մոլեկուլում, բացի օդակի երեք կրկնակի կապերից, կաբոնիլային և հիդրօքսիլային խմբեր պարունակող, հետևապես բազմապիսի ռեակցիաների ընդունակ միացութլուններ:

Ենթադրելով, որ այդ շարքի գլիկոլները դեհիդրատացման ժամանակ, հավանաբար, կստացվեն էլ ավելի չհագեցած ածխաջրածիններ—ցիկլոկտատրիենային սածնցլալներ, որոնք, բացի քիմիական այլ հետաքրքիր հատկութլուններից, կունենան նաև պոլիմերանալու ընդունակութլուն, մենք, ի դարձացումն առաջներում մեր կատարած տշխատանքի, կատարել ենք ցիկլոկտատրիենի շարքի դիկետոնների և երկերրորդային գլիկոլների ստացման և որոշ փոխարկութլունների ուսումնասիրութլուն, սինթեզել գրականութլան մեջ չնկարագրված 17 տիպի 27 նոր մախցութլուն:

Դինատրիում- և դիլիթիումցիկլոկտատրիենները ճարպալին շարքի թթուների հալոգենանհիդրիդների հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելով ստացել ենք ցիկլոկտատրիենի շարքի դիկետոններ տեսականի 40—51,5⁰/₀ ելքերով, իսկ ալիֆատիկ և ցիկլոպարաֆիհային կետոնների, ինչպես նաև մեզլիտիլի օքսիդի, ացետֆենոնի ու բենզոֆենոնի հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելով՝ ստացել ցիկլոկտատրիենի շարքի երկերրորդային գլիկոլներ տեսականի 50—70⁰/₀ ելքերով:

Ցուլց ենք սովել, որ ցիկլոկտատրիենի շարքի դիկետոնները Դրինյարի ռեակտիվի հետ ռեակցիայի մեջ մտնելով գոլացնում են սպասվող երկերրորդային գլիկոլները: Pd/CaCO₃ կատալիզատորի ներկայութլամբ հիդրենիս գիկետոնները հեշտութլամբ կլանում են 3 մոլ ջրածին և փոխարկվում ցիկլոկտանի շարքի դիկետոնների:

Նույն կատալիզատորի ներկայութլամբ գլիկոլները ջրածնով հագեցնում են իրենց ութանդամանի օդակի միայն երկու կրկնակի կապերը: 3 մոլ ջրածին նրանք միացնում են Pt-սև կատալիզատորի ներկայութլամբ:

Գլիկոլները կատալիտիկ քանակութլամբ լողի կամ ալ-առուռուլոլֆոթթվի օզնութլամբ դեհիդրատացման ենթարկելիս նրանցից պոկվում է ջրի միայն մեկ մոլեկուլ: Դոլացած պրոդուկտի մեջ մնացած թթվածնի առումը ոչ թե հիդրօքսիլային է, այլ եթերային:

Գարգել ենք, որ ինչպես ցիկլոկտատրիենային, նույնպես և ցիկլոկտանային գլիկոլների թորման ժամանակ տեղի է ունենում մասնակի դեհիդրատացում՝ նույնպես ջրի մեկ մոլեկուլի պոկվելով:

Սաացված փորձնական տվյալների ու մեր սինթեզած մի շարք միացութլունների ինֆրակարմիր և ուլտրամանիշակագուլն սպեկտրները ցիկլոկտատրիեններ-1,3,8-ի և -1,3,5-ի նույնանուն հայտնի սպեկտրների հետ համեմատելու հիման վրա արված է այն եզրակացութլունը, որ մեր սինթեզած դիկետոնների և գլիկոլների ցիկլոկտատրիենային օդակը 1,3,5-տրիենային է, և որ գլիկոլների դեհիդրատացման ժամանակ գոլանում է մոլեկուլի ութանդամանի օդակի հետ կոնդենսված երկրորդ, թթվածին պարունակող, ամենայն հավանականութլամբ՝ տետրահիդրոֆուրանի օդակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Willstätter, E. Waser, Ber. **44**, 3423 (1911); R. Willstätter, W. H. Heidelberger, Ber. **46**, 517 (1913).
2. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, Lieb. Ann. **580**, 1 (1948).
3. A. C. Cope, F. A. Hochstein, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2515 (1950).
4. A. C. Cope, M. R. Kinter, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3424 (1951).
5. A. C. Cope, H. O. Van Orden, J. Am. Chem. Soc. **74**, 175 (1952).
6. W. O. Jons, J. Chem. Soc. 1954, 1808; A. C. Cope, W. J. Bally, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2305 (1948); A. C. Cope, H. R. Nace, L. L. Estes, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1123 (1950); K. Alder, H. A. Dortmann, Ber. **87**, 1492 (1954).
7. A. C. Cope, P. T. Moore, W. R. Moore, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5505 (1958).
8. E. R. Lippincott, R. C. Lord, J. Am. Chem. Soc. **79**, 567 (1957).
9. W. O. Jones, Chem. and Ind. **1**, 16 (1955).
10. A. C. Cope, A. A. D'Addico, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3419 (1951).
11. S. Akvoshi, Ts. Matsuda, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2476 (1955).
12. D. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc. **77**, 5179 (1955).
13. A. C. Cope, B. D. Tiffany, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4158 (1951).
14. S. F. Schaeron, E. K. Trumbull, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1096 (1954).
15. A. C. Cope, R. M. Pike, D. F. Rugen, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4945 (1954).
16. E. O. Fischer, Ch. Palm, Z. Naturforsch. **14b**, 598 (1959).
17. В. Д. Азатян, Р. С. Гюли-Кевхян, ДАН АрмССР **20**, 3, 81 (1955).
18. A. Lieben, Monats. **23**, 60 (1902); R. Roger, D. M. Scheford, J. Chem. Soc. **1854**, 812.
19. A. Franke, A. Kroupa, F. Schweitzer, M. Winischhofer, H. Klein-Lohr, M. Just, M. Hackel, I. Reyher, R. Bader, Monats. **89**, 172 (1936).
20. R. C. Olberg, H. Pins, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc. **65**, 2260 (1943).
21. В. Д. Азатян, ДАН СССР **83**, 403 (1954).
22. G. Wittig, G. Wittenberg, Lieb. Ann. **836**, 1 (1957).
23. T. A. Manuel, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc. **82**, 366 (1960).
24. В. Д. Азатян, Р. С. Гюли-Кевхян, Л. Х. Фрейдлин, Б. Д. Полковников, Изв. АН АрмССР ХН **10**, 55 (1957).

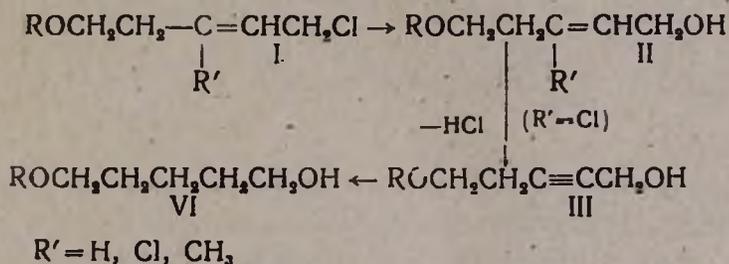
С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян

Химия аллилхлоридов

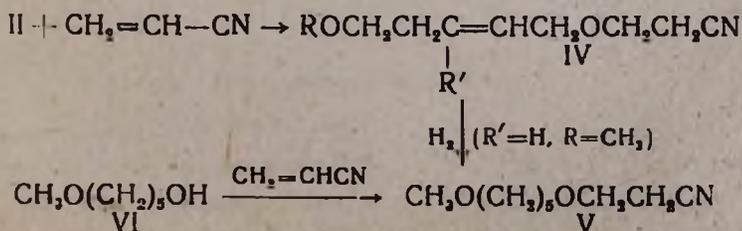
Сообщение IV. Цианэтилирование 1-алкокси-3-алкен-5-олов и превращения полученных алкоксинитрилов

Известно, что спирты алифатического, ароматического, алициклического и гетероциклического рядов в присутствии щелочных агентов подвергаются цианэтилированию с образованием нитрилов β-алкоксипропионовых кислот [1], причем первичные и вторичные спирты реагируют легче третичных.

Представляло интерес исследовать реакцию цианэтилирования 1-алкокси-3-пентен-5-олов в присутствии щелочных агентов, чтобы выяснить влияние строения этих спиртов (II, III), на течение этой реакции. Исходные этиленовые (II) и ацетиленовые спирты (III) синтезированы известным способом [3]:



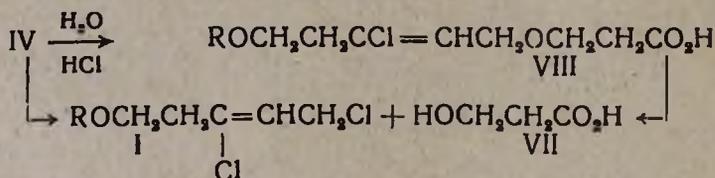
Отщеплением хлористого водорода от 1-алкокси-3-хлор-3-пентен-5-олов (II, R'=Cl) с помощью спиртового раствора едкого кали или сухого порошкообразного едкого кали без растворителя получены 1-алкокси-3-пентин-5-олы (III). Установлено, что все вышеописанные спирты (II, III, VI) гладко вступают в реакцию цианэтилирования с образованием ожидаемых β-алкоксипропионитрилов (IV). Реакция протекает с высоким выходом в присутствии 4—5%-ного сухого порошкообразного едкого кали и сравнительно малым выходом при применении водной щелочи:



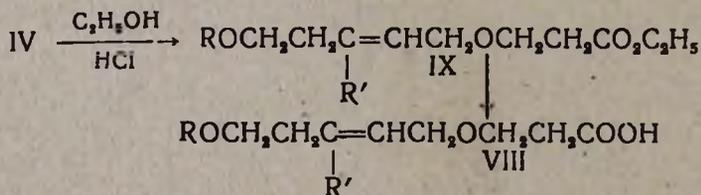
При гидрировании нитрила метоксипропионовой кислоты (IV, R' = H) в присутствии платинового катализатора в растворе сухого этилового спирта поглотилась одна молекула водорода и образовался метоксинитрил (V). Последний был получен также путем цианэтилирования 1-метоксипентан-5-ола (VI) с помощью акрилонитрила в присутствии порошкообразного едкого кали.

Интересно отметить, что при нагревании нитрилов (IV, R' = Cl) в концентрированной соляной кислоте вместо ожидаемых β-алкоксипропионовых кислот получают 1,3-дихлор-5-алкокси-2-пентены (I) и β-оксипропионовая кислота (VII). Это могло произойти двояко. Под влиянием хлористого водорода нитрил (IV) расщепляется в соответствующий дихлорид (I) и β-оксипропионитрил, последний в кислой среде гидролизует в β-оксипропионовую кислоту. Или же, что более вероятно, сначала в кислой среде нитрил (IV) гидролизует в ожидаемую β-алкоксипропионовую кислоту (VIII) с последующим расщеплением последней с образованием тех же продуктов (I, VII).

Действительно, отдельным опытом показано, что кислота (VIII) под влиянием соляной кислоты также расщепляется с образованием дихлорида (I) и β-оксипропионовой кислоты:



Реакция алкоголиза β-алкоксипропионитрилов (IV) протекает гладко при нагревании сухого спиртового раствора соответствующего нитрила, насыщенного хлористым водородом. При этом с хорошими выходами получают эфиры β-алкоксипропионовых кислот (IX):



При омылении этих эфиров с помощью водной щелочи получены ожидаемые кислоты (VIII).

Экспериментальная часть

1-Окси-3-хлор-5-алкокси-2-пентены, 1-окси-3-метил-5-алкокси-2-пентены, 1-окси-5-алкокси-2-пентены и γ-хлоркротиловый спирт получены методами, описанными нами [2] и другими авторами [3].

Гидролиз 1-хлор-3-метил-5-метокси-2-пентена. Смесь 50 г 1-хлор-3-метил-5-метокси-2-пентена [4] и 400 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия при интенсивном перемешивании кипятилась в течение 12 часов. Затем отделен верхний слой, водный слой экстрагирован эфиром, экстракт добавлен к верхнему слою и высушен сульфатом магния. Остаток после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получено 40 г смеси изомерных спиртов. Вторичной разгонкой выделено: а) 20 г 3-окси-3-метил-5-метокси-1-пентена (выход 55,5%), т. кип. 82—5° при 12 мм; n_D^{20} 1,4390; d_4^{20} 0,9192. M_{RD} найдено 37,19, вычислено 37,23.

Найдено %: С 64,78; Н 11,00

$C_7H_{14}O_2$. Вычислено %: С 64,61; Н 10,77.

б) 16 г 1-окси-3-метил-5-метоксипентена-2 (выход 44,5%), т. кип. 101—104° при 12 мм; n_D^{20} 1,4605; d_4^{20} 0,9491. M_{RD} найдено 37,50, вычислено 37,23.

Найдено %: С 65,01; Н 10,82

$C_7H_{14}O_2$. Вычислено %: С 64,61; Н 10,77.

Отщепление хлористого водорода от хлороспирта (II, R = C_2H_5 ; R' = Cl). К 17,5 г едкого кали по каплям прибавлено 20 г хлороспирта. Смесь перемешивалась в течение 30 минут при комнатной температуре. Продукт экстрагирован эфиром и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме; получено 11,5 г 1-этокси-3-пентенола-5 (выход 73%) с т. кип. 104—106°/11 мм; n_D^{20} 1,4637.

Константы совпали с литературными данными [2а].

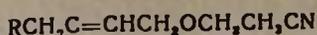
Цианэтилирование 5-алкоксиспиртов. В реакционную колбу внесено 0,5 моля соответствующего 5-алкоксиспирта и 4—5%-ного сухого порошкообразного едкого кали. При интенсивном перемешивании реакционной массы температура поддерживалась при 50—55°. Затем по каплям добавлено 0,5 моля свежеперегнанного акрилонитрила. Нагревание продолжено еще 3—4 часа при 55°. После окончания реакции содержимое колбы промыто водой, экстрагировано эфиром и высушено сульфатом магния. Остаток после удаления эфира перегнан в вакууме. Выходы и константы полученных β -алкоксипропионитрилов приведены в таблице 1.

Цианэтилирование 1-метокси-3-пентин-5-ола. Из 28 г 1-метокси-3-пентинола-5, 2 г едкого кали и 11,6 г свежеперегнанного акрилонитрила вышеописанным способом получено 26,5 г нитрила β -(метокси-3-пентин-5-ол)-пропионовой кислоты; выход 67,2%, т. кип. 128° при 4 мм; n_D^{20} 1,465; d_4^{20} 1,0184. M_{RD} найдено 45,10, вычислено 44,86.

Найдено %: N 8,19; 8,22

$C_9H_{15}O_2N$. Вычислено %: N 8,38.

Цианэтилирование 1-метокси-3-хлор-3-пентен-5-ола с водной щелочью. 25 г 1-метокси-3-хлор-3-пентен-5-ола, 25 мл воды и 4 г



R'

R	R	Выход в %	Т. кип. в С°	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	Cl	78	101—2°	3	1,4660	1,0959	40,17	40,48	8,49	8,77
CH ₃ OCH ₃	Cl	82,8	121—4°	2	1,4690	1,0940	51,71	51,27	6,71	6,87
C ₂ H ₅ OCH ₃	Cl	65,6	141—142°	6	1,4668	1,0631	56,60	55,89	5,81	6,40
C ₂ H ₇ OCH ₃	Cl	80,6	138—9°	3	1,4664	1,0496	60,14	60,50	6,10	6,04
CH ₃ OCH ₂	CH ₃	72	128—9	5	1,4610	0,9627	52,00	51,00	7,49	7,60
CH ₃ OCH ₂	H	52	98—100°	2	1,4508	0,9676	46,09	46,40	8,54	8,20

едкого кали нагревались на водяной бане до 50°. Затем по каплям добавлялось 9 г акрилонитрила. При интенсивном перемешивании реакционная масса кипятилась 10 часов. Дальнейшая обработка как описано выше. Получено 15 г (выход 44,3%) соответствующего нитрила, т. кип. 130—133° при 3 мм, n_D²⁰ 1,4705.

Гидрирование нитрила (IV, R'=H, R=CH₃). 4,5 г нитрила гидрировались в присутствии платинового катализатора (по Адамсу) в 20 мл абсолютного спирта. Поглощено 0,6 л водорода вместо требуемых 0,64 л. После удаления спирта получено 4 г насыщенного нитрила (выход 88,5%), т. кип. 102—5° при 11 мм; n_D²⁰ 1,4320, d₄²⁰ 0,9418. MR_D найдено 47,02, вычислено 46,87.

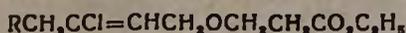
Найдено % N 8,09, 7,88

C₉H₁₇O₃N. Вычислено % N 8,10.

Алкоголиз нитрилов (IV). 50—70 мл абсолютного этилового спирта насыщены сухим хлористым водородом. Затем по каплям добавлено 0,15—0,2 моля соответствующего нитрила (IV). Смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 часов. При этом наблюдалось образование хлористого аммония. Реакционная смесь отфильтрована, и после удаления непрореагировавшего спирта к остатку добавлено 50—60 мл воды. Затем смесь экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Константы синтезированных эфиров приведены в таблице 2.

Гидролиз эфиров β-алкоксипропионовых кислот. Смесь соответствующего сложного эфира и 10%-ного раствора едкого натра (1:4) кипятилась на водяной бане в течение 5—6 часов, затем упарена до образования кристаллов. Последние подкислены соляной кислотой, кислота экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. Получены органические кислоты, хорошо растворимые в воде. Молекулярные веса полученных кислот определены методом титрования 0,1 н. раствором

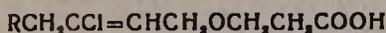
Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в С°	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Найдено в %		Вычислено в %	
						найдено	вычислено	С	Н	С	Н
H	61	100—1	1	1,4540	1,0805	51,46	51,98	51,94	7,52	52,25	7,26
CH ₂ OCH ₂	60	125	1	1,4595	1,0841	63,08	62,34	52,04	7,42	52,69	7,58
C ₂ H ₅ OCH ₂	59	148—50	6	1,4590	1,0711	67,66	66,96	54,44	7,93	53,66	6,47
C ₃ H ₇ OCH ₂	48	150—2	5	1,4574	1,0531	71,93	71,99	56,50	7,86	56,00	8,20

едкого кали в присутствии фенолфталеина. Результаты хорошо совпадают с теоретическими. Константы кислот приведены в таблице 3.

Таблица 3



R	Выход в %	Т. кип. в С°	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	54	120—2	2	1,4650	1,1067	44,35	42,11	19,78	19,80
CH ₂ OCH ₂	49	151—2	2	1,4721	1,1127	56,20	53,10	15,91	15,61
C ₂ H ₅ OCH ₂	50	155	1,5	1,4560	1,0918	59,70	57,72	14,95	15,01

Гидролиз β-алкоксипропионитрилов (IV) с помощью концентрированной соляной кислоты. Смесь 20 г нитрила (R=CH₂, R'=Cl) и 120 мл конц. соляной кислоты при перемешивании кипятилась на водяной бане в течение 12 часов. После охлаждения смесь нейтрализована поташом, при этом образовался маслянистый слой. Нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. Получено 10 г 1,3-дихлор-5-метокси-2-пентена с т. кип. 85—7° при 17 мм; n_D²⁰ 1,4751, что хорошо совпадает с литературными данными [2а]. Водный раствор солей органических кислот высушен на водяной бане, затем подкислен до кислой реакции и экстрагирован эфиром. После соответствующей обработки получено 6 г β-оксипропионовой кислоты, т. кип. 93—95° при 9 мм; n_D²⁰ 1,4590; d₄²⁰ 1,0519. Молекулярный вес найден 89,1, вычислен 90,0.

Аналогичные результаты получены при гидролизе в конц. соляной кислоте нитрила (IV, R=C₂H₅, R'=Cl) и 1-β-цианэтоксипропан-2-ола. В обоих случаях получены соответствующие дихлориды—1,3-дихлор-5-пропокси-2-пентен, 1,3-дихлорбутен-2 и β-оксипропионовая кислота.

Взаимодействие β-алкоксипропионовой кислоты VIII (R=CH₂) с конц. соляной кислотой. Смесь 5 г кислоты и 20 мл концентрированной соляной кислоты при перемешивании кипятилась на водяной бане в течение 5 часов. После соответствующей обра-

Известия XIV, 5—5

ботки получены 1,3-дихлор-5-метокси-2-пентен с т. кип. 90° при 18 мм, n_D^{20} 1,4755 и β -оксипропионовая кислота с т. кип. $99-101^\circ$ при 11 мм, n_D^{20} 1,4592.

В ы в о д ы

1. Показано, что 1-алкокси-3-хлор-3-пентен-5-олы, 1-алкокси-3-метил-3-пентен-5-олы, 1-алкокси-3-пентен-5-олы и γ -хлоркротиловый спирт в присутствии едкого кали вступают в реакцию цианэтилирования с акрилонитрилом.

2. При гидролизе 1-хлор-2-метил-5-метокси-2-пентенов получают два аллиловых спирта изомерного строения: 1-метокси-3-метил-3-пентен-5-ол, 1-метокси-3-метил-4-пентен-3-ол.

3. Установлено, что нитрилы (IV) расщепляются в конц. соляной кислоте с образованием исходных для спиртов дихлоридов—1,3-дихлор-5-алкокси-2-пентенов и β -оксипропионовой кислоты.

4. Показано, что с помощью сухого едкого кали можно с успехом отщепить хлористый водород от 1-алкокси-3-хлор-2-пентен-5-олов.

5. Изучена реакция гидролиза и алкоголиза β -алкоксипропионитрилов (IV).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 29 V 1961

Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոսունյան, Լ. Գ. Մեսրոպյան

ԱԼԼԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում IV: 1-Ալկոքսի-3-ալկեն-5-ոլների ցիանէթիլումը և ստացված ալկոքսիցիտրիլների փոխարկությունները

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է մեր լաբորատորիայում սինթեզված ալկոքսի խմբեր պարունակող էթիլենային և ացետիլենային սպիրտների ցիանէթիլման անակցիան: Պարզված է, որ չոր հիմքի ներկայությամբ, ինչպես նաև հիմքի ջրային լուծույթում հիշյալ սպիրտները ենթարկվում են ցիանէթիլման, լավ ելքերով առաջացնելով համապատասխան β -ալկոքսիպրոպիոնիտրիլներ:

Պատինի կատալիզատորի ներկայությամբ β -ալկոքսիպրոպիոնիտրիլը (IV, $R=CH_3$, $R'=H$) հիդրեզիս ստացվում է հազեցած նիտրիլ (V), որը ստացվում է նաև մեթոքսիպենտանոլի և ալրիլանիտրիլի փոխազդեցությունից: Այս նիտրիլները (IV) խիտ աղաթթվում եռացնելիս ենթարկվում են ճեղքման, առաջացնելով 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտեններ և β -օքսիպրոպիոնաթթու: Վերոհիշյալ պայմաններում β -ալկոքսիպրոպիոնաթթուն (VIII) համանման ձևով ենթարկվում է ճեղքման, առաջացնելով համապատասխան թթու (VII) և դիքլորիդ (I):

β-ալկոքսիպրոպիոնիտրիլները (IV) քլորջրածնով հագեցած չոր էթանոլի
լուծույթում և նիթարկում են ակոհոլիզի, առաջացնելով համադատասխան
թթուների էսթերներ (IX): Վերջիններս հլմք: ներկալուծյամբ հիդրոլիզվե-
լով աալիս ևն β-ալկոքսիպրոպիոնաթթուներ (VIII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. O. Bayer, Angew. Chem. 61, 229 (1949); J. H. Mac Gregor, C. Pugh. Soc. 1945, 535.
2a. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 195 (1957); 6. ЖОХ
5, 1624 (1961).
3. А. Н. Пуйовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН 5, 541 (1946); А. К. Клебан-
ский, К. К. Чевычалова, Синт. каучук 8, 16 (1935).

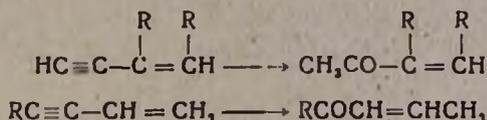
С. А. Вартанян и Ш. О. Баданян

Химия винилацетиленов

Сообщение XXVII. Гидратация винилацетиленовых фенолов и их эфиров

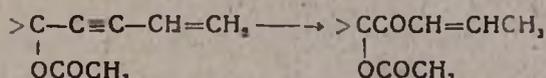
Известно, что монозамещенные ацетилены гидратируются с образованием метилкетонов [1].

При гидратации винилацетиленовых углеводородов присоединение воды идет таким образом, что в результате получаются метилвинилкетоны [2], а из алкилвинилацетиленов в основном образуются алкилпропенилкетоны [3]:

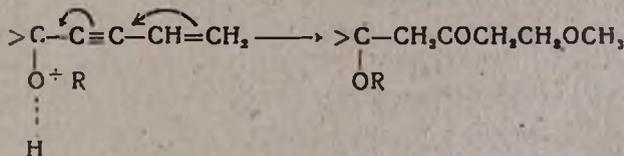


Гидратация дивинилацетиленовых углеводородов приводит к соответствующим дивинилкетонам с карбонильной группой у наиболее замещенного непредельного радикала [4].

Ацетаты винилэтинилкарбинолов в растворе 75—90%-ной уксусной кислоты в присутствии ацетата ртути при 60—80° гидратируются так, что кислород становится исключительно в α -положение к ацетокси-группе с образованием непредельных α -ацетоксикетонов [5]:



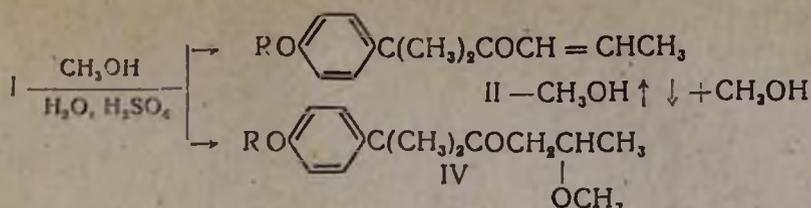
Совершенно иначе идет гидратация простых эфиров винилацетиленовых спиртов в условиях реакции Кучерова. Последние гидратируются таким образом, что в начале образуются β -кетопроизводные, которые в дальнейшем подвергаются циклизации в соответствующие тетрагидро- γ -пироны [6], а в растворе метанола в присутствии сернистой ртути получают соответствующие β -метоксикетоны, что авторы объясняют влиянием оксониевого иона [7]:



Как видно из вышесказанного, во всех случаях гидратации тройной связи монозамещенных ацетиленов получаются только метилкетоны, а в дивинилзамещенных ацетиленовых присоединение воды идет таким образом, что кислород становится к тому углеродному атому ацетиленов, который связан с наибольшим радикалом.

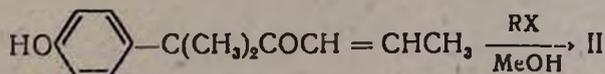
Исключения составляют такие соединения, в которых рядом с тройной связью имеются атом азота или эфирного кислорода, образующие в условиях гидратации оксониевые ионы, которые сильно влияют на направленность реакции гидратации.

С целью уточнения влияния *п*-оксибензильной и *п*-алкоксибензильной групп на направленность гидратации винилэтинильного радикала мы исследовали гидратацию винилацетиленовых фенолов и их



R = CH₃; C₂H₅; C₃H₇; изо-C₃H₇; C₄H₉; изо-C₄H₉; изо-C₅H₁₁

Интересно отметить, что с увеличением алкоксильной группы в ароматическом ядре облегчается присоединение метанола к непредельным кетонам (II). Так, например, в случае гидратации в растворе метанола *n*-бутоксид- и *n*-амилоксипроизводных (I) единственными продуктами реакции являются β-метоксикетоны (IV, R = C₄H₉; C₅H₁₁). *n*-Алкоксибензилкетоны (II, R = C₂H₅; C₃H₇) получены также из соответствующих *n*-оксибензилкетонов (II, R = H) нагреванием последних с алкилгалогенидами в присутствии едкого кали или натрия:



При нагревании β-алкоксикетонов (IV, R = C₂H₅; C₃H₇; C₄H₉) в присутствии *n*-толуолсульфокислоты происходит отщепление метанола и образуются α,β-непредельные кетоны (II).

Экспериментальная часть

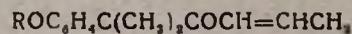
Гидратация 2-метил-2-(*n*-оксибензил)-5-гексен-3-ина.

А. В растворе метанола. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещено 20 г 2-метил-2-(*n*-оксибензил)-5-гексен-3-ина [8], добавлено 150 мл 90%-ного метанола, несколько капель серной кислоты, 4 г сульфата ртути. При перемешивании смесь нагревалась в течение трех часов при 60°. Затем, после удаления основной части метанола, продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и, после отгонки эфира, разогнан в вакууме. Получено 18,5 г 2-метил-2-(*n*-оксибензил)-4-гексен-3-она с т. кип. 173° при 5 мм, n_D^{20} 1,5498. При проведении реакции без добавления серной кислоты в течение 18–20 часов получен тот же результат.

Б. В водном растворе. Смесь 20 г 2-метил-2-(*n*-оксибензил)-5-гексен-3-ина, 150 мл 5%-ной серной кислоты, 2 г сульфата ртути нагревалась в течение 3 часов при 50–55°. Дальнейшая обработка проводилась так, как описано в предыдущем опыте. Получено 19 г 2-метил-2-(*n*-оксибензил)-4-гексен-3-она с константами вышеописанного образца.

Получение 2-метил-2-(*n*-алкоксибензил)-5-гексен-3-инов. Исходные 2-метил-2-(*n*-алкоксибензил)-5-гексен-3-ины получены известным

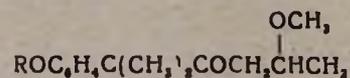
Таблица 1



R	Выход в %	Точка кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Анализ в %				Т. пл. динитрофено- нигидразо- нов в °С
						найдено	вычис- лено	найдено		вычислено		
								С	Н	С	Н	
H	93	173*	5	1,5498				76,05 76,31	7,92 7,73	76,47	7,84	
CH ₃	87	144	5	1,5298	1,0207	65,95	64,44	76,26 76,50	8,56 8,80	76,10	8,25	137—132
C ₂ H ₅	80	151—152	7	1,5262	0,9957	71,96	69,05	77,33 77,10	8,88 8,85	77,58	8,61	95
C ₃ H ₇	86	153	4	1,5165	0,9951	74,73	73,67	77,54 77,88	9,10 9,06	77,76	8,95	133
изо-C ₃ H ₇	84	155	5	1,5140	0,9956	74,37	73,67	77,48 77,60	8,65 8,64	77,76	8,95	117
C ₄ H ₉	79	161—161	3	1,5216	0,9954	79,45	78,29	77,98 77,83	9,26 9,59	78,46	9,23	86—87
изо-C ₄ H ₉	80	159—160	4	1,5198	0,9948	79,43	78,29	78,27 78,41	9,12 8,95	78,46	9,23	—
изо-C ₆ H ₁₁	75	167	3	1,5110	0,9952	82,49	82,91	78,38 78,47	9,62 9,80	78,82	9,48	не кристал- лизуется

* Т. пл. 56—57°.

Таблица 2



R	Выход в %	Точка кип. в °C	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MRD		Анализ в %				Т. пл. динитрофе- нилгидразонов в °C
						найде- но	вычис- лено	найде- но		вычис- лено		
								С	Н	С	Н	
CH ₃	51	155—156	2—3	1,5083	0,9998	74,57	71,16	71,84 71,93	8,61 8,76	72,00	8,80	126—7
C ₂ H ₅	50	153	1	1,5020	0,9976	78,09	75,78	72,40 72,34	8,51 8,83	72,72	9,09	103
C ₃ H ₇	67	163—164	2	1,5042	0,9970	82,58	80,40	73,80 73,86	9,00 8,75	73,38	9,34	101
изо-C ₃ H ₇	64	161—162	3	1,5061	0,9972	82,83	80,40	73,03 73,31	8,64 8,98	73,38	9,34	122—123
C ₄ H ₉	70	182—183	4	1,5048	0,9963	86,82	85,02	73,96 74,28	9,70 9,58	73,38	9,62	не кристал- лизуется
изо-C ₄ H ₉	75	180—181	6	1,5060	0,9970	86,94	85,02	74,45 74,68	8,93 8,89	73,98	8,62	127
изо-C ₅ H ₁₁	73	189	6	1,5055	0,9958	91,22	89,63	74,56 74,38	9,53 9,74	74,50	9,80	не кристал- лизуется

способом [9]. Из них 2-метил-2-(*n*-изобутилоксифенил)-5-гексен-3-ин имеет следующие константы: т. кип. 140° при 4 мм, n_D^{20} 1,5268, d_4^{20} 0,9451. M_{RD} найдено 77,49, вычислено 76,28.

Найдено %: С 85,03, 84,95; Н 8,88, 9,10
 $C_{17}H_{22}O$. Вычислено %: С 84,29; Н 9,09.

Константы 2-метил-2-(*n*-изоамилоксифенил)-5-гексен-3-ина: т. кип. 153° при 4 мм, n_D^{20} 1,5170, d_4^{20} 0,9448. M_{RD} найдено 81,96, вычислено 80,90.

Найдено %: С 84,44, 84,26; Н 8,91, 8,96
 $C_{18}H_{24}O$. Вычислено %: С 84,37; Н 9,37.

*Гидратация 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-5-гексен-3-инов в водном метаноле.* Смесь 20—25 г 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-5-гексен-3-инов [9], 150—200 мл 90%-ного раствора метанола, 3—4 г сернокислой ртути нагревалась при непрерывном перемешивании при 60—65° в течение 5—6 часов. Дальнейшая обработка проводилась так, как описано выше. Константы полученных 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-4-гексен-3-онов приведены в таблице 1. При проведении опыта в присутствии нескольких капель серной кислоты увеличивалась скорость реакции и сокращалась ее продолжительность, а при проведении в водных растворах (без метанола) уменьшался выход продукта реакции.

*Получение 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-5-метокси-3-гексанонов.* К смеси 10—15 г 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-5-гексен-3-ина, 100—150 мл 95%-ного раствора метанола, 3—4 г сернокислой ртути добавлялось 4—5 мл серной кислоты. Реакционная смесь нагревалась при 60—65° в течение 15—20 часов. После обычной обработки выделены соответствующие β-метоксикетоны и в незначительном количестве α,β-ненасыщенные кетоны, описанные выше. Константы полученных 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-5-метокси-3-гексанонов приведены в таблице 2.

*Отщепление метанола от 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-5-метокси-3-гексанонов.* 10 г соответствующего 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-5-метокси-3-гексанола нагревались в присутствии около 0,1 г *n*-толуолсульфокислоты при 100—120° в слабом вакууме в течение 15—20 минут. Затем смесь разогнана в вакууме. Получены с 80—90%-ным выходом соответствующие 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-4-гексен-3-оны, константы которых совпали с полученными при гидратации винилацетиленовых фэнолоэфиров (таблица 1).

*Озонирование 2-метил-2-(*n*-метоксифенил)-4-гексен-3-она.* Через раствор 4,5 г 2-метил-2-(*n*-метоксифенил)-4-гексен-3-она в 30 мл сухого хлороформа пропускался в течение 3,5 часов озонированный кислород (концентрация озона 5%). Смесь оставлена на ночь. На следующий день к смеси добавлено 30 мл 5%-ного раствора перекиси водорода, в условиях перемешивания смесь нагрета в течение 5 ча-

сов при 50°, после чего продукт нейтрализован раствором 10 г соды, трижды экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получены 1 г непрореагировавшего 2-метил-2-(*п*-метоксифенил)-4-гексен-3-она с т. кип. 145° при 1 мм; n_D^{20} 1,5075 и 0,18 г *п*-метоксифенилдиметилуксусного альдегида, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавится при 173° (из спирта). Водный раствор оставшихся солей выпарен досуха на водяной бане, подкислен концентрированной соляной кислотой, и кислоты тщательно экстрагированы эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния и после отгонки эфира выделены кристаллы (0,8 г), перекристаллизованные из этилового спирта с т. пл. 88° и молекулярным весом 193, представляющие собой *п*-метоксифенилдиметилуксусную кислоту. В остатке (0,2 г) муравьиной кислоты каломельным способом не обнаружено.

Окисление 2-метил-2-(*п*-метоксифенил)-4-гексен-3-она. В смесь 7,6 г 2-метил-2-(*п*-метоксифенил)-4-гексен-3-она и 200 мл воды при сильном перемешивании добавлялось 18,5 г порошкообразного перманганата калия в течение 3 часов. Затем осадок (двуокись марганца) отфильтрован и несколько раз промыт горячей водой. Из объединенных водных растворов нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После удаления эфира осели в незначительном количестве кристаллы, 2,4-динитрофенилгидразон которых плавится при 173° (из спирта). Водный слой выпарен досуха, подкислен концентрированной соляной кислотой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления эфира выпали кристаллы с т. пл. 88° (из спирта), представляющие собой метоксифенилдиметилуксусную кислоту. Последняя идентифицирована с предыдущим образцом; депрессии не дала.

Синтез 2-метил-2-(*п*-алкоксифенил)-4-гексен-3-онов. Смесь 10 г 2-метил-2-(*п*-оксифенил)-4-гексен-3-она, 3 г гидроксида натрия, 5—10 г соответствующего алкилгалоида и 80 мл воды нагревалась с обратным холодильником 10—15 часов. Продукт экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Полученные этим способом 2-метил-2-(*п*-этоксифенил)-4-гексен-3-он и 2-метил-2-(*п*-пропоксифенил)-4-гексен-3-он (80%) оказались идентичными с кетонами, полученными гидратацией соответствующих винилацетиленовых фенолоэфиров (таблица 1).

Гидрирование 2-метил-2-(*п*-оксифенил)-4-гексен-3-она. 3 г 2-метил-2-(*п*-оксифенил)-4-гексен-3-она гидрировались в 10 мл этилового спирта в присутствии незначительного количества платинового катализатора. Поглотилось рассчитанное количество водорода. После отгонки спирта остаток разогнан в вакууме. Получено 2,7 г 2-метил-2-(*п*-оксифенил)-3-гексанона. Т. кип. 167° при 5 мм; n_D^{20} 1,5245; d_4^{20} 1,0363. M_{rD} найдено 60,89, вычислено 60,29.

Найдено %: С 75,59, 75,29; Н 8,43, 8,89

$C_{13}H_{18}O_7$. Вычислено %: С 75,70; Н 8,37.

Динитрофенилгидразон плавится при 146—147° (из спирта).

Гидрирование 2-метил-2-(п-бутоксифенил)-4-гексен-3-она. 3 г 2-метил-2-(п-бутоксифенил)-4-гексен-3-она гидрировались аналогично вышеописанному. Получено 2,5 г 2-метил-2-(п-бутоксифенил)-3-гексанона. Т. кип. 156—157° при 5 мм; n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 0,9863. M_{RD} найдено 78,16, вычислено 78,76.

Найдено %: С 77,77, 77,95; Н 9,55, 9,77
 $C_{17}H_{26}O_2$. Вычислено %: С 77,86; Н 9,92.

Динитрофенилгидразон плавится при 110° (из спирта).

В ы в о д ы

1. Показано, что при нагревании 2-метил-2-(п-оксифенил)-5-гексен-3-ина, а также его эфиров в водном или воднометаноловом растворе в присутствии сернистой ртути и серной кислоты образуются 2-метил-2-[п-окси-(алкокси)-фенил]-4-гексен-3-оны.

2. Установлено, что реакция гидратации протекает также без добавления серной кислоты, причем в данном случае значительно медленнее.

3. При увеличении продолжительности гидратации в присутствии серной кислоты и сернистой ртути в растворе метанола происходит присоединение метанола к получающимся α,β -непредельным кетонам с образованием соответствующих β -метоксикетонов.

4. Путем окисления и озонирования полученного кетона доказано, что при гидратации винилацетиленовых фенолов и фенолоэфиров, аналогично алкилвинилацетиленам, вода присоединяется по тройной связи таким образом, что образуются только ожидаемые пропенил-кетоны.

5. При нагревании β -алкоксикетонов в присутствии каталитического количества п-толуолсульфоукислоты происходит отщепление молекулы метанола с образованием α,β -непредельного кетона.

Институт органической химии

АН АрмССР

Поступило 29 V 1961

Ս. Հ. Վարդանյան և Շ. Ն. Բադանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXVII: Վինիլացետիլենային ֆենոլների և ցրանց եթերների հիդրատացումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ացետիլիենային կապի հիդրատացման ուղղութիւնն վրա օքսիֆենիլային և ալկօքսիֆենիլային լամբերի ազդեցութիւնը պարզելու նպատակով ուսումնասիրել ենք վինիլացետիլենային ֆենոլների և նրանց եթերների հիդրատացումը: Պարզված է, որ վինիլացետիլենային ֆենոլները և նրանց եթերները հեշտութեամբ հիդրատացվում են ծծմբական թիվի նոսր լուծույթում, սնդիկի սուլֆատի ներկալութեամբ և առաջացնում են պրոպենիլ կետոնները Հիդրատացումն ըն-

թանում է նաև սնդիկի սուլֆատի ջրալին լուծույթում, առանց ծծմբական թթվի ալեկացման, սակայն այս դեպքում պահանջվում է ալեկի օրկար ժամանակ:

Ստացված կետոնների կառուցվածքը հաստատված է օքսիդացման, օզոնրման և հիդրման միջոցով:

Վինիլացետիլենային ֆինոլները, ինչպես և նրանց եթերները, ևնթարկվում են հիդրատացման նաև 90—95% մեթանոլի լուծույթում, սնդիկի սուլֆատի և ծծմբական թթվի ներկայությամբ: Այս դեպքում չհագեցած կետոնների (II) հետ միասին, վերջիններիս մեթանոլի մեկ մոլեկուլ միանալով ստացվում են նրանց համապատասխանող Զ-մեթօքսիկետոններ (IV):

Նկատված է, որ ալօքսի ոսդիկալի մեծացման հետ հեշտանում է մեթանոլի միացումը չհագեցած կետոնին (II): Օրինակ՝ պ-բուտօքսի և պ-ամիլօքսի ածանցյալների [I] հիդրատացման ժամանակ ստացվում են միայն Բ-մեթօքսիկետոններ, (IV, R = C₄H₉, C₃H₇): պ-Ալկօքսիկետոնները (II, R = C₂H₅, C₃H₇) ստացվում են նաև համապատասխան պ-օքսիֆենիլ-ածանցյալը (II, R = H) ալկիլհալոգենների հետ կծու կալիումի կամ նատրիումի ներկայությամբ տաքացնելով:

Բ-Ալկօքսիկետոնները (IV, R = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉) պ-տոլուոլսուլֆոթթվի ներկայությամբ տաքացնելիս պոկվում է մեթանոլը, առաջացնելով համապատասխան α,β-չհագեցած կետոններ (II):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. J. Thomas, K. N. Compell, G. F. Henion, J. Am. Chem. Soc. **60**, 718 (1938); E. A. Bried, G. F. Henion, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1717 (1938).
2. A. H. Чурбаков, В. Н. Рязанцев, ЖПХ **13**, 1464 (1940); H. B. Duxtra, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2255 (1935); К. А. Оглоблин, ЖОХ **18**, 2153 (1948).
3. Б. С. Купин, А. Л. Петров, ЖОХ **29**, 2281 (1959).
4. И. Н. Назаров, Усп. химии **20**, 71 (1951).
5. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, ЖОХ **27**, 115, 2128, 2629 (1957).
6. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН **10**, 125 (1957).
7. С. Г. Мацоян, Г. А. Чухаджян, С. А. Вартамян, ЖОХ **29**, 451 (1959).
8. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН **1941**, 431; **1942**, 392; С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 251 (1960).
9. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян, Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 419 (1960).

М. Т. Дангян и Э. Г. Месропян

Синтез некоторых новых барбитуратов и тиобарбитуратов

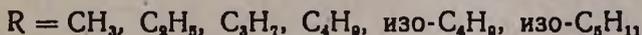
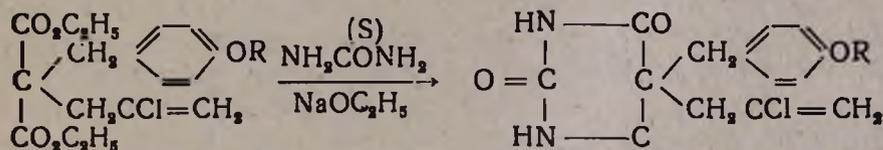
Как известно, 5,5-двузамещенные барбитуровые и тиобарбитуровые кислоты получили широкое применение в практике.

Помимо снотворных и обезболивающих свойств, барбитуровые кислоты обладают противовоспалительными и бактериостатическими свойствами, снижают кровяное давление и находят применение в лечении сахарного диабета. Тиобарбитуровые кислоты используются в фотографической практике, применяются в качестве ингибиторов окисления, катализаторов полимеризации галогенных винилов и стирола [1].

В ряду известных барбитуровых и тиобарбитуровых кислот, описанных в литературе, мы не нашли таких, которые содержали бы *п*-алкоксибензильный и *β*-хлораллиловый радикалы.

Синтез таких новых барбитуровых и тиобарбитуровых кислот может, вероятно, представить некоторый практический интерес, ввиду чего мы провели настоящую работу по их синтезу.

5-(4-Алкоксибензил)-5-(2-хлораллил)-барбитуровые и 5-(4-алкоксибензил)-5-(2-хлораллил)-тиобарбитуровые кислоты нами синтезировались по следующей схеме: -



Экспериментальная часть

Ввиду общности методики получения синтезированных барбитуровых кислот в качестве примера приводим описание получения лишь одной из них.

5-(4-Алкоксибензил)-5-(2-хлораллил)-барбитуровые кислоты [2, 3]. В колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, вливается 10 мл абсолютного этилового спирта и к нему прибавляется 0,69 г (0,03 г-ат.) металлического натрия. К еще теплomu алкоголяту прибавляются 1,2 г (0,02 моля) сухой мочевины и 5 г (0,013 моля) диэтилового эфира 4-алкоксибензил-2-хлораллил-малоновой кислоты, растворенных в 10 мл абсолютного спирта. Смесь нагревается на сплаве Вуда 10 часов при температуре 115—125°. После отгонки спирта оставшаяся очень густая маслянистая масса растворяется в воде и подкисляется соляной кислотой до кислой реакции на конго.

Выделившаяся маслянистая масса закристаллизовалась. Кристаллы перекристаллизованы из водного спирта.

Все остальные опыты проведены аналогично.

Выходы, температуры плавления и данные элементарного анализа синтезированных барбитуровых кислот приведены в таблице 1.

Таблица 1

R	Выход %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %			
			N		Cl	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	70,1	—	8,80	8,73	10,84	11,07
C ₂ H ₅	53,0	173	7,94	8,32	10,50	10,54
C ₃ H ₇	60,0	141	8,00	7,98	9,35	10,10
C ₄ H ₉	65,2	140—42	7,21	7,68	9,31	9,79
изо-C ₄ H ₉	70,1	136—38	7,33	7,68	9,43	9,79
изо-C ₅ H ₁₁	54,3	145	7,05	7,39	9,01	9,37

Получение 5-(4-алкоксибензил)-5-(2-хлораллил)-тиобарбитуровых кислот. Аппаратура и ход опыта аналогичны предыдущему. К 10 мл абсолютного спирта через холодильник добавляется 0,69 г (0,03 г-ат.) металлического натрия. Еще к теплomu алкоголяту прибавляется 1,52 г (0,02 моля) сухой тиомочевины и 5 г (0,013 моля) диэтилового эфира 4-алкоксибензил-2-хлораллилмалоновой кислоты, растворенных в 10 мл теплого абсолютного спирта. Смесь нагревается на сплаве Вуда 10 часов при температуре 110—120°. Дальнейшая обработка аналогична предыдущему. Выходы, температуры плавления и данные элементарного анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2

R	Выход %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %			
			Cl		N	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	60,1	—	10,00	10,46	7,96	8,27
C ₂ H ₅	64,3	161	9,8	10,07	7,94	7,91
C ₃ H ₇	67,00	150	9,26	9,68	7,26	7,64
C ₄ H ₉	71,4	135—137	8,81	9,06	7,005	7,35
изо-C ₄ H ₉	69,3	127—129	8,78	9,06	6,95	7,35
изо-C ₅ H ₁₁	54,0	120—122	8,67	8,99	7,00	7,09

Выводы

1. Конденсацией диэтиловых эфиров 4-алкоксибензил-2-хлораллилмалоновых кислот с мочевиной в присутствии алкоголята натрия синтезировано 6 новых 5-(4-алкоксибензил)-5-(2-хлораллил)-барбитуровых кислот с выходом 53—70%, а конденсацией этих же эфиров с тиомочевиной—6 новых 5-(4-алкоксибензил)-5-(2-хлораллил)-тиобарбитуровых кислот.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 20 VI 1961

Մ. Յ. Դանդյան և Է. Գ. Մեսրոպյան

ՄԻ ՔԱՆԻ ՆՈՐ ԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ԹԻՈԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ե,Ե-Նրկտեղակալված բարբիտուրաթթուները և թիոբարբիտուրատները, որոնք իրենց կառուցվածքում մեծ մասամբ պարունակում են կրկնակի կապ, վերջին ժամանակներս լայն կիրառություն են ստացել պրակտիկայում: Այդ պատճառով ներկա հոդվածում նկարագրվող նոր բարբիտուրաթթուների և թիոբարբիտուրաթթուների սինթեզը կարող է որոշ գործնական հետաքրքրություն ներկայացնել: Նրարց սինթեզն իրականացրել ենք նատրիումի ակտհոլատի ներկայությամբ 4-ալկոքսիբենզիլ-2-քլորալլիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերները միզանյութի և թիոմիզանյութի հետ կոնդենսելու միջոցով: Ստացված են 5-(4-ալկոքսիբենզիլ)-5-(2-քլորալլիլ) բարբիտուրաթթուներ և 5-(4-ալկոքսիբենզիլ)-5-(2-քլորալլիլ) թիոբարբիտուրաթթուներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

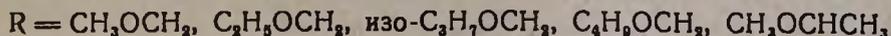
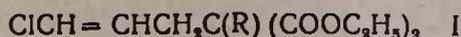
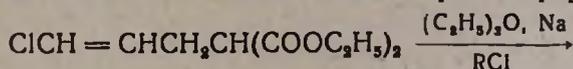
1. Р. Я. Левина, Ф. К. Величко, Усп. химии 29, 930 (1960).
2. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 211 (1959).
3. Г. Т. Татевосян, М. Г. Тутерян, ЖПХ 20, 287 (1947).

М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян и Г. А. Маркарян

Получение α -алкоксиалкил- γ -хлораллилуксусных кислот

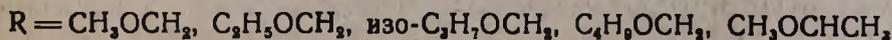
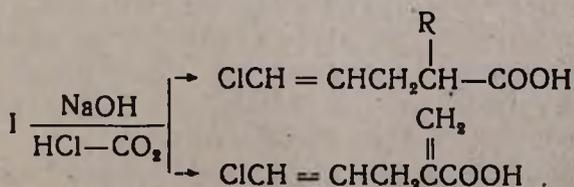
Для изучения влияния алкоксильных групп на реакцию окисления замещенных γ -хлораллилуксусных кислот и образование α -замещенных- γ -карбоксибутиролактонов [1] нами синтезированы и охарактеризованы некоторые диэтиловые эфиры α -алкоксиалкил- γ -хлораллилмалоновых кислот и соответствующие уксусные кислоты.

Диэтиловые эфиры получены взаимодействием α -хлоралкилалкиловых эфиров с диэтиловым эфиром γ -хлораллилмалоновой кислоты [2] с использованием металлического натрия в эфире по общей схеме:



Реакция протекает экзотермично, и при прибавлении α -хлоралкилалкилового эфира очень быстро достигается нейтрализация. Выходы продуктов реакции составляют 52—80% от теории и существенным образом зависят от порядка введения заместителей в малоновый эфир. Хлораллильный остаток следует вводить в первой стадии алкилирования. Обратное введение приводит к образованию побочных продуктов.

Диэтиловые эфиры α -алкоксиалкил- γ -хлораллилмалоновых кислот были гидролизированы и декарбоксилированы до соответствующих уксусных кислот. Установлено, что декарбоксилирование необходимо проводить под уменьшенным давлением, так как при атмосферном давлении ($\text{R} = \text{CH}_3\text{OCH}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2, \text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2, \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2$) увеличивается выход побочного продукта—метилена- γ -хлораллилуксусной кислоты—за счет отщепления соответствующего спирта. В случае же $\text{R} = \text{CH}_2\text{OCHCH}_3$ отщепляется метиловый спирт и образуется этилиден- γ -хлораллилуксусная кислота потому, что алкокси-группа находится в β -положении относительно карбоксильной группы. Нами характеризуется только метилена- γ -хлораллилуксусная кислота:



Экспериментальная часть

Диэтиловые эфиры α -алкоксиалкил- γ -хлораллилмалоновых кислот. В однолитровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с затвором, капельной воронкой и эффективным обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, взято 150 мл абсолютного диэтилового эфира и 0,4 г-ат. свеженарезанного натрия и при охлаждении колбы в водяной бане из капельной воронки медленно прилито 93,8 г (0,04 моля) диэтилового эфира γ -хлораллилмалоновой кислоты. Поддерживая температуру бани в пределах 40—45°, реакционную смесь нагрели до полного растворения, после чего охладили и при непрерывном перемешивании к ней по каплям прибавили 0,4 моля α -хлоралкилалкилового эфира. Перемешивание продолжалось до исчезновения щелочной реакции (10—20 мин.). Затем соль растворена в возможно малом количестве воды, эфирный слой отделен и высушен над обезвоженным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Выходы диэтиловых эфиров α -алкоксиалкил- γ -хлораллилмалоновых кислот рассчитаны на диэтиловый эфир γ -хлораллилмалоновой кислоты. Константы и данные элементарных анализов полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1

$$\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\overset{\text{R}}{\text{C}}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$$

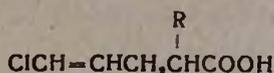
R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ Cl в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃ OCH ₂	52,4	127—37	4	1,4550	1,1229	66,97	67,28	12,74	13,10
C ₂ H ₅ OCH ₂	61,2	128—37	5—6	1,4535	1,1025	71,58	71,76	12,13	12,03
изо-C ₃ H ₇ OCH ₂	68,9	132—40	5—6	1,4500	1,0803	76,20	76,23	11,6	12,13
C ₄ H ₉ OCH ₂	79,4	138—50	5—6	1,4520	1,0653	80,82	81,27	11,07	11,22
CH ₃ OCH ₂ CH ₂	70	133—37	5	1,4580	1,1245	71,58	71,00	12,13	12,51

α -Алкоксиалкил- γ -хлораллилуксусные кислоты. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл взят раствор 30 г (0,75 моля) едкого натра в 50 мл воды и к нему медленно прибавлено 0,25 моля диэтилового эфира алкоксиалкил- γ -хлораллилмалоновой кислоты. Смесь при перемешивании нагрета на кипящей водяной бане в течение 3—5 часов, после чего для растворения добавлено возможно малое количество воды. Неомыленный продукт экстрагирован эфиром, водный слой подкислен разбавленной соляной кислотой до кислой реакции, образовавшийся маслянистый слой отделен от водного, водный дважды экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки, присоединенные к основному

слою, промыты небольшим количеством воды и высушены над обезвоженным сернистым натрием. После отгонки эфира остаток декарбоксилирован и перегнан под уменьшенным давлением.

Константы полученных соединений приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR		Анализ Сl в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃ OCH ₂	63,7	130—4	3	1,4730	1,1868	42,10	42,15	20,00	20,61
C ₂ H ₅ OCH ₂	64,6	141—2	6	1,4690	1,1473	46,72	46,70	18,46	18,75
изо-C ₃ H ₇ OCH ₂	44,1	141	5	1,4645	1,1131	51,31	51,24	17,19	17,69
C ₄ H ₉ OCH ₂	74	151—3	5	1,4660	1,0855	55,86	56,26	16,10	16,52
CH ₃ OCHCH ₂	45	129—31	3—4	1,4820	1,1604	47,72	47,25	18,46	19,13
CH ₂	—	122—26	5	1,4755	1,1770	35,06	35,06	24,23	23,72

Выводы

1. Взаимодействием α-хлоралкилалкиловых эфиров с натриевым производным диэтилового эфира γ-хлораллилмалоновой кислоты в среде абсолютного эфира получены диэтиловые эфиры алкоксиалкил-γ-хлораллилмалоновых кислот с выходом 52—80% от теории. Гидролизом и декарбоксилированием последних получены алкоксиалкил- и метилен-γ-хлораллилуксусные кислоты.

2. Выходы замещенных диалкилпроизводных существенно зависят от порядка введения заместителей. Найдено, что хлораллильный остаток следует вводить в первой стадии алкилирования.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 29 V 1961

Մ. Տ. Դանդյան, Գ. Մ. Շահնազարյան եւ Գ. Ա. Մարգարյան

α-ԱԼԿՕՔՍԻԱԼԿԻԼ-Գ-ՔԼՈՐԱԼԼԻԼՔԱՑԱԽԱՐՅՈՒՆԵՐԻ ԱՏԱՑՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Տեղակալված Գ-քլորալլիլքացախաթթուների օքսիդացման ռեակցիայի վրա ալկօքսիալիլի խմբերի ազդեցությունն ուսումնասիրելու և α-փոխարինված Գ-կարբօքսիբուտիրալակտոնների ստանալու համար սինթեզել և բնութագրել ենք մի քանի α-ալկօքսիալիլի-Գ-քլորալլիլմալոնաթթվական դիէթիլէսթերներ և համապատասխան քացախաթթուներ:

Մինթեզը իրականացված է α -քլորալիլալիլիլթերներին և γ -քլորալիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերի փոխադրեցութեամբ, օգտագործելով մետաղական նատրիում իներտ միջավայրում (եթեր):

Բնակցիան էկզոթերմիկ է. α -քլորալիլալիլիլթերն ավելացնելիս շատ արագ տեղի է ունենում շեղոքացում:

Ելքերը կազմում են տեսականի 52—80%՝-ը: Մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի ալիլման ժամանակ անհրաժեշտ է 1,3-դիքլորպրոպենը մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի հետ կոնդենսել ալիլման առաջին աստիճանում, հակառակ դեպքում ստացվում են կոդմակի նյութեր, որոնք իջեցնում են ռեակցիայի հիմնական նյութի ելքը: Երկտեղակալված մալոնաթթվի դիէթիլէսթերները հիմնական հիդրոլիզի և դեկարբոքսիլման ենթարկելուց հետո ստացել ենք α -ալիլօքսիալիլ- γ -քլորալիլքացալաթթուներ և մեթիլեն- γ -քլորալիլքացալաթթու, որոնք օգտագործվել են α -ալիլօքսիալիլ- γ -կարբոքսիբուտիրալակտոնների ստացման համար:

Լ Ի Թ Ե Թ Ե Ը Ր Ա

1. Մ. Թ. Ըանգյան, Գ. Մ. Տախնազարյան, *Изв. АН АрмССР*, ХН 12, 353 (1959); *ЖОХ* 31, 1643 (1961).
2. A. J. Hill, E. J. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 44, 2594 (1922).

А. Л. Миджоян и М. А. Калдрикян

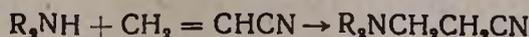
Исследования в области производных бензофурана

Сообщение VI. Некоторые реакции бензофурфурил- и 2,3-дигидробензофурфурилламинанов

В предыдущих сообщениях [1] нами описан метод синтеза бензофурфурил- и 2,3-дигидробензофурфурилламинанов, представляющих некоторый интерес с биологической точки зрения. Одновременно они являются и ценными исходными продуктами для создания новых фармакологически активных соединений.

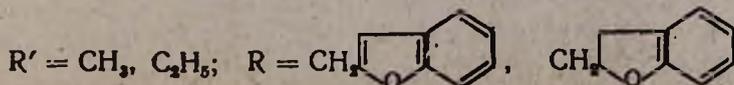
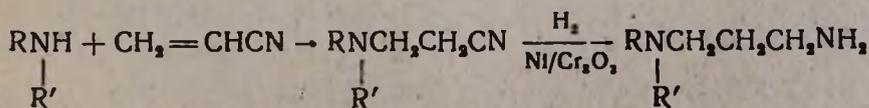
В настоящей работе приводятся результаты исследований некоторых реакций с бензофурфурил- и 2,3-дигидробензофурфурилламинами. Одной из этих реакций является цианэтилирование упомянутых аминов при помощи акрилонитрила.

Известно, что при цианэтилировании аминов образуются β-аминопропионитрилы



В то время как первичные амины с акрилонитрилом реагируют очень бурно и в присутствии значительного избытка акрилонитрила могут быть получены также продукты дистицилирования, в случае вторичных аминов единственным продуктом реакции является β-диалкиламинопропионитрил. С низкомолекулярными вторичными аминами реакция протекает бурно и требует охлаждения; с высокомолекулярными аминами необходимо нагревание до 100°, а иногда и применение катализатора.

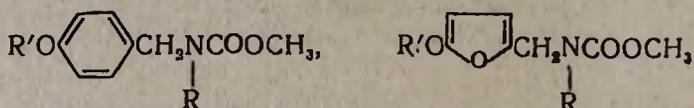
Продукты цианэтилирования вторичных аминов, имеющие практическое и синтетическое значение, легко подвергаются гидрогенизации и дают триметилендиамины, многие из которых входят в состав физиологически активных препаратов. В связи с этим представлял интерес синтез бензофурфурил- и 2,3-дигидробензофурфурилламинапропионитрилов при помощи реакции цианэтилирования и каталитического восстановления последних в присутствии катализатора никель на окиси хрома по следующей схеме:



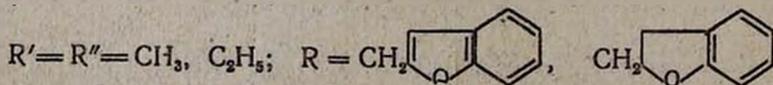
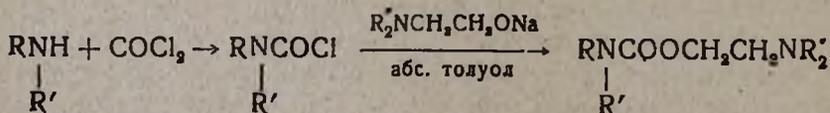
Реакция цианэтилирования осуществлена обычным способом. На один моль соответствующего амина взято 1,1 моля перегнанного акрилонитрила. Полученная смесь оставалась на ночь, затем нагревалась на водяной бане в течение 2—3 часов. Гидрогенизация бензофурфурил- и 2,3-дигидробензофурфурилалкиламинопропионитрилов проведена в автоклаве в присутствии насыщенного аммиачного раствора метанола и катализатора Ni/Cr_2O_3 при 110—120° и 80 атм.

Некоторые физико-химические константы и выходы бензофурфурил- и 2,3-дигидробензофурфурилалкиламинопропионитрилов и соответствующих триметилендиаминов приведены в таблицах 1 и 2.

Бензофурфурил- и 2,3-дигидробензофурфурилалкиламины используются также при получении хлорангидридов N-замещенных карбаминовых кислот и уретанов, относящихся к группе физиологически активных соединений. В литературе последних лет встречаются указания о том, что этиловый эфир карбаминовой кислоты обладает, кроме наркотических свойств, и канцеролитическими свойствами. В связи с этим в нашем институте уже были получены метиловые эфиры алкил-4-алкоксибензил- и алкил-5-алкоксиметилфурфурил-2-карбаминовых кислот [2]:

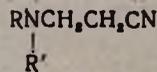


предварительное фармакологическое изучение которых показало, что некоторые производные задерживают рост опухолей. С целью исследования изменения биологических свойств отмеченных уретанов при конденсации бензольного и фуранового колец нами в свое время получены метиловые эфиры бензофурфурилалкилкарбаминовых кислот [1], однако они оказались нерастворимыми в воде, что затрудняло их биологическое испытание. Поэтому представлялся интересным синтез диалкиламиноэтиловых эфиров бензофурфурил- и 2,3-дигидробензофурфурилалкилкарбаминовых кислот путем взаимодействия соответствующих хлорангидридов, полученных при реакции бензофурфурил- и 2,3-дигидробензофурфурилалкиламинов с фосгеном, с натриевыми алкоголятами диалкиламиноэтанола:



Хлорангидриды бензофурфурил- и 2,3-дигидробензофурфурилалкилкарбаминовых кислот использованы в реакции с диалкиламинами и получены соответствующие диалкиламиды или производные замещенной мочевины:

Таблица 1



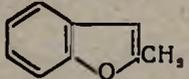
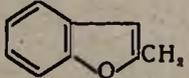
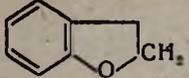
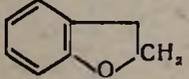
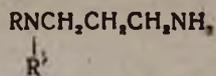
R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Анализ в %					
							найдено	вычислено	С		Н		N	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
	CH ₃	89,1	160—161	2	1,1033	1,5510	61,95	61,23	72,87	72,87	6,49	6,58	13,05	13,07
	C ₂ H ₅	82,5	164—166	2	1,0838	1,5430	66,39	65,87	73,77	73,64	7,30	7,06	11,97	12,27
	CH ₃	83,3	189—190	6	1,0878	1,5315	61,55	61,72	72,09	72,19	7,66	7,45	12,82	12,94
	C ₂ H ₅	78,2	170—172	4	1,0656	1,5240	66,12	66,33	72,78	73,01	8,00	7,87	12,31	12,16

Таблица 2



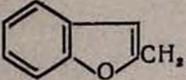
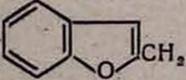
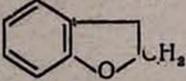
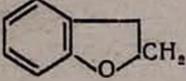
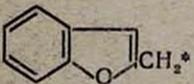
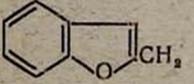
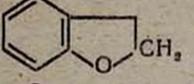
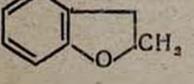
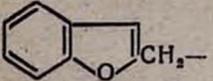
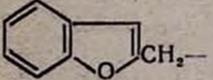
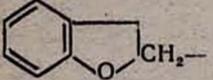
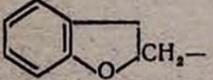
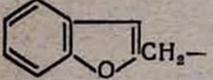
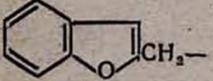
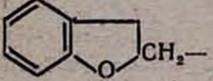
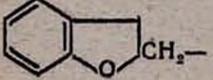
R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR D		Анализ в %					
							найдено	вычислено	C		H		N	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
	CH ₃	77,0	145—146	2	1,0653	1,5220	65,47	64,97	71,79	71,52	8,55	8,31	12,70	12,83
	C ₂ H ₅	70,0	150—151	2	1,0498	1,5450	69,95	69,58	72,18	72,37	8,56	8,67	12,38	12,05
	CH ₃	58,2	158—159	4	1,0431	1,5300	65,24	65,45	70,59	70,87	9,04	9,15	12,48	12,71
	C ₂ H ₅	56,4	159—160	3	1,0316	1,5240	69,83	70,06	71,49	71,78	9,32	9,46	11,65	11,95

Таблица 3

		$\begin{array}{c} \text{RNCOCI} \\ \\ \text{R}' \end{array}$															
R	R'	Выход %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Анализ в %								
							найдено	вычислено	C		H		N		Cl		
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
	CH ₃	80,5	161—162	3	—	—	—	—	58,74	59,07	4,77	4,50	6,35	6,26	15,88	15,85	
	C ₂ H ₅	90,3	167—168	3	1,2273	1,5585	62,46	62,04	60,78	60,63	5,20	5,08	6,05	5,89	15,02	14,91	
	CH ₃	82,4	172—173	4	1,2606	1,5452	56,69	57,89	58,84	58,54	5,69	5,35	6,43	6,20	15,53	15,71	
	C ₂ H ₅	83,6	156—158	2	1,2136	1,5440	62,35	62,51	60,14	60,12	6,04	5,88	6,09	5,84	14,99	14,79	

* Вещество плавится при 72—73°.

R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. °C	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		А н а л и з в %					
								найдено	вычислено	С		Н		N	
										найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
	CH ₃	CH ₃	82,0	195—196	4	1,1136	1,5280	76,41	76,24	65,21	65,19	7,12	7,29	9,99	10,14
	CH ₃	C ₂ H ₅	72,6	180—182	2	1,0861	1,5230	85,60	85,48	66,50	67,07	8,08	7,94	9,39	9,21
	CH ₃	CH ₃	81,9	169—170	2	1,1060	1,5118	75,49	76,71	64,67	64,72	8,04	7,96	9,99	10,06
	CH ₃	C ₂ H ₅	70,4	190—192	3	1,0778	1,5110	85,15	85,95	66,54	66,63	8,33	8,55	9,39	9,14
	C ₂ H ₅	CH ₃	82,0	194—195	3	1,0929	1,5280	81,80	80,87	66,41	66,18	7,79	7,63	9,38	9,64
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	69,7	186—187	2	1,0525	1,5160	90,60	90,10	67,65	67,89	8,12	8,23	8,99	8,79
	C ₂ H ₅	CH ₃	83,3	188—189	3	1,0770	1,5100	81,16	81,33	66,01	65,72	8,52	8,27	9,38	9,58
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	69,1	188—190	2	1,0596	1,5030	89,37	90,57	67,32	67,46	8,49	8,80	9,11	8,75

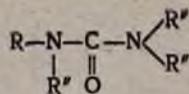
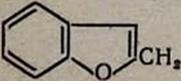
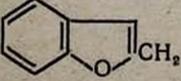
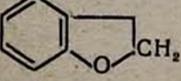
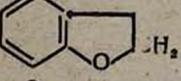
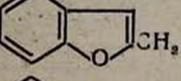
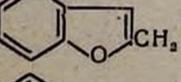
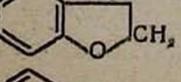


Таблица 5

R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %					
								найдено	вычислено	C		H		N	
										найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
	CH ₃	CH ₃	84,3	182—183	5	1,1397	1,5577	65,67	65,04	67,20	67,21	7,04	6,94	11,95	12,06
	CH ₃	C ₂ H ₅	82,7	178—180	3	1,0970	1,5425	74,74	74,27	69,16	69,20	7,75	7,74	10,95	10,76
	CH ₃	CH ₃	84,0	169—170	4	1,1216	1,5370	65,29	65,71	66,93	66,64	7,94	7,74	11,74	11,95
	CH ₃	C ₂ H ₅	82,6	181—182	3	1,0912	1,5250	73,67	74,94	68,37	68,67	8,30	8,45	10,69	10,67
	C ₂ H ₅	CH ₃	86,7	172—174	4	1,1196	1,5505	70,13	69,65	68,21	68,26	7,32	7,36	11,49	11,37
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	91,7	172—173	2	1,0785	1,5355	79,24	78,89	70,16	70,04	8,33	8,08	10,37	10,20
	C ₂ H ₅	CH ₃	94,1	174—175	4	1,0987	1,5285	69,31	70,32	68,03	67,71	8,22	8,18	11,58	11,28
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	92,9	175—176	2	1,0678	1,5185	78,49	79,56	69,39	69,53	8,48	8,75	10,01	10,13

Диалкиламиноэтиловые эфиры N-алкилбензофурфурил- или N-алкил-2,3-дигидробензофурфурилкарбаминовых кислот. В смеси 0,05 моля диалкиламиноэтанола и 35 мл абсолютного толуола растворяют 0,025 г-ат. натрия. При нагревании и перемешивании к полученному алкоголяту медленно прибавляют 0,05 моля бензофурфурилалкил- или 2,3-дигидробензофурфурилалкиламина в 25 мл абсолютного толуола. Затем реакционную смесь нагревают 1—2 часа. Фильтруют образовавшийся хлористый натрий и промывают абсолютным толуолом. После отгонки толуола остаток перегоняют в вакууме (табл. 4).

Диалкиламиды N-алкилбензофурфурил- и N-алкил-2,3-дигидробензофурфурилкарбаминовых кислот. К смеси 0,2 моля диалкиламина и 50 мл абсолютного бензола при охлаждении льдом прибавляют 0,1 моля хлорангирида N-алкилбензофурфурил- или N-алкил-2,3-дигидробензофурфурилкарбаминовой кислоты. Затем содержимое колбы нагревают на водяной бане в течение 5—6 часов. Фильтруют хлоридрат диалкиламина и промывают абсолютным бензолом. После отгонки бензола остаток перегоняют в вакууме (табл. 5).

Выводы

1. Изучена реакция цианэтилирования в ряду бензофурфурил- и 2,3-дигидробензофурфурилалкиламинов. Взаимодействием последних с акрилонитрилом получено 4 аминонитрила, каталитическим восстановлением которых в автоклаве в присутствии катализатора никель на окиси хрома синтезировано 4 γ -(N-алкилбензофурфурил)- и γ -(N-алкил-2,3-дигидробензофурфурил)-триметилендиамина.

2. Взаимодействием бензофурфурил- и 2,3-дигидробензофурфурилалкиламинов с фосгеном синтезировано 4 хлорангирида соответствующих карбаминовых кислот, которые использованы в реакции с диалкиламиноэтанолами и диалкиламинами; получено 8 уретанов и 8 диалкиламидов карбаминовых кислот.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 15 VII 1961

Ա. Լ. ՄԵՆՈՅԱՆ և Մ. Հ. ԿԱՂԻԿՅԱՆ

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԵՆԶՈՖՈՐՖՈՐԱՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VI: Բենզոֆուրֆուրիլ- և 2,3-դիհիդրոբենզոֆուրֆուրիլալկիլամինների մի քանի ածականները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ հաղորդումների մեջ նկարագրված է բենզոֆուրֆուրիլ- և 2,3-դիհիդրոբենզոֆուրֆուրիլալկիլամինների սինթեզը, որոնք ներկայացնում են հետաքրքրությունը քիմիական ստուգման, ինչպես նաև օրգանական սինթեզի տեսակետից:

Ներկա հաղորդման մեջ, բերվում են բենզոֆուրֆուրիլ—և 2,3-դիհիդրո-բենզոֆուրֆուրիլալկիլամինների մի քանի ռեակցիաների ուսումնասիրման արդյունքները: Այդ ռեակցիաներից—ցիանէթիլման ռեակցիան իրականացրել ենք սովորական ձևով: 1 մոլ ամինի և 1,1 մոլ թարմ թորված ալրիլոնիտրիլի խառնուրդը թողել ենք մի գիշեր և հետո տաքացրել ջրալին բաղնիքի վրա 2—3 ժամ: Ստացված բենզոֆուրֆուրիլ—և 2,3-դիհիդրոբենզոֆուրֆուրիլալկիլամինոպրոպիոնիտրիլները ենթարկել ենք կատալիտիկ վերականգման ավտոկլավում մեթանոլի հագեցած ամլակալին լուծույթի և նիկել քրոմի—օքսիդի վրա կատալիզատորի ներկալուծված 110—120 և 80 մթն. ճնշման տակ:

Բենզոֆուրֆուրիլ և 2,3-դիհիդրոբենզոֆուրֆուրիլալկիլամինները ոգտագործել ենք նաև N-տեղակալված կարբամինաթթուների քլորանհիդրիդներ և ուրետաններ ստանալու համար: Այդ նպատակով վերոհիշյալ ամինները փոխազդեցության մեջ ենք դրել ֆոսգենի հետ և ստացել ենք N-տեղակալված կարբամինաթթուների քլորանհիդրիդներ: Վերջիններս զիալկիլամինոէթանոլների նատրիումական ալկոհոլատների հետ ռեակցիայի մեջ ենք դրել և սինթեզել N-տեղակալված կարբամինաթթուների դիալկիլամինոէթիլէսթերները: Բենզոֆուրֆուրիլ— և 2,3-դիհիդրոբենզոֆուրֆուրիլալկիլկարբամինաթթուների քլորանհիդրիդների և դիալկիլամինների փոխազդեցությունից օտացել ենք տեղակալված միզանյութի ածանցեալներ:

Փորցել ենք վերջիններս վերականգնել լիթիումի ալյումահիդրիդով մինչև ոչ սիմետրիկ մեթիլենդիամիններ, բայց դրական արդյունքներ չենք ստացել:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, М. А. Калдрикян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 55 (1960); 13, 365 (1960).
2. А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 351 (1958); А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, там же 356 (1958); А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. Л. Папаян, там же, 429 (1958).

Г. Т. Есаян, Э. Е. Оганесян и Г. А. Конджикян

Синтез карбаматов и тиокарбаматов на базе 1,3-дихлорбутена-2

Карбаматы и тиокарбаматы приобретают все большее значение в народном хозяйстве, в частности как средства борьбы с вредителями, болезнями и сорняками сельскохозяйственных культур.

Изопропил-N-фенилкарбамат (ИФК) и изопропил-N-3-хлорфенилкарбамат (хлор-ИФК) являются активными избирательными гербицидами, подавляющими рост злаковых растений [1].

Высокой инсектицидной активностью обладают О-(1-фенил-3-метилпиразолил-5)-N,N-диметилкарбамат (пиролан), 5,5-диметилдигидро-резорцил-N,N-диметилкарбамат (диметан) и другие карбаматы [2]. В последние годы ведутся широкие исследования по внедрению в сельское хозяйство α -нафтил-N-метилкарбамата (севин), который показывает высокую инсектицидную активность, будучи в то же время безопасным для теплокровных [3].

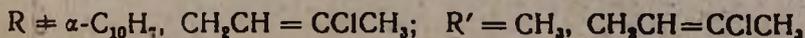
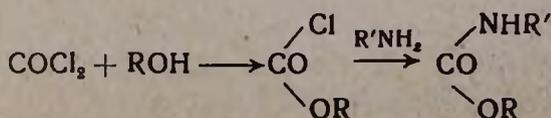
Среди солей и эфиров дитиокарбаминовой кислоты имеются нематоциды [4], как метил-N,N-диметилтиокарбамат (цистогон), фунгициды [5]—N,N-диметилдитиокарбамат натрия (ванцид), цинка (циран), этиленбисдитиокарбамат натрия (набам) и другие.

Гербицидной активностью обладают N-метилдитиокарбамат натрия (вапам) [6] и N,N-диэтил-(2-хлораллил)-дитиокарбамат (вегадекс) [7].

В настоящем сообщении приведены результаты работ по синтезу на базе 1,3-дихлорбутена-2 трех аналогов севина— α -нафтил-N- γ -хлоркротил-, γ -хлоркротил-N-метил- и γ -хлоркротил-N- γ -хлоркротилкарбаматов, а также γ -хлоркротил-N,N-диэтилдитиокарбамата, который по строению близок вышеупомянутому вегадексу.

Предложено два пути синтеза севина [3]—взаимодействием метилизоцианата с α -нафтолом и действием метиламина на продукт конденсации фосгена с α -нафтолом.

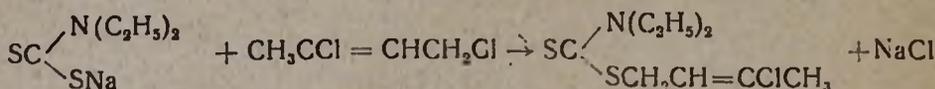
Для получения карбаматов, содержащих γ -хлоркротильную группу, нами был избран второй путь. Так как в указанной ссылке нет экспериментальных подробностей, мы руководствовались данными по получению нафтил-N-алкилкарбаматов, приведенными в статье Липовича [8]:



Попытки получить один из аналогов севина— α -нафтил- γ -хлоркротилкарбамат действием γ -хлоркротиламина на продукт конденсации α -нафтола с дифосгеном, аналогично реакции анилина с алкилтрихлорметилкарбонатами [9], где наряду с карбаматом образуется и симм-дифенилмочевина, не привели к положительным результатам.

Судя по образованию ди-(γ -хлоркротил)-мочевины, реакция имела место, однако в этом случае выделить чистый карбамат не удалось. Нами показано, что сам севин получается гладко этим путем.

γ -Хлоркротил-*N,N*-диэтилдитиокарбамат получен обычным способом синтеза алкилдитиокарбаматов—конденсацией натриевой соли диэтилдитиокарбаминовой кислоты с 1,3-дихлорбутеном-2:



Синтезированные соединения испытываются в Институте земледелия МСХ АрмССР.

Экспериментальная часть

γ -Хлоркротилловый спирт получен известным способом—омылением 1,3-дихлорбутена-2 в присутствии соды [9], γ -хлоркротиламин получен через комплекс 1,3-дихлорбутена-2 с уротропином [10].

*α -Нафтил-*N*- γ -хлоркротилкарбамат.* К 15%-ному толуольному раствору 12 г фосгена (0,12 моля) при охлаждении льдом и перемешивании прибавлен концентрированный толуольный раствор 14,4 г α -нафтола (0,1 моля) и 12,1 г диметиланилина (0,1 моля), после чего перемешивание продолжалось еще час. Осадок хлористоводородной соли диметиланилина отфильтрован, фильтрат промыт 10%-ным раствором соляной кислоты, затем водой, высушен над серноокислым натрием.

К толуольному раствору 0,02 моля α -нафтилхлоркарбоната прибавлено 4,2 г (0,04 моля) γ -хлоркротиламина в толуоле. Реакционная смесь оставлена на несколько часов, после чего хлористоводородная соль γ -хлоркротиламина отфильтрована и растворитель отогнан. Остаток α -нафтил-*N*- γ -хлоркротилкарбоната промыт этанолом и перекристаллизован из петролейного эфира; т. пл. 70°. Вес 3,1 г (56,6%).

Найдено %: N 5,01

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$. Вычислено %: N 5,08.

Взаимодействие α -нафтилтрихлорметилкарбоната с метили γ -хлоркротиламинами. К 24,7 г дифосгена при охлаждении льдом и перемешивании прибавлен по каплям в течение 2 часов раствор 18 г α -нафтола в 65 мл 2 н. NaOH. Реакционная смесь экстрагирована эфиром, эфирный экстракт высушен над серноокислым натрием. После удаления эфира α -нафтилтрихлорметилкарбонат получен в виде вязкой жидкости коричневого цвета, вес 31,5 г.

а) К охлажденному льдом раствору 12,2 г (0,04 моля) этого ве-

шества в 150 мл эфира при постоянном перемешивании прибавлен эфирный раствор 0,25 моля метиламина.

Реакционная смесь оставлена при комнатной температуре в течение часа. Смесь хлористоводородной соли метиламина и симм-диметилмочевины отфильтрована. Эфир удален на водяной бане. Вес γ -нафтил-N-метилкарбамата (севин) 6,1 г (81,3%), т. пл. 142—143° (из этанола). По литературным данным, т. пл. 144—145° [3].

Найдено %: N 6,90

$C_{13}H_{11}O_2N$. Вычислено %: N 6,96.

б) К раствору 3 г сырого α -нафтилтрихлорметилкарбоната (0,01 моля) в 5 мл эфира прибавлен по каплям раствор 6,3 г α -хлоркротиламина (0,06 моля) в 20 мл эфира. Реакционная смесь оставлена при комнатной температуре в течение часа, после чего образовавшийся обильный осадок отфильтрован, фильтрат промыт водой (для удаления соли амина). Остаток симм-ди-(γ -хлоркротил)-мочевины высушен на воздухе. Вес 1 г, т. пл. 132°.

Найдено %: N 12,69; Cl 29,46

$C_9H_{14}ON_2Cl_2$. Вычислено %: N 11,81; Cl 29,95.

Из фильтрата после удаления растворителя получено смолистое вещество, которое не удалось закристаллизовать и очистить.

γ -Хлоркротил-N-метилкарбамат. К охлажденному льдом 15%-ному раствору 12 г фосгена в толуоле постепенно прибавлен концентрированный толуольный раствор 10,6 г γ -хлоркротилового спирта и 12,1 г диметиланилина. Дальнейшая обработка проводилась как в случае получения γ -нафтилхлоркарбоната. К толуольному раствору 0,06 моля γ -хлоркротилхлоркарбоната прибавлен толуольный раствор 0,12 моля метиламина. Реакционная смесь оставлена при комнатной температуре в течение нескольких часов, после чего отфильтрована. Из фильтрата толуол отогнан; в остатке—довольно подвижная жидкость светло-коричневого цвета—сырой γ -хлоркротил-N-метилкарбамат. Вес 7 г; вещество перегоняется с разложением; при 130°/5 мм собрано несколько капель бесцветного вещества.

Найдено %: N 9,29

$C_8H_{10}O_2NCl$. Вычислено %: N 8,56.

γ -Хлоркротил-N- γ -хлоркротилкарбамат. Аналогично из 0,02 моля γ -хлоркротилхлоркарбоната и 0,04 моля γ -хлоркротиламина в толуоле получено 2,7 г (60%) γ -хлоркротил-N- γ -хлоркротилкарбамата с т. пл. 40° (из петролейного эфира).

Найдено %: N 5,59

$C_8H_{12}O_2NCl_2$. Вычислено %: N 5,88.

γ -Хлоркротил-N,N-диэтилдитиокарбамат. К раствору 19,2 г диметилдитиокарбамата натрия в 75 мл этанола при охлаждении водой прибавлено по каплям 12,5 г 1,3-дихлорбутена-2. Реакционная смесь

оставлена при комнатной температуре в течение суток, после чего кипятилась на водяной бане в течение нескольких часов. Осадок хлористого натрия отфильтрован, к фильтрату прибавлена вода, и отделившийся дитиокарбамат экстрагирован эфиром.

Эфирный экстракт высушен над CaCl_2 . Остаток после удаления эфира— γ -хлоркротил- N,N -диэтилдитиокарбамат—представляет собою густую, слегка окрашенную в желтый цвет жидкость с характерным неприятным запахом. Вес сырого продукта 21,7 г. Разгоняется с некоторым разложением при $163\text{--}167^\circ/7$ мм. Вес 12,6 г (53,1%), n_D^{20} 1,5790, d_4^{20} 1,1844. M_{RD} найдено 66,0, вычислено 67,7.

Найдено %: Cl 14,90; S 27,27; N 5,90
 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NS}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 14,94; S 27,36; N 5,89.

В ы в о д ы

На базе 1,3-дихлорбутена-2 синтезированы α -нафтил- N - γ -хлоркротил-, γ -хлоркротил- N -метил-, γ -хлоркротил- N - γ -хлоркротилкарбаматы и γ -хлоркротил- N,N -диэтилдитиокарбамат, которые могут представить интерес как средства борьбы с вредителями, болезнями и сорняками сельскохозяйственных культур.

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 14 VII 1961

Հ. Ց. Եսայան, Է. Ե. Օգանեսյան և Գ. Ա. Կոնջիկյան

ԿԱՐԲԱՄԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ԹԻՈԿԱՐԲԱՄԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ 1,3-ԴԻԷՄԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-Ի ԲԱԶԱՅԻ ՎՐԱ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Կարբամատների և թիոկարբամատների շարքում կան բազմաթիվ միացություններ, որոնք կիրառությունն են գտել գյուղատնտեսության մեջ որպես բույսերի ֆնասատուների, հիվանդությունների և մոլախոտերի դեմ պայքարի միջոցներ: Այդ տեսակետից առանձնապես ուշագրավ է α -նաֆթիլ- N -մեթիլ-կարբամատը (սեին), որը լինելով անֆնաս մարդկանց և գյուղատնտեսական կենդանիների համար, ունի ուժեղ միջատասպան հատկություններ:

Ներկա աշխատության նպատակն է եղել 1, 3-դիքլորբուտեն-2-ի բազայի վրա սինթեզել սեինի խմբի միացություններ α -նաֆթիլ- N - γ -քլորկրոտիլ-, γ -քլորկրոտիլ- N -մեթիլ- և γ -քլորկրոտիլ- N - γ -քլորկրոտիլկարբամատներ, ինչպես նաև γ -քլորկրոտիլ- N,N -դիէթիլթիոկարբամատ:

Վերոհիշյալ կարբամատները ստացել ենք համապատասխան ամինը ազդելով ֆոսգենի և α -նաֆթոլի կամ γ -քլորկրոտիլային սպիրտի միացման պրոդուկտների վրա, γ -քլորկրոտիլ- N,N -դիէթիլթիոկարբամատը՝ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի և նատրիումի N,N -դիէթիլթիոկարբամատի փոխազդեցությամբ:

Սինթեզված միացությունների ինսեկտիցիդային, ֆունգիցիդային և հեր-
րիցիդային հատկություններն ուսումնասիրվում են ՀՍՍՌ Գյուղատնտեսու-
թյան մինիստրության երկրագործական ինստիտուտում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. А. Баскаков, Н. И. Мельников, ЖОХ 24, 376 (1954).
2. H. Gysin, *Cutima* 8, 205 (1954).
3. *Chem. and Eng. News* 35, 38, 94 (1957).
4. Е. М. Соколова, Е. А. Покровский, Труды НИУИФ 154, 110 (1955).
5. *J. Links, Rec.* 77, 1043 (1958).
6. *Farm. Chem.* 118, 752 (1955).
7. W. O. Lee, F. L. Timmons, *Farm. Bull, U. S. Dept. Agric.* 2117, 1958 [РЖХ 1959, 47026].
8. И. М. Липович, ЖОХ 23, 811 (1953).
9. Д. В. Тищенко, ЖОХ 7, 658 (1937).
10. Н. Г. Вартамян, Канд. диссертация, Ереван, 1956.

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

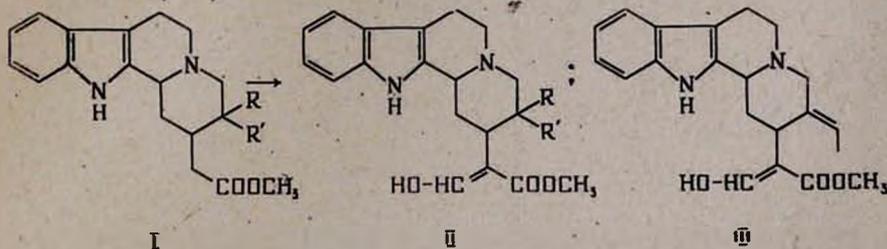
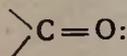
К структуре гейссосхизина

Конденсацией метилового эфира (1,2:2',3')-индоло-3,4,5,6,7,8-гексагидрохинолизил-7-уксусной кислоты (I, R = R' = H), синтезированного нами ранее [1], с этиловым эфиром муравьиной кислоты в присутствии трифенилметилнатрия получен метиловый эфир (1,2:2',3')-индоло-3,4,5,6,7,8-гексагидрохинолизил-7-формилуксусной кислоты (II, R = R' = H) — десэтилиденгейссосхизин. Последний был охарактеризован в виде хлоргидрата с т. пл. 254—256° (из метилового спирта).

Найдено %: С 63,22; Н 6,58; N 7,86; Cl 10,04
 $C_{19}H_{23}O_3N_2 \cdot HCl$. Вычислено %: С 62,88; Н 6,39; N 7,72; Cl 9,77.

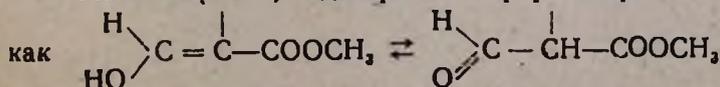
УФ спектр (в спирте): $\lambda_{\text{макс}}$: 225 м μ ($\log \epsilon$ 4,27), 278 м μ ($\log \epsilon$ 3,78).
 $\lambda_{\text{мин}}$: 240 м μ ($\log \epsilon$ 2,85).

В ИК спектре II имеются характерные полосы поглощения в области 2,95 μ , 3,16 μ и 5,75 μ , обусловленные присутствием енольной OH-группы, HN-индольной группы и карбонильной группы



Аналогичные полосы поглощения 2,90 μ , 3,03 μ и 5,95 μ были получены для гейссосхизина (III) — продукта гидролиза главного алкалоида *Geissospermum vellosii*, гейссоспермина, $C_{40}H_{48}N_4O_2$, [2].

Таким образом, подтверждена эфирно-карбонильная форма в (III),



Э. А. Маркрян, Р. П. Евстигнеева, Н. А. Преображенский

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркрян, Р. П. Евстигнеева, Н. А. Преображенский, ЖОХ 31, 2187 (1961).
2. H. Rapoport, R. J. Windgassen, Jr. N. A. Hugnes, T. P. Onak, J. Am. Chem. Soc. 82, 4404 (1960).

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

ԸՆԳԻՏԱԿԱՆ և ՖԻԳՐԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

Կ. Ա. Կոստանյան, Կ. Ս. Սանակյան— Na_2SiO_3 — SiO_2 սխառածի ապակիների էլեկտրահաղորդականության շարժումը հալված վիճակում 409

ՖՆՈՐՄԱՆԱԿԱՆ և ԽՑԱԼԻՏԻԿ ԲԻՄԻՄ

Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Կ. Նաչարյան, Ջ. Ա. Հակոբյան, Է. Գ. Փիլոյան, Ս. Գ. Ղամբարյան, Ս. Ա. Բաբայան—Նեֆելինային սինեդիտի և այն կազմող հանքածառանկների փոփոխության ուսումնասիրությունը KOH լուծույթով մշակելիս 417

Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ս. Սարգսյան, Հ. Ս. Սաղաթելյան—Բարիտի մեթասինթեզի սինթեզ 426

Վ. Մ. Քառայան, Ն. Ս. Նալբանդյան—Ռենիում-տոդանիդային կոմպլեքսի գունափոքման վրա երկաթի աղեցություն հալոցի մասին 436

Ա. Ա. Աբրահամյան, Ս. Մ. Արաշյան—Սիլիցիումօրգանական միացությունները մեջ սիլիցիումի որոշման նոր, ռարդեցրած միջոց- և կիսամիկրոնաչափ 441

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

Գ. Ա. Զուխաջյան, Ռ. Ա. Մելիքյան, Շ. Ա. Բաբայան, Ս. Հ. Վարդանյան—Ֆորմալդեհիդի կոնդենսումը ացետիլենի հետ. 2-բուտինդիոլ-1,4-ի սինթեզը 446

Վ. Դ. Ազատյան, Հ. Ս. Գյուլի-Քելվսյան—Ցիկլոօկտատրիենի շարքի երկերրորդային Գ-զինկոլներն սինթեզ և փոխարկություններ 451

Ա. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Քոստանյան, Լ. Գ. Մեսրոպյան—Ալիլբրոբիդների քիմիան, Հաղորդում VI : 1-Ալկոբոբի-3-ալկեն-5-ոլների ցիանեթիլումը և օտացված ալկոբոսինտրիներն փոխարկությունները 469

Պ. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղդեյան—Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XXVII : Վինիլացետիլենային ֆենոլների և նրանց եթերների հիդրատացումը 477

Մ. Տ. Գանդյան, Է. Գ. Մեսրոպյան—Մի քանի նոր բարբիտուրատների և թիոբարբիտուրատների սինթեզ 487

Մ. Տ. Գանդյան, Գ. Մ. Շահնագարյան, Գ. Ա. Մարգարյան—2-Ալկոբոսիլիլ-Գ-բրոմալիլբոսացախաթթուների ստացում 491

Ա. Լ. Մնջոյան, Մ. Հ. Կալգրիկյան—Հետադուրությունները բենզոֆոնոլանի անալոգայինների բնագավառում: Հաղորդում VI : Բենզոֆոնոլբրոմիլ- և 2,3-զինիդրոբենզոֆոնոլբրոմիլիլիամինների մի քանի սեպիտանները 495

Հ. Տ. Սասանյան, Է. Ե. Հովհաննիսյան, Կ. Ա. Կոնցիկյան—Կարբատատների և թիոկարբատատների սինթեզ 1; 3-զինիդրոբրոման-2-ի բազայի վրա 505

Նամակ խմբազրույթյանը 511

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

- К. А. Костянин, К. С. Суакин*—Электропроводность стекол системы Na_2SiO_3 — $-\text{SiO}_2$ в расплавленном состоянии 409

Неорганическая и аналитическая химия

- М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян, Э. А. Аюпян, Э. Г. Пилоян, С. Г. Гамбарян, С. А. Бабаян*—Изучение изменения нефелинового сиенита и составляющих его минералов при обработке их раствором едкого кали 417
- М. Г. Манвелян, А. А. Саркисян, Г. М. Сагателян*—Синтез метасиликата бария 425
- В. М. Тараян, Н. С. Налбандян*—К вопросу о влиянии железа на окраску рений-родацидного комплекса 435
- А. А. Абрамян, С. М. Аташян*—Новый, упрощенный метод микро- и промикроопределения кремния в органических соединениях 441

Органическая химия

- Г. А. Чухаджян, Р. А. Меликян, Ш. А. Бабаян, С. А. Вартамян*—Конденсация формальдегида с ацетиленом. Синтез бутин-2-диола-1, 4 445
- В. Д. Азатьян, Р. С. Гюли-Кевхян*—Синтез и превращения дитретичных γ-гликолей циклооктатриенового ряда 451
- С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян*—Химия аллилхлоридов. Сообщение IV. Цнапэтилирование 1-алкокси-3-алкен-5-олов и превращения полученных алкоксинитридов 469
- С. А. Вартамян, Ш. О. Бадаян*—Химия винилацетилена. Сообщение XXVII. Гидратация винилацетиленовых фенолов и их эфиров 477
- М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян*—Синтез некоторых новых барбитуратов и тиобарбитуратов 487
- М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Г. А. Маркарян*—Получение α-алкоксиалкил-γ-хлораллилдиксусных кислот 491
- А. Л. Минджоян, М. А. Калдрикиян*—Исследования в области производных бензофурана. Сообщение VI. Некоторые реакции бензофурфурил- и 2, 3-дигидробензофурфурилламинамов 495
- Г. Т. Есаян, Э. Е. Оганесян, Г. А. Конджикян*—Синтез карбаматов и тиокарбаматов на базе 1,3-дихлорбутена-2 505
- Письмо в редакцию* 511