

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (գիտ. քարտուղար), Ա. Հ. Ալլուջյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Քառայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մնջոյան (պատ-
խմբագիր), Հ. Հ. Չալիրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Գրմոյան:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամութեան, 24:

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24.

Сдано в производство 3/III 1962 г. Подписано к печати 16/V 1962 г. ВФ 00525
Заказ 103, изд. 2099, тираж 650, объем 7 п. л.

Типография Издательства Академии наук Армянской ССР, Ереван, Барекамутян, 24

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ա Ի Ն

Ըճգեանուր և ֆիզիկական փմիխ

Ա. Ա. Մանրայան, Ա. Ռ. Նալբանդյան—Մեթանի և էթանի ֆոսֆորիտական օքսիդացման սեպտիկաներում բիւրեղային կլորի, շղթայի երկարութեան և նրա ջերմաստիճանային կախման որոշումը	3
Ա. Ա. Մանրայան, Ա. Ռ. Նալբանդյան—էթանի սեպտիկի զուտ շղթայում զգայունացրած ֆոսֆորիտական օքսիդացումը: Հաղորդում III: Էլեմենտար սեպտիկաների արագութեաններէ հաստատունների հարաբերութեանները	15

Անօրգանական և անալիտիկ փմիխ

Ա. Ս. Բուրնազյան, Մ. Վ. Դարբինյան—Հողալիւալիական մետաղների օքսիդների վերականգնումը ալյումինի հարբիզով	25
Հ. Ա. Մեղրոյան, Ս. Ն. Տոնականյան—Օրգանական միացութեանների մեջ ծծումբի որոշումը: Հաղորդում I: C, H, O, S և C, H, O, N, S պարունակող օրգանական միացութեանների մեջ ծծումբի քանակական որոշման միկրոնշտանակի նոր վարիանս	33

Օրգանական փմիխ

Ն. Ս. Լեբեդև , Ի. Ս. Բոշնյակով, Ա. Ն. Լյուբիմովա—Ֆլորիդոպրենի հեա քլորապրենի համառոտ պոլիմերի բաղադրութեան որոշումը օգնման մեթոդով	39
Ս. Հ. Վարդանյան, Գ. Ա. Զուխաջյան, Ռ. Ա. Մելիքյան, Շ. Հ. Բաբայան—Առաջնա-երկրորդային և առաջնա-երրորդային ացետալիտային գլիկոլների ստացման լաբորատորիական եղանակ	45
Ս. Հ. Վարդանյան, Գ. Ա. Զուխաջյան—Վինիլացետալիտի թիմիանի հաղորդում XXIX: Դեպիլի-Δ'-ցիկլոպրենանի էթիլէթիլաբրինոլների սինթեզը և փոխարկումները	53
Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Գևորգյան, Ֆ. Վ. Դանդայան—Ալիլքլորիդների թիմիանի հաղորդում VI: 1-Ֆլուր-5-ալիլօքսի-3-քլոր(մեթիլ)-2-ալիլենների սինթեզը և մի քանի փոխարկումները	63
Մ. Տ. Դանդայան, Է. Գ. Մեսրոպյան—4-Ալիլօքսիթենդիլ-β-քլորալիլքացետալթթուների ստացումը	73
Վ. Վ. Դովլարյան—Ֆլուրմեթիլմեթիլման սեպտիկան և ստացված պրոպուլանների փոխարկումները: Հաղորդում III: Ֆլուրմեթիլոդ խառնուրդի ազդեցութեանը ացետալացետալթթվային էթիլերի վրա	77
Ա. Լ. Մնջոյան, Մ. Հ. Կալրիկյան—Հետազոտութեանները բենզոֆուրանի ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում VIII: Ռ-Ալիլի-N-բենզոֆուրֆուրիլ-N', N'-գիտակիլպոլիմեթիլենիմիանների սինթեզ	85
Ա. Լ. Մնջոյան, Ն. Մ. Դիվանյան, Մ. Ս. Ամիրխանյան, Վ. Ա. Տիմոշենկո—Իգոնիդոլիտի ածանցյալները: Հաղորդում I	95
Լ. Վ. Դյուլբուդայան, Է. Հ. Զուխաջյան—5-Պրոպուլոնի նոր ածանցյալներ	101
Նամակ խմբադրութեան	107

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Общая и физическая химия

- А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*—Определение квантового выхода, длины цепи и ее температурной зависимости в фотохимических реакциях окисления метана и этана 3
- А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*—Фотохимическое, сенсibilизированное парами ртути окисление этана. Сообщение III. Отношения констант скоростей элементарных реакций 15

Неорганическая и аналитическая химия

- А. С. Бурназян, М. В. Дарбинян*—Восстановление окислов щелочноземельных металлов карбидом алюминия 25
- Р. А. Мегроян, С. Н. Тонакян*—Микроопределение серы в органических соединениях. Сообщение I. Новый вариант количественного метода микроопределения серы в органических соединениях, содержащих С, Н, О, S и С, Н, О, N, S 33

Органическая химия

- Н. С. Лебедев**, *И. С. Бошняков, А. Н. Любимова*—Определение состава сополимеров хлоропрена с хлоризопреном методом озонирования 39
- С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, Р. А. Меликян, Ш. А. Бабаян*—Лабораторный способ получения первично-вторичных и первично-третичных ацетиленовых гликолей 45
- С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян*—Химия винилацетилена. Сообщение XXIX. Синтез и превращения диалкил-Δ'-циклопентенилэтинилкарбинолов 53
- С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян*—Химия аллилхлоридов. Сообщение V. Синтез и превращения 1-хлор-5-алкокси-3-хлор(метил)-2-алкенов 63
- М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян*—Получение 4-алкоксибензил-β-хлорааллилацетических кислот 73
- В. В. Довлатян*—Реакция хлорметоксиметилирования и превращения полученных продуктов. Сообщение III. Действие хлорметилирующей смеси на ацетоуксусный эфир 77
- А. Л. Минджоян, М. А. Калдрикян*—Исследования в области производных бензофурана. Сообщение VIII. Синтез N-алкил-N-бензофурфурил-N', N'-диалкилполиметиленаминов 85
- А. Л. Минджоян, Н. М. Диванян, М. М. Амирханян, В. А. Тимошенко*—Исследования в области изоиндолина. Сообщение I 95
- Л. В. Гюльбудагян, Э. О. Чухаджян*—Новые производные 5-пиразолона 101
- Письмо в редакцию 107

А. А. Манташян и А. Б. Налбандян

Определение квантового выхода, длины цепи и ее температурной зависимости в фотохимических реакциях окисления метана и этана

Механизм низкотемпературного окисления углеводородов принципиально можно считать установленным. Однако отсутствие строгих количественных данных о значениях констант скоростей наиболее важных элементарных реакций и их температурной зависимости не позволяет определить абсолютные скорости отдельных элементарных реакций. Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению механизма низкотемпературного окисления углеводородов, до сих пор не решен этот важный вопрос. Следует отметить, что в противоположность газофазному окислению при жидкофазном окислении углеводородов константы скоростей ведущих реакций и другие количественные характеристики сравнительно лучше известны [1]. Определение их при газофазном окислении затруднено линейной гибелью ведущего активного центра. Изучая кинетику и скорости накопления промежуточных продуктов, в лучшем случае можно определить лишь отношения констант скоростей ведущих элементарных реакций. Таким образом, например, впервые была оценена Семеновым разность энергий активации двух конкурирующих реакций в процессе окисления пропана: изопропильного перекисного радикала с пропаном и изомеризации и распада этого же радикала [1]. В последнее время при исследовании фотохимической, сенсibilизированной парами ртути реакции окисления метана и этана нами были определены отношения констант скоростей и их температурная зависимость наиболее важных элементарных реакций, определяющих пути образования промежуточных продуктов, возникающих в ходе окисления этих углеводородов.

Очень важными количественными характеристиками цепной реакции являются квантовый выход и длина цепи. Они позволяют судить о реакционной способности радикалов, участвующих в процессе цепного превращения. В литературе отсутствуют данные по этим важным характеристикам реакции окисления углеводородов. Только в одной работе [2] по фотохимическому, сенсibilизированному парами ртути окислению метана определен квантовый выход в интервале температур от комнатной до 522°C . Однако в этой работе квантовый выход определен в статических условиях, по конечным продуктам окисления метана. Как справедливо отмечено автором, полученные данные являются нижней границей для квантового выхода, т. к. только часть поглощенной энергии идет на образование алкильных ради-

калов, значительная же часть энергии рассеивается или расходуется на дальнейшее окисление промежуточных продуктов.

В настоящей работе определены квантовый выход, длина цепи и ее температурная зависимость в реакциях окисления метана и этана по соответствующим промежуточным продуктам, образующимся в ходе окисления этих углеводородов в струевых условиях при малых временах контакта. В ходе работы применялись два способа инициирования реакции—прямое фотохимическое и фотохимическое, сенсбилизированное парами ртути.

Определение квантового выхода реакции при 23°C

Для инициирования реакции окисления углеводородов и определения квантового выхода при комнатной температуре были использованы атомы кислорода, создаваемые в реагирующей системе при облучении смеси $\text{RH} + \text{O}_2$ светом шумановской спектральной области ($\lambda = 1400 - 1750 \text{ \AA}$). Как известно, под действием этой области спектра кислород расщепляется на два атома, из которых один находится в возбужденном состоянии. Специальными опытами [3] показано, что углеводород в наших условиях не затрагивается светом. Схема установки приведена на рисунке 1. Источником света служила водородная

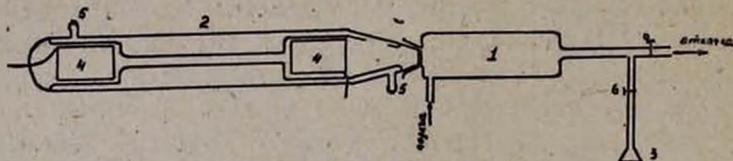


Рис. 1. Схема реакционного узла установки: 1—реактор, 2—разрядная трубка, 3—мембранный манометр, 4—электроды разрядной трубки, 5—штуцеры охлаждающей воды, 6—краны, 7—флюоритовое окно.

разрядная трубка, питаемая от трансформатора переменного тока напряжением 800 вольт. Разрядное пространство заполнялось очищенным от других примесей при помощи палладиевой трубки водородом до $p = 1,5 - 2 \text{ мм рт. ст.}$ Для получения устойчивой работы разрядной трубки к ней была припаяна колба объемом около 10 л. Реактором служил стеклянный цилиндр диаметром 30 мм и объемом 54 см³, отделенный от источника света флюоритовым окном толщиной около 0,5 мм, пропускающим нужную область спектра.

Для определения интенсивности поглощенного света была использована реакция фотохимического окисления водорода. Как было установлено [3], квантовый выход образования воды в этой реакции при комнатной температуре равен 2. Зная количество образовавшейся воды в единицу времени и квантовый выход, не трудно было вычислить интенсивность поглощенного света по зависимости $J = N/\gamma$, где N —число прореагировавших молекул, γ —квантовый выход. Опыты по определению интенсивности света J проводились в статике при дав-

лении, когда скорость образования воды не изменялась от давления. Давление кислорода в этих опытах составляло 3 мм ртутного столба, ровно столько, чтобы около 95% активной части спектра поглотилось в реакционном объеме. Расчеты показали, что в описанных условиях системой поглощаются $1,1 \cdot 10^{15}$ квант/сек.

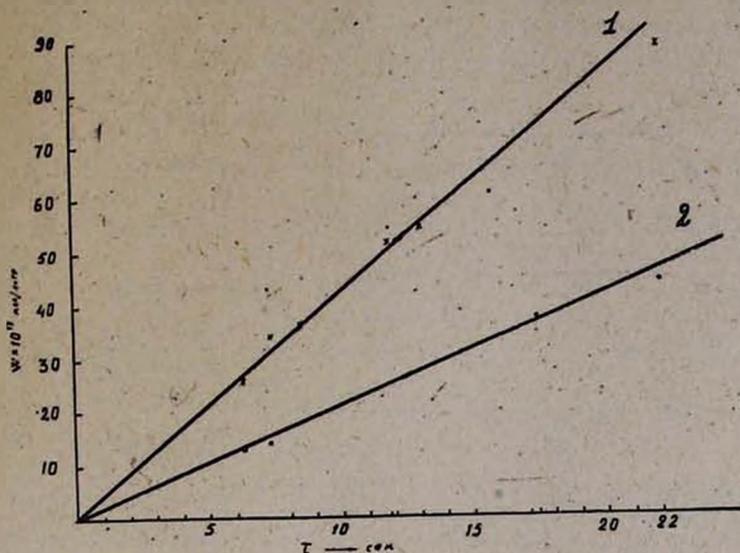


Рис. 2. Кинетика накопления промежуточных продуктов окисления метана при комнатной температуре: 1—формальдегида, 2— гидроперекиси метила.

Окисление углеводородов проводилось при временах контакта, не превышающих нескольких секунд, при давлении кислорода 3 мм рт. ст., как и при окислении водорода. Анализ полученных продуктов реакции показал, что единственными продуктами в случае окисления метана являются гидроперекись метила и формальдегид, а в случае окисления этана— гидроперекись этила и ацетальдегид. Кинетика накопления продуктов окисления метана представлена на рисунке 2, а этана— на рисунке 3. Как видно из рисунков, продукты окисления образуются независимо друг от друга и их накопление в изученном интервале растет прямо пропорционально времени. Зависимость выхода продуктов реакции от давления представлена на рисунках 4 и 5. Из рисунков видно, что выход продуктов реакции растет с увеличением давления углеводорода до 35—40 мм рт. ст. С дальнейшим повышением общего давления выход сохраняется постоянным. Для реакции окисления метана суммарное количество про-

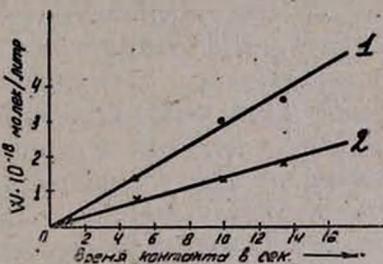


Рис. 3. Кинетика накопления промежуточных продуктов окисления этана при комнатной температуре: 1—гидроперекиси этила, 2—ацетальдегида.

дуктов в области постоянного выхода составляет $2,3 \cdot 10^{15}$ мол/сек. Следовательно, квантовый выход реакции по израсходованному веществу равен $\gamma_{CH_4} = N/J = 2,3 \cdot 10^{15} / 1,1 \cdot 10^{15} = 2,1$. Суммарное количество продуктов в области постоянного выхода продуктов для реакции окисления этана составляет $1,52 \cdot 10^{15}$ мол/сек (интенсивность поглощенного света в опытах по окислению этана отличалась от интенсивности при окислении метана и составляла $0,66 \cdot 10^{15}$ квант/сек).

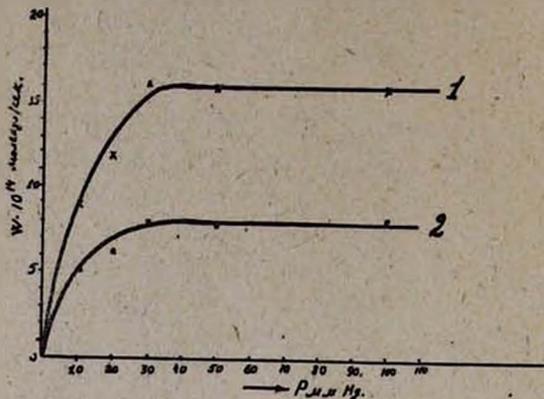
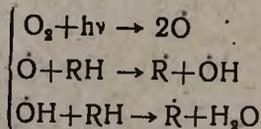


Рис. 4. Зависимость выхода промежуточных продуктов окисления метана от давления: 1—формальдегида, 2—гидроперекиси метила.

гидроперекись этила является продуктом гомогенной реакции продолжения цепи. По-видимому, формальдегид, образующийся при окислении метана, является продуктом гетерогенной гибели метильного перекисного радикала, а продуктом реакции продолжения цепи является гидроперекись метила. Поэтому для вычисления длины цепи представляет интерес квантовый выход по продукту реакции продолжения цепи, т. е. по гидроперекиси. Очевидно, при иницировании реакции атомами кислорода в схеме окисления углеводородов изменится лишь стадия иницирования, которая запишется следующим образом:



Из полученных опытных данных следует, что количество гидроперекиси метила в продуктах окисления метана составляет $0,8 \cdot 10^{15}$ моле-

Квантовый же выход по израсходованному веществу равен $\gamma_{C_2H_6} = N/J = 1,52 \cdot 10^{15} / 0,66 \cdot 10^{15} = 2,3$. В работе [4] по фотохимическому, сенсibiliзованному парами ртути окислению этана было показано, что образующийся в реакции при низких температурах ацетальдегид является продуктом гетерогенной гибели перекисного радикала на поверхности реакционного сосуда. Только

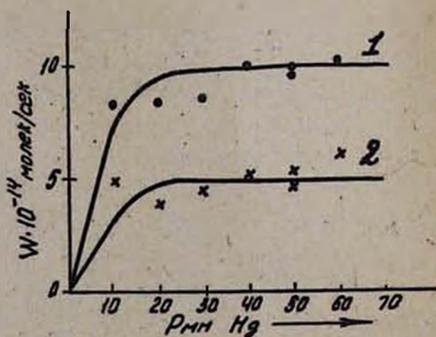


Рис. 5. Зависимость выхода промежуточных продуктов окисления этана от давления: 1—гидроперекиси этила, 2—ацетальдегида.

кул/сек и следовательно квантовый выход по гидроперекиси метила:

$$\gamma_{\text{CH}_3\text{OON}} = N_{\text{CH}_3\text{OON}}/J = 0,8 \cdot 10^{15} / 1,1 \cdot 10^{15} = 0,726$$

Количество же гидроперекиси этила в аналогичных условиях в реакции окисления этана составляет $1,1 \cdot 10^{15}$ молекул/сек. Соответственно квантовый выход:

$$\gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OON}} = N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OON}}/J = 1,1 \cdot 10^{15} / 0,66 \cdot 10^{15} = 1,67$$

Соответствующие длины цепей:

$$\nu_{\text{CH}_3} = \gamma_{\text{CH}_3\text{OON}}/2 = 0,726/2 = 0,36; \quad \nu_{\text{C}_2\text{H}_5} = \gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OON}}/2 = 1,67/2 = 0,83$$

При фотохимическом, сенсibilизированном парами ртути окислении этана [4] при комнатной температуре количество образовавшейся гидроперекиси этила было приблизительно равно количеству ацетальдегида (продукт гибели). Это означает, что $\nu_{\text{C}_2\text{H}_5} = W_{\text{продолж.}}/W_{\text{гибели}} \approx 1$. Эти данные хорошо согласуются с длиной цепи $\nu_{\text{C}_2\text{H}_5} = 0,83$, определенной по квантовому выходу.

Температурная зависимость длины цепи

Из-за невозможности использования флюоритовой оптики для работы при высоких температурах с целью определения температурной зависимости длины цепи нами для инициирования реакции окисления углеводородов была использована методика фотохимической сенсibilизации реакции парами ртути, при которой генерируются два радикала. Последние в аналогичных условиях приводят к образованию тех же продуктов реакции. Ввиду этого мы считаем правомерным принять, что при комнатной температуре длина цепи фотохимической реакции, сенсibilизированной парами ртути, также будет равна для реакции окисления метана и этана соответственно $\nu_{\text{CH}_3} = 0,36$ и $\nu_{\text{C}_2\text{H}_5} = 0,83$.

В наших предыдущих работах [4,5] по фотохимическому, сенсibilизированному парами ртути окислению метана и этана, проведенных в струевых условиях при малых временах контакта, когда отсутствовали вторичные процессы, была изучена температурная зависимость выхода промежуточных продуктов реакции окисления указанных углеводородов. Так как опыты проводились при постоянной интенсивности света, температурную зависимость суммарной реакции можно принимать за температурную зависимость длины цепи. На рисунках 6 и 7 приведены температурные зависимости длины цепи, полученные суммированием всех определенных нами промежуточных продуктов, образующихся в ходе гомогенной реакции окисления метана и этана соответственно.

Следует отметить, что при составлении кривых рисунков 6 и 7 не учтены: вода, образующаяся в ходе окисления метана, и метиловый спирт и вода—при окислении этана. Образующийся при распаде пере-

кисного радикала по реакции $\text{RO}_2 \rightarrow \text{альдегид} + \text{OH}$ гидроксил OH быстрее прореагирует с углеводородом, чем погибнет на поверхности. Действительно, по данным Авраменко и Лоренцо [6], энергия активации реакции $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ составляет 8,5 ккал/моль, а для реакции $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ она будет по крайней мере не больше 8,5 ккал/моль. Константа скорости гибели OH -радикала на поверхности во всяком случае не больше $K_2 = 500$ [7].

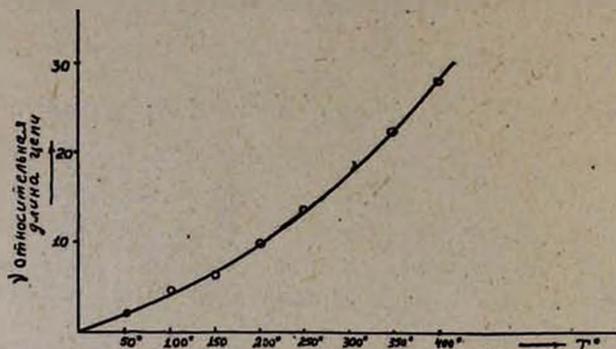


Рис. 6. Относительное изменение длины цепи с температурой в реакции окисления метана.

продуктах окисления метана, наряду с формальдегидом, в равных с ним количествах должна образоваться вода. При окислении же этана вода должна образоваться в равных количествах с ацетальдегидом. Как было показано [4], в последнем случае наряду с формальдегидом в равных количествах образуется также метиловый спирт.

В таблице 1 дано относительное увеличение длины цепи при разных температурах в реакциях окисления метана и этана с учетом вышесказанного.

В таблице 2 даны абсолютные величины длины цепи при разных температурах. Как видно из таблицы, при окислении метана длина цепи изменяется в интервале температур от комнатной до 400° в 40 раз; соответственно при окислении этана в 52 раза.

В работах [4,5] было установлено, что единственными продуктами гомогенной реакции фотохимического окисления метана и этана до 150° являются соответствующие гидроперекиси. Это означает, что до этой температуры реакцией продолжения цепи является $2. \text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}$. Длину цепи в этом интервале температур можно выразить зависимостью:

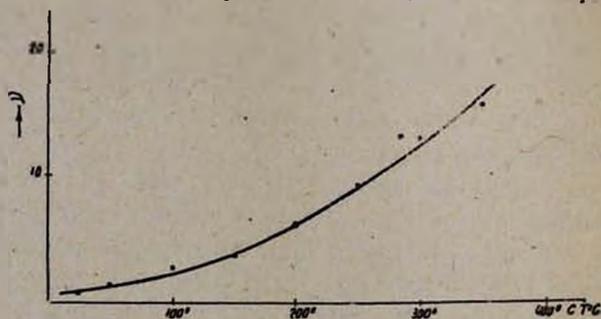


Рис. 7. Относительное изменение длины цепи с температурой в реакции окисления этана.

В работах [4,5] было установлено, что единственными продуктами гомогенной реакции фотохимического окисления метана и этана до 150° являются соответствующие гидроперекиси. Это означает, что до этой температуры реакцией продолжения цепи является $2. \text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}$. Длину цепи в этом интервале температур можно выразить зависимостью:

$$v = W_{\text{прод.}}/W_{\text{гиб.}} = K_2 \cdot (RO_2)(RH)/K_7(RO_2) = \frac{K_2}{K_7}(RH) = K_2^0/K_7^0 e^{-\Delta E_1/RT} (RH) \quad (I)$$

где K_2 —константа скорости продолжения цепи, K_7 —константа скорости гибели цепи, (RH) —концентрация углеводорода, $\Delta E_1 = E_2 - E_7$. Уравнение (I) можно переписать в виде:

$$\frac{v}{(RH)} = \frac{K_2^0}{K_7^0} e^{-\Delta E_1/RT} \quad (I')$$

Таблица 1

Длина цепи	Углеводород	Т. в °C							
		23	50	100	150	200	250	300	350
v	CH ₄	1	1,95	4	6	11	18	28	40
	C ₂ H ₆	1	2,13	4	5,1	16,0	28,0	40	56

Таблица 2

Длина цепи	Углеводород	Т. в °C								Давление углеводорода в мм рт. ст.
		23	50	100	150	200	250	300	350	
v	CH ₄	0,36	0,7	1,44	2,15	3,95	6,5	10,1	14,4	684
	C ₂ H ₆	0,83	1,7	3,1	4,1	13,3	23	33	43	50

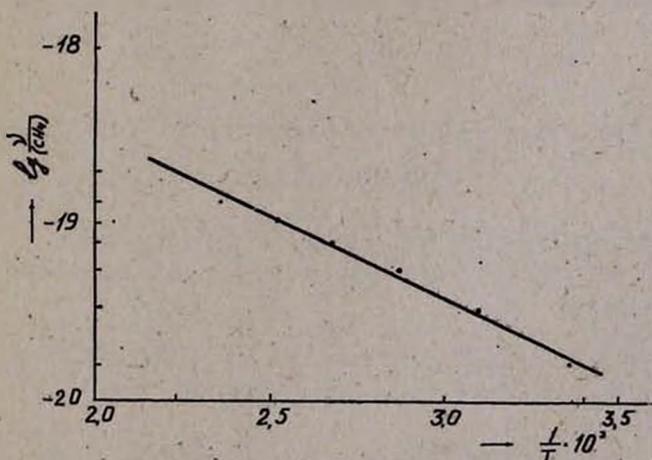


Рис. 8.

Если прологарифмировать это выражение, получим:

$$\lg \frac{v}{(RH)} = \lg \frac{K_2^0}{K_7^0} - \frac{\Delta E_1}{4,56} \frac{1}{T} \quad (II)$$

Уравнение (II) в координатах $\lg \frac{v}{(RH)}$ от $\frac{1}{T}$ представляет собой

уравнение прямой. Построение этой зависимости позволит определить из наклона прямой ΔE_1 разность энергий активации реакций продолжения и гибели цепи. Свободный член представляет логарифм отношения предэкспоненциальных множителей констант скоростей этих реакций. Такая зависимость, построенная на основании опытных

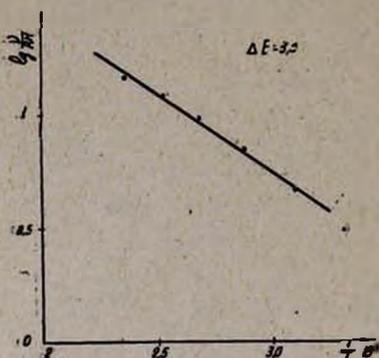


Рис. 9.

данных, приведенных в таблице 2, представлена на рисунках 8 и 9 для реакций окисления метана и этана соответственно.

Как видно из рисунков, точки хорошо ложатся на прямую. Определенная из наклона прямой рисунка 8 разность энергий активации в реакции окисления метана ΔE_1 оказалась равной 4,3 ккал/моль, отношение предэкспонент

$$\frac{K_2^0}{K_4^0} = 2,3 \cdot 10^{-17} \quad (\text{здесь } K_4^0 \text{ — предэкспонент}$$

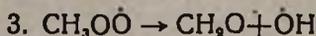
константы гибели метильного перекисного радикала; в схеме окисления метана реакция гибели четвертая по порядку). Таким образом, отношение констант скоростей продолжения и гибели цепи можно записать в виде:

$$\frac{K_2}{K_4} = 2,3 \cdot 10^{-17} e^{-4300/RT} \quad (\text{III})$$

При этом длина цепи в реакции окисления метана до 150° описывается следующим уравнением:

$$v = \frac{K_2}{K_4} (RH) = 2,3 \cdot 10^{-17} e^{-4300/RT} (RH) \quad (\text{IV})$$

Выше 150° активные центры генерируются и по реакции:



(OH быстро реагирует с CH_4 , образуя CH_3 и H_2O).

Начиная с этой температуры, выражение длины цепи запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} v &= \frac{W_2 + W_3}{W_4} = \frac{K_2^0 (\text{CH}_3\text{OO} \cdot) (\text{CH}_4) e^{-E_2/RT} + K_3^0 (\text{CH}_3\text{OO} \cdot) e^{-E_1/RT}}{K_4^0 (\text{CH}_3\text{OO} \cdot) e^{-E_4/RT}} = \\ &= \frac{K_2^0}{K_4^0} e^{-\Delta E_1/RT} (\text{CH}_4) + \frac{K_3^0}{K_4^0} e^{-\Delta E_2/RT} \end{aligned} \quad (\text{V})$$

где $\Delta E_2 = E_3 - E_4$.

В этом уравнении неизвестными являются $\frac{K_3^0}{K_4^0}$ и ΔE_2 . Их можно

определить по данным работы [5]. В этой работе было определено, что $E_3 - E_2 = 8,5$ ккал/моль, но $E_2 - E_4 = 4,3$ ккал/моль. Отсюда $E_1 = E_3 - E_4 = 12,8$ ккал/моль.

Отношение предэкспонент $\frac{K_3^0}{K_4^0}$ можно представить как произведение

$$\frac{K_3^0}{K_2^0} \cdot \frac{K_2^0}{K_4^0}$$

$\frac{K_2^0}{K_4^0} = 2,3 \cdot 10^{-17}$, а $\frac{K_3^0}{K_2^0}$, согласно данным указанной работы [5], равно

$$2,5 \cdot 10^{22}. \text{ Отсюда } \frac{K_3^0}{K_4^0} = 2,5 \cdot 10^{22} \cdot 2,3 \cdot 10^{-17} = 5,75 \cdot 10^5.$$

Подставляя K_3^0/K_4^0 в уравнение (V), получим для длины цепи следующее выражение:

$$v_{\text{CH}_4} = 2,3 \cdot 10^{-17} e^{-4300/RT} (\text{CH}_4) + 5,75 \cdot 10^5 e^{-12800/RT} \quad (\text{VI})$$

Этим уравнением определяется длина неразветвленной цепи в реакции окисления метана. При низких температурах (до 150°) экспоненциальный член второго слагаемого имеет порядок $10^{-9} \div 10^{-6}$ и, следовательно, изменением длины цепи за счет этого члена можно пренебречь. При этих температурах длина цепи определяется первым слагаемым. При высоких же температурах доля, вносимая вторым членом уравнения, большая и с повышением температуры резко растет (из-за большой $\Delta E_2 = 12,8$ ккал).

Вычисленные по уравнению (VI) значения длины цепи для разных температур при $p = 760$ мм рт. ст. приводятся в таблице 3.

Таблица 3

Длина цепи	Т. в $^\circ\text{C}$						
	23	100	150	200	250	300	350
\bar{v}	0,4	1,47	2,64	4,72	8,17	15,15	29

Сравнивая полученные в опыте и представленные в таблице 2 значения длины цепи как функции от температуры с вычисленными по уравнению (VI), мы видим, что совпадение между ними удовлетворительное.

Определим зависимость длины цепи от температур в реакции окисления этана. Из наклона прямой рисунка 9 находим значение

$$\Delta E_1 = E_2 - E_7, \text{ равное } 3,3 \text{ ккал/моль, и отношение предэкспонент } \frac{K_2^0}{K_7^0} = 1,8 \cdot 10^{-16}. \text{ Отсюда выражение для отношения констант скоростей}$$

реакции продолжения и гибели цепи при окислении до 150° запишется следующим образом:

$$\frac{K_2}{K_7} = 1,8 \cdot 10^{-16} e^{-3300/RT} \quad (\text{VII})$$

а выражение для длины цепи до 150° :

$$\frac{K_2}{K_7} (C_2H_6) = 1,8 \cdot 10^{-16} e^{-3300/RT} (C_2H_6) \quad (\text{VIII})$$

Выше 150° реакциями продолжения цепи станут, наряду с реакцией образования гидроперекиси этила 2. $C_2H_5OO + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5OOH + C_2H_5$, реакция образования формальдегида: 3. $C_2H_5OO \rightarrow CH_2O + CH_3O$ и реакция образования ацетальдегида: 4. $C_2H_5OO \rightarrow C_2H_4O + OH$.

В этом случае выражение для длины цепи запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} v = \frac{W_2 + W_3 + W_4}{W_7} = \frac{K_2^0 (C_2H_5OO) (C_2H_6) e^{-E_2/RT} + K_3^0 (C_2H_5OO) e^{-E_3/RT} +}{K_7^0 (C_2H_5OO) e^{-E_7/RT}} + \\ + \frac{K_4^0 (C_2H_5OO) e^{-E_4/RT}}{K_7^0 (C_2H_5OO) e^{-E_7/RT}} \quad (\text{IX}) \end{aligned}$$

Уравнение (IX) можно переписать в следующем виде:

$$\begin{aligned} v = \frac{W_2 + W_4}{W_7} = \frac{K_2^0 (C_2H_5OO) (C_2H_6) e^{-E_2/RT} + K_4^0 (C_2H_5OO) e^{-E_4/RT}}{K_7^0 (C_2H_5OO) e^{-E_7/RT}} = \\ = \frac{K_2^0}{K_7^0} e^{-\Delta E_2/RT} (C_2H_6) + \frac{K_4^0}{K_7^0} e^{-\Delta E_4/RT} \quad (\text{X}) \end{aligned}$$

где $\Delta E_2 = E_7 - E_2$, а W_4 — суммарная скорость образования альдегидов.

В этом уравнении неизвестными являются ΔE_2 и $\frac{K_4^0}{K_7^0}$. По данным работы [5], $E_7 - E_2 = 11,2$ ккал. Выше было определено, что $E_4 - E_7 = 3,3$; отсюда $\Delta E_2 = E_4 - E_7 = 14,5$ ккал/моль. Отношение предэкспонент $\frac{K_4^0}{K_7^0}$ можно выразить через известные нам данные по той же работе [5]:

$$\frac{K_4^0}{K_7^0} = \frac{K_2^0}{K_7^0} \cdot \frac{K_4^0}{K_2^0} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 9,3 \cdot 10^{22} = 1,67 \cdot 10^7 \quad (\text{XI})$$

Уравнение (X) в численных коэффициентах переписывается следующим образом:

$$v_{C_2H_6} = 1,8 \cdot 10^{-16} e^{-3300/RT} (C_2H_6) + 1,67 \cdot 10^7 e^{-14500/RT} \quad (\text{XII})$$

Это уравнение, выражающее изменение длины неразветвленной цепи

в реакции окисления этана, подобно уравнению (VI) для реакции окисления метана.

В таблице 4 приводятся численные значения длины цепи при различных температурах и давлении $p=50$ мм.

Таблица 4

Длина цепи	Т. в °С						
	23	100	150	200	250	300	350
ν	1,2	2,91	4,34	9,5	22	62	161

Сопоставляя данные таблиц 4 и 2, мы видим, что значения длины цепи, вычисленные по уравнению (XII), удовлетворительно описывают экспериментально полученные.

Выводы

1. Определены квантовые выходы реакций окисления метана и этана при комнатной температуре по промежуточным продуктам реакции.

2. В указанных реакциях определена длина цепи при комнатной температуре и ее температурная зависимость в интервале температур от комнатной до 400°С.

3. Пользуясь температурной зависимостью длины цепи и данными по константам скоростей элементарных реакций, получены аналитические выражения для температурной зависимости длин цепей в реакциях окисления метана и этана, которые удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 19 XII 1961

Ս. Ս. Մանթաշյան և Ս. Բ. Նալբանդյան

ՄԵՔԱՆԻ ԵՎ ԷՔԱՆԻ ՖՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ԲՎԱՆՏԱՅԻՆ ԵԼՔԻ, ՇՂՔԱՅԻ ԵՐԿԱՐՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՆՐԱ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՄԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Շղթայական ռեակցիայի կարևոր բնութագրիչներն են հանդիսանում քվանտային ելքը և շղթայի երկարությունը:

Ներկա աշխատանքում որոշված են մեթանի և էթանի օքսիդացման ռեակցիաների քվանտային ելքը սենյակի շերմաստիճանում ըստ ռեակցիայի միջանկյալ պրոդուկտների: Ելնելով քվանտային ելքից, սենյակի շերմաստիճանի համար հաշված է շղթայի երկարությունը նշված ռեակցիաներում: Օգտվելով մեթանի և էթանի ֆոտոքիմիական ռեակցիաների շերմաստիճանային կախումից, որոշված է այդ ռեակցիաներում շղթայի երկարության

չերմաստիճանային կախումը: Ելնելով այդ շերմաստիճանային կախումից և օգտվելով տարրական ռեակցիաների արագությունների հաստատունների հարաբերություններից, ստացված են շղթայի երկարությունը տարբեր շերմաստիճաններում հաշվելու համար անալիտիկ արտահայտություններ, որոնք բավարար կերպով նկարագրում են փորձնական տվյալները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1958.
2. А. Б. Налбандян, ДАН АрмССР 9, 101 (1948).
3. А. Б. Налбандян, Докт. диссертация, Казань, 1942.
4. А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 517, 527, (1961).
5. А. А. Манташян, Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 185 (1961); А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 13 (1961).
6. Л. И. Авраменко, Р. В. Лоренцо, ДАН СССР 87, 867 (1949).
7. Н. И. Горбань, В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР 5, 1141 (1961).

А. А. Манташян и А. Б. Налбандян

Фотохимическое, сенсibilизированное парами ртути окисление этана

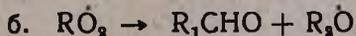
Сообщение III. Отношения констант скоростей элементарных реакций

Если детальный механизм окисления водорода, простой цепной разветвленной реакции, изучен достаточно подробно [1] и мы располагаем константами скоростей всех элементарных реакций, то этого еще нельзя сказать в отношении механизма окисления углеводородов [2]. За исключением реакции окисления метана, о детальном механизме окисления других углеводородов имеется сравнительно мало сведений [3]. До настоящего времени очень мало количественных данных, характеризующих основные элементарные процессы, определяющие направление и скорости реакции. В частности, отсутствуют не только константы скоростей отдельных элементарных реакций, входящих в общепринятый механизм окисления углеводородов, но и мало данных об отношениях констант ведущих реакций [2,3].

В общепринятой схеме окисления парафиновых углеводородов при сравнительно низких температурах (до $T=400^{\circ}\text{C}$) в основном рассматривается конкуренция двух элементарных гомогенных реакций перекисного радикала RO_2 : бимолекулярной реакции перекисного радикала с исходным углеводородом, по которой образуется гидроперекись:

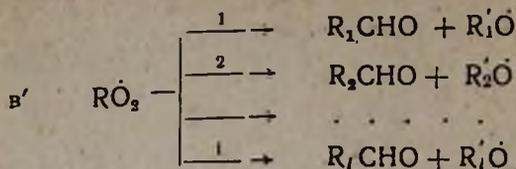


с мономолекулярной реакцией изомеризации и распада этого радикала на альдегиды и спиртовые или OH -радикалы:



где R_1 и R_2 могут быть как углеводородными радикалами, так и атомом водорода.

При количестве атомов углерода в углеводородной цепи большем единицы реакция изомеризации и распада перекисного радикала может протекать по нескольким путям [3,4,5]. В этом случае, наряду с указанной выше конкуренцией реакций (а) и (б), может иметь место конкуренция между мономолекулярными реакциями изомеризации и распада перекисного радикала:



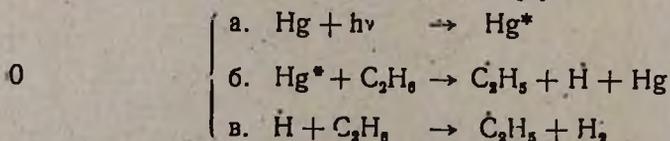
Конечно, каждую из них в свою очередь следует рассматривать как реакцию, которая может конкурировать с бимолекулярной реакцией (а). Сравнение скоростей реакций (а) и (б) наиболее просто осуществить при окислении метана, так как в этом случае могут иметь место лишь две реакции: изомеризация метильного перекисного радикала по С—Н-связи и дальнейший его распад на формальдегид и радикал ОН и бимолекулярная реакция этого радикала с углеводородом, по которой образуется гидроперекись метила.

При исследовании реакции окисления метана из температурной зависимости скоростей образования формальдегида и гидроперекиси метила нам удалось определить отношение констант скоростей вышеуказанных реакций [6]. Согласно этим данным, мономолекулярная реакция изомеризации и распада протекает с энергией активации на 8,5 ккал/моль больше, чем энергия активации бимолекулярной реакции. Для отношения предэкспоненциальных множителей констант скоростей этих реакций было получено значение $2,5 \cdot 10^{22} \text{ л/см}^3$. В целом было установлено, что:

$$\frac{K_b}{K_a} = \frac{K_b^0}{K_a^0} e^{-\Delta E/RT} = 2,5 \cdot 10^{22} e^{-8500/RT} \quad (1)$$

При окислении этана, однако, этильный перекисный радикал может изомеризоваться не только по С—С-, но и по С—Н-связи, распаясь соответственно на формальдегид и метоксильный радикал в первом случае и на ацетальдегид и ОН-радикал—во втором [5]. Таким образом, при окислении этана появляется конкуренция мономолекулярных реакций изомеризации и распада перекисного радикала по двум указанным путям. Каждая из них в отдельности конкурирует с бимолекулярной реакцией образования гидроперекиси этила.

Настоящая работа посвящена определению отношений констант скоростей всех возможных конкурирующих элементарных реакций, входящих в схему окисления этана, приведенную ниже и подробно рассмотренную в предыдущей работе [5]:



1. $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OO}$
2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OO} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} + \text{C}_2\text{H}_5$
3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$

4. $C_2H_5OO \rightarrow C_2H_4O + \dot{O}H$
5. $CH_3\dot{O} + C_2H_6 \rightarrow CH_3OH + C_2H_5$
6. $\dot{O}H + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H_2O$
7. $C_2H_5OO + \text{стенка} \rightarrow C_2H_4O + \dot{O}H \rightarrow \text{гибель}$

Согласно этой схеме, реакция образования формальдегида (3) сосуществует и конкурирует с реакцией (4) образования ацетальдегида. Скорости образования этих продуктов соответственно равны:

$$W_3 = K_3(C_2H_5OO) = K_3^0(C_2H_5OO) e^{-E_3/RT}$$

$$W_4 = K_4(C_2H_5OO) = K_4^0(C_2H_5OO) e^{-E_4/RT}$$

Отсюда для отношения скоростей имеем;

$$\frac{W_3}{W_4} = \frac{K_3(C_2H_5OO)}{K_4(C_2H_5OO)} = \frac{K_3^0}{K_4^0} e^{\Delta E_1/RT} \quad (II)$$

где: $\Delta E_1 = E_3 - E_4$.

После логарифмирования уравнения (II) получаем:

$$\lg \frac{W_3}{W_4} = \lg \frac{K_3^0}{K_4^0} + \frac{\Delta E}{4,56} \cdot \frac{1}{T} \quad (III)$$

Из уравнения (III) видно, что если по оси ординат отложить $\lg \frac{W_3}{W_4}$, а по оси абсцисс $1/T$, то должны получить прямую линию, из наклона

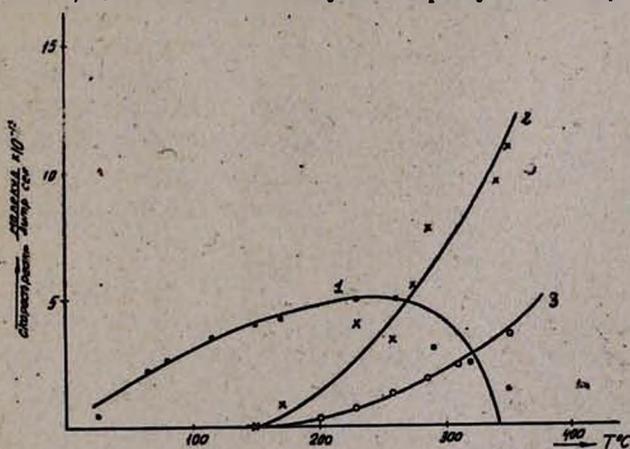


Рис. 1. Температурная зависимость скоростей образования: 1—гидроперекиси этила, 2—формальдегида, 3—ацетальдегида.

которой можно определить величину ΔE , а из отрезка, отсекаемого этой прямой на оси ординат, $\frac{K_3^0}{K_4^0}$. На рисунке 1 приведена температурная зависимость скоростей накопления (образования) всех промежу-

точных продуктов, полученных при фотохимическом, сенсibilизированном парама ртуті окислении этана. Кривая (1) изображает скорость накопления гидроперекиси этила, кривая (2) — формальдегида и кривая (3)—ацетальдегида. Эти скорости определялись в условиях очень малых времен пребывания реагирующей смеси в зоне облучения, когда еще сохраняется линейная зависимость между количеством образующихся промежуточных продуктов реакции и временем контакта.

В таких случаях, как было установлено на примере фотохимического окисления метана с помощью кинетического изотопного метода [6,7], все образующиеся продукты реакции носят первичный характер. Следовательно, наблюдаемые на опыте скорости накопления промежуточных продуктов (рис. 1) практически можно считать совпадающими со скоростями их образования.

На основании опытных данных (рис. 1) на рисунке 2 представлена зависимость $\lg \frac{W_3}{W_4}$ от $1/T$. Как видно из рисунка, экспериментальные точки хорошо ложатся на требуемую по уравнению (III) прямую.

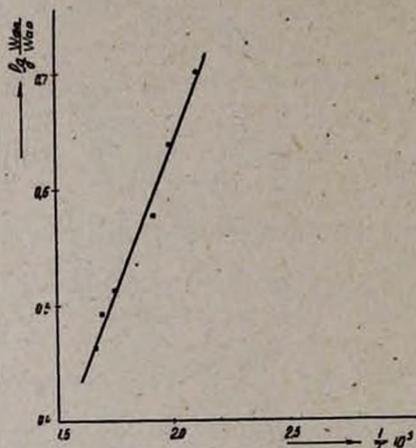


Рис. 2.

Определенная из наклона прямой ΔE оказалась равной 2,34 ккал/моль. Отношение предэкспоненциальных множителей, вычисленное по уравнению (III) для семи разных температур, при $\Delta E = 2,34$ оказалось равным $\frac{K_3^0}{K_4^0} = 0,43$.

В целом для численного значения отношения констант скоростей конкурирующих мономолекулярных реакций (3) и (4) имеем следующее выражение:

$$\frac{K_3}{K_4} = \frac{K_3^0}{K_4^0} e^{\Delta E/RT} = 0,43 \cdot e^{2340/RT} \quad (IV)$$

Таким образом, изомеризация перекисного радикала по С—Н связи (в присутствии С—С-связи) и дальнейший его распад с отщеплением радикала ОН протекает с энергией активации на 2,34 ккал/моль большей, чем энергия активации изомеризации и распада того же радикала по С—С-связи.

Реакции (3) и (4) по приведенной схеме конкурируют не только между собой, но и с бимолекулярной реакцией перекисного радикала с этаном (2). Рассмотрим конкуренцию реакций (3) и (2) и (4) и (2) в отдельности. Для скоростей образования формальдегида (изомеризация по С—С-связи) и гидроперекиси этила уравнения скоростей образования запишутся следующим образом:

$$W_3 = K_3(C_2H_5OO) = K_3^0(C_2H_5OO) e^{-E_3/RT}$$

$$W_2 = K_2(C_2H_5OO)(C_2H_6) = K_2^0(C_2H_5OO)(C_2H_6) e^{-E_2/RT}$$

Отсюда для отношения скоростей имеем:

$$\frac{W_3}{W_2} = \frac{K_3(C_2H_5OO)}{K_2(C_2H_5OO)(C_2H_6)} = \frac{K_3}{K_2(C_2H_6)} = \frac{K_3^0}{K_2^0} e^{-\Delta E_2/RT} \cdot \frac{1}{(C_2H_6)} \quad (V)$$

где $\Delta E_2 = E_3 - E_2$

Логарифмируя выражение (V), имеем:

$$\lg \frac{W_3}{W_2} \cdot (C_2H_6) = \lg \frac{K_3^0}{K_2^0} - \frac{\Delta E_2}{4,56} \cdot \frac{1}{T} \quad (VI)$$

В координатах $\lg \frac{W_3}{W_2} (C_2H_6) - 1/T$ выражение (VI) представляет

уравнение прямой линии, тангенс наклона которой должен равняться $\Delta E_2/4,56$, а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат — $\lg K_3^0/K_2^0$. На рисунке 3 построена такая зависимость по экспериментальным значениям скоростей образования формальдегида (2) и гидроперекиси этила (1), приведенным на рисунке 1. Как видно из рисунка 3, точки хорошо ложатся на прямую. Из наклона этой прямой находим $\Delta E_2 = 8,9$ ккал/моль. По отрезку, отсекаемому на оси ординат, находим $\frac{K_3^0}{K_2^0} = 8,2 \cdot 10^{21}$ л/см³.

Полное отношение констант скоростей изомеризации в мономолекулярного распада этильного перекисного радикала по С—С-связи и бимолекулярной реакции его с этаном запишется следующим образом.

$$\frac{K_3}{K_2} = \frac{K_3^0}{K_2^0} e^{-\Delta E_2/RT} = 8,2 \cdot 10^{21} e^{-8900/RT} \quad (VII)$$

Таким же путем можно определить отношение констант мономолекулярной реакции изомеризации перекисного радикала по С—Н-связи и распада его на ацетальдегид и ОН и бимолекулярной реакции того же радикала с этаном. Выражение для скоростей соответствующих реакций можно записать в виде:

$$W_4 = K_4(C_2H_5OO) = K_4^0(C_2H_5OO) e^{-E_4/RT}$$

$$W_2 = K_2(C_2H_5OO)(C_2H_6) = K_2^0(C_2H_5OO)(C_2H_6) e^{-E_2/RT}$$

Откуда $\frac{W_4}{W_2}$ и $\lg \frac{W_4}{W_2}$ соответственно равны:

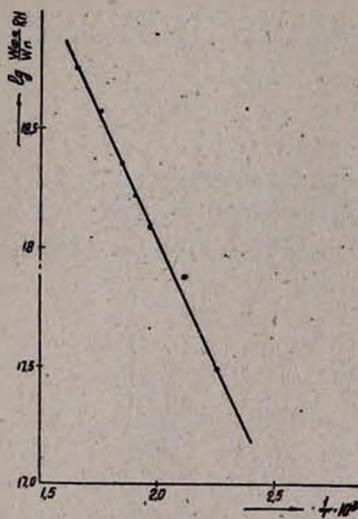


Рис. 3.

$$\frac{W_4}{W_2} = \frac{K_4(C_2H_5OO)}{K_2(C_2H_5OO)(C_2H_6)} = \frac{K_4^0}{K_2^0} \cdot e^{-\Delta E_3/RT} \cdot \frac{1}{(C_2H_6)} \quad (\text{VIII})$$

где

$$\Delta E_3 = E_4 - F_2$$

$$\lg \frac{W_4}{W_2} = \lg \frac{K_4^0}{K_2^0} - \frac{\Delta E_3}{4,56} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{IX})$$

На рисунке 4 приведена зависимость $\lg \frac{W_4}{W_2} (C_2H_6)$ от $1/T$, построенная по данным рисунка 1 (кривые 3 и 1). И в этом случае экспериментальные данные неплохо ложатся на теоретическую прямую. Из наклона прямой найдем $\Delta E = 11,2$ ккал/моль. Из численного значения отрезка, отсекаемого на

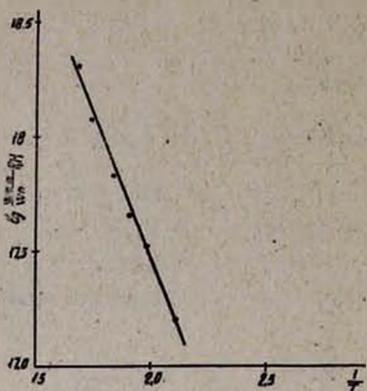


Рис. 4.

оси ординат, определяем $\frac{K_4^0}{K_2^0} = 2,1 \cdot 10^{22}$.

Таким образом, значение отношения констант скоростей этих реакций равно:

$$\frac{K_4}{K_2} = \frac{K_4^0}{K_2^0} e^{-\Delta E_3/RT} = 2,1 \cdot 10^{22} e^{-11200/RT} \quad (\text{X})$$

Интересно рассмотреть конкуренцию всех типов изомеризаций (по С—С-и С—Н-связям) и распада этильного перекисного радикала на альдегиды с бимолекулярной реакцией этого радикала с этаном, по которой образуется гидроперекись. На рисун-

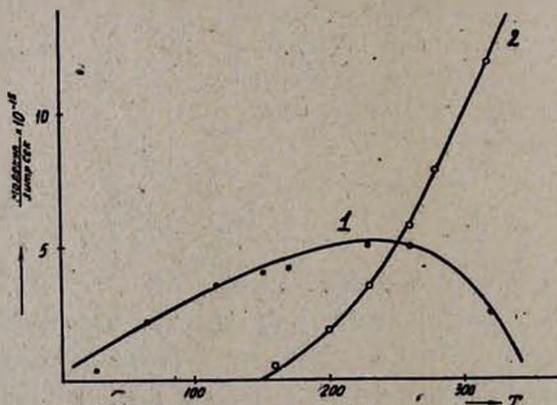


Рис. 5. Температурная зависимость скоростей образования: 1—гидроперекиси этила, 2—суммы альдегидов.

ке 5 представлена температурная зависимость скоростей образования гидроперекиси этила и суммы альдегидов, полученная из данных рисунка 1. Уравнение скорости образования альдегидов запишется следующим образом:

$$W_{\text{альд.}} = K_1(C_2H_5OO)$$

(где K_1 — константа скорости образования альдегидов из этильного перекисного радикала), а гидроперекиси этила по-прежнему:

$$W_2 = K_2(C_2H_5OO)(C_2H_6)$$

Отношения $W_{\text{альд.}}/W_2$ и $\lg W_{\text{альд.}}/W_2$ соответственно равны:

$$\frac{W_{\text{альд.}}}{W_2} = \frac{K_1(C_2H_5OO)}{K_2(C_2H_5OO)(C_2H_6)} = \frac{K_1^0}{K_2^0} e^{-\Delta E_1/RT} \frac{1}{(C_2H_6)} \quad (XI)$$

где $\Delta E_1 = E_{\text{альд.}} - E_2$

$$\lg \frac{W_{\text{альд.}}}{W_2} (C_2H_6) = \lg \frac{K_1^0}{K_2^0} - \frac{\Delta E_1}{4,56} \frac{1}{T} \quad (XII)$$

На рисунке 6 приводится зависимость $\lg \frac{W_{\text{альд.}}}{W_2} (C_2H_6)$ от $1/T$, построенная по данным рисунка 5. И в этом случае точки ложатся

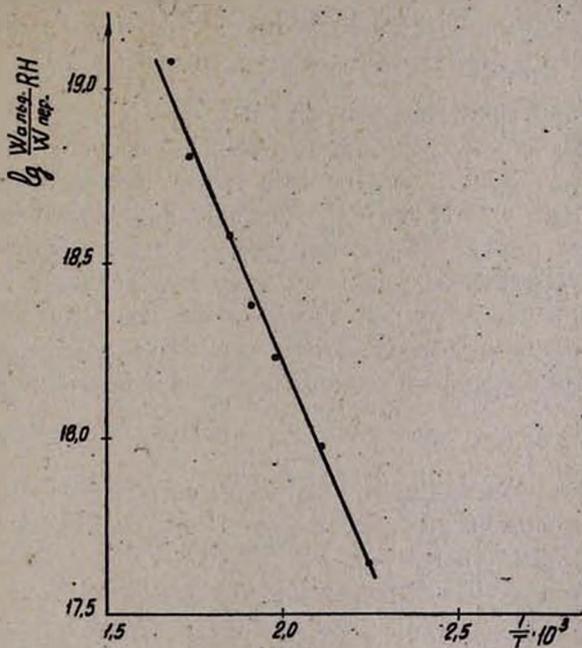


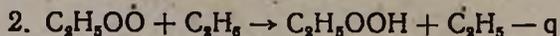
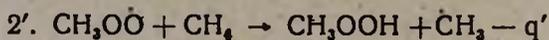
Рис. 6.

на прямую. Из рисунка 6 имеем: $\Delta E = 11,2$ ккал/моль и $\frac{K_1^0}{K_2^0} = 9,3 \cdot 10^{22}$.

В целом $\frac{K_1}{K_2}$ равно:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{K_1^0}{K_2^0} e^{-\Delta E_1/RT} = 9,3 \cdot 10^{22} e^{-11200/RT} \quad (XIII)$$

Из сравнения уравнений (I) и (X) следует, что численные значения отношения предэкспоненциальных множителей указанных реакций практически одинаковы. Отсюда следует, что, вероятно, предэкспоненты как мономолекулярной реакции изомеризации радикала по данной (C—H) связи и дальнейшего его распада, так и бимолекулярной реакции RO_2 -радикала с углеводородом RH не меняются при переходе от одного углеводорода к другому. Сопоставление экспоненциальных членов уравнений (I) и (X) показывает, что разности энергией активаций указанных реакций отличаются при переходе от метана ($\Delta E = 8,5$ ккал/моль) к этану ($\Delta E = 11,2$ ккал/моль) на 2,7 ккал/моль. Очевидно, в связи с уменьшением энергии C—H-связи при переходе от молекулы метана к молекуле этана энергия активации бимолекулярной реакции перекисного радикала с углеводородом также должна уменьшаться. Оценим величину этого изменения. Соответствующие реакции в случае окисления метана и этана можно записать в следующем виде:



Обе эти реакции эндотермичны, так как O—H-связь в перекисях известно меньше 98—103 ккал/моль (энергий связи C—H в этане и метане) [2]. Величины q' и q нельзя точно определять, так как нет точных значений O—H-связей в перекисях. Однако разность этих величин можно определить точно. При переходе от метана к этану величина O—H-связи не может заметно измениться и ее можно считать постоянной. Поэтому для определения разности тепловых эффектов приведенных реакций достаточно знать величины рвущихся C—H-связей, разностью которых определяется разность тепловых эффектов:

$$\Delta q = q' - q = q_{\text{C—H}}^{\text{CH}_4} - q_{\text{C—H}}^{\text{C}_2\text{H}_6} = 102 - 98 = 4 \text{ ккал/моль}$$

Для определения разности энергий активаций реакций (2') и (2) воспользуемся известным соотношением Поляни—Семенова для эндотермичных реакций [2]: $E = 11,5 + 0,75 q$.

Отсюда разность энергий активаций реакций (2') и (2)

$$\Delta E = E_2 - E_2' = 0,75(q' - q) = 0,75 \cdot \Delta q = 0,75 \cdot 4 = 3 \text{ ккал/моль}$$

то есть бимолекулярная реакция образования гидроперекиси этила из этильного перекисного радикала и этана должна протекать с энергией активации на 3 ккал меньше аналогичной реакции метильного перекисного радикала. В уравнениях (I) и (X) ΔE отличаются примерно на такую же величину—11,2—8,5=2,7 ккал; таким образом, увеличение ΔE в реакции окисления этана можно объяснить уменьшением энергии активации бимолекулярной реакции при переходе от метана к этану. Отсюда можно сделать вывод, что, по-видимому, энергия активации мономолекулярной реакции изомеризации перекисного радикала по связи (C—H) и дальнейшего распада его при переходе

от одного углеводорода к другому не меняется и, следовательно, не зависит от длины углеводородной цепочки.

Выводы

Из экспериментальных данных по температурной зависимости скоростей образования промежуточных продуктов в фотохимической, сенсibilизированной парами ртути реакции окисления этана получены отношения констант скоростей ведущих элементарных реакций:

1. мономолекулярной реакции изомеризации этильного перекисного радикала по С—С-связи с дальнейшим распадом на формальдегид и спиртовый радикал и бимолекулярной реакции этого радикала с этаном, по которой образуется гидроперекись этила и этильный радикал;

2. мономолекулярной реакции изомеризации перекисного радикала по С—Н-связи с дальнейшим распадом на ацетальдегид и радикал ОН и бимолекулярной реакции образования гидроперекиси этила;

3. мономолекулярной реакции изомеризации этильного перекисного радикала по С—С-связи и дальнейшего распада с образованием формальдегида и ОН-радикала и мономолекулярной реакции изомеризации этого же радикала по С—Н-связи и дальнейшего распада на ацетальдегид и ОН-радикал;

4. мономолекулярной реакции изомеризации (по С—С и С—Н связям) и распада этильного перекисного радикала на альдегиды и спиртовый и ОН-радикалы и бимолекулярной реакции этильного перекисного радикала с этаном.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 25 XII 1961

Ս. Ս. Մանթաշյան և Ս. Բ. Նալբանդյան

Էթանի սնդիկի ֆոտոքիմիական օքսիդացումը Ֆոսնֆիտիկան օքսիդացումով

Հաղորդում III: էլեմենտար ռեակցիաների արագությունների
հաստատունների նարաբերությունները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մինչդեռ ջրածնի օքսիդացման պարզ, էլուդավորված շղթայական ռեակցիայի մանրամասն մեխանիզմն ուսումնասիրված է բավականաչափ հանդամանորեն և մեզ հայտնի են բոլոր էլեմենտար ռեակցիաների արագությունների հաստատունները, ածխաջրածինների օքսիդացման մասին մենք համեմատաբար քիչ տվյալներ ունենք: Միայն մեթանի օքսիդացման մեխանիզմն է, որ բավական լավ է ուսումնասիրված:

Մինչև օրս դեռ անբավարար քիչ քանակական տվյալներ կան ածխաջրածինների օքսիդացման ընթացքը բնորոշող զլիավոր էլեմենտար ռեակցիաների վերաբերյալ:

Տվյալ աշխատանքը նվիրված է էթանի ֆոտոքիմիական օքսիդացման պրոցեսներում մրցակցող էլեմենտար ռեակցիաների արագությունների հաստատունների հարաբերության որոշմանը:

Օգտվելով էթանի սնդիկի գոլորշիներով զգալունացրած ֆոտոքիմիական օքսիդացման ռեակցիայի միջանկյալ պրոդուկտների առաջացման արագությունների շերմաստիճանային կախումից, որոշված են հետևյալ առաջատար ռեակցիաների արագությունների հաստատունների հարաբերությունները՝

1. էթիլի պերօքսիդային ռադիկալի C—C կապով մոնոմոլեկուլային իզոմերացման ռեակցիայի և հետագա քայքայման (ըստ C—C կապի) և նույն ռադիկալի էթանի հետ բիմոլեկուլային ռեակցիայի.

2. էթիլի պերօքսիդային ռադիկալի C—H կապով իզոմերացման մոնոմոլեկուլային ռեակցիայի և հետագա քայքայման և վերոհիշյալ բիմոլեկուլյար ռեակցիայի.

3. երկու մոնոմոլեկուլային՝ C—H և C—C կապերով իզոմերացման և հետագա քայքայման ռեակցիաների.

4. եվ, վերջապես, էթիլի պերօքսիդային ռադիկալի ընդհանուր իզոմերացման (C—C և C—H կապերով) և հետագա քայքայման մոնոմոլեկուլային ռեակցիայի և այդ նույն ռադիկալի՝ էթանի հետ բիմոլեկուլային ռեակցիայի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода. АН СССР, Москва, 1948.
2. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, АН СССР, Москва, 1958.
3. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. АН СССР, Москва, 1960.
4. Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1955, 219.
5. А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 527 (1961).
6. А. А. Манташян, Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 185 (1971).
7. Н. А. Клейменов, А. Б. Налбандян, ДАН СССР 124, 119 (1959).

А. С. Бурназян и М. В. Дарбинян

Восстановление окислов щелочноземельных металлов карбидом алюминия

Ранее нами исследовались процессы восстановления окиси кальция карбидом алюминия [1, 2]. В настоящей работе приводятся результаты исследования восстановления окислов стронция и бария карбидом алюминия с целью выяснения некоторых вопросов механизма восстановления окислов щелочноземельных металлов.

Экспериментальная часть

Опыты по восстановлению окислов щелочноземельных металлов проводились в вакууме, в трубчатой свлитовой печи, описанной ранее [2].

Восстановителем для CaO служил технический карбид алюминия состава: Al_4C_3 —53,13%, свободный Al—9,5%, свободный C—0,09%, N_2 —0,89% и Al_2O_3 —36,39%, а для SrO и BaO состава— Al_4C_3 —87,15%, свободный Al—3,94%, свободный C—0,64%, N_2 —0,05% и Al_2O_3 —8,22%.

Тонко размельченные окислы SrO и BaO, карбид алюминия и добавки фторидов щелочноземельных металлов шихтовались без применения связующих веществ и брикетировались в гидравлическом прессе (400 кг/см²). Остаточное давление системы при восстановлении SrO и BaO составляло ~0,01—0,02 мм рт. ст., что обеспечивало высокий выход и хорошее качество получаемых металлов. На качество металла особенно сильно влияют большие натекания системы.

Добавка CaF_2 к шихте для получения стронция и бария значительно ускоряет процесс восстановления этих металлов, однако при этом наблюдается переход кальция на конденсат и загрязнение продуктов кальцием. Исходя из этого, считается целесообразным применение в качестве каталитических добавок фторидов самих восстанавливаемых металлов (SrF_2 , BaF_2).

При $T=1250^\circ C$, продолжительности 5 часов и остаточном давлении 0,005 мм рт. ст. получены следующие средние из двух параллельных опытов выходы: а) с добавкой к шихте 2,5% SrF_2 для стронция выход по окиси стронция—61,5%, а по карбиду алюминия—73,5%; б) с добавкой 5% BaF_2 для бария—выход по окиси бария 61,6%, а по карбиду алюминия—75,4%.

Обсуждение результатов

Химическими и кристаллооптическими анализами установлено, что в брикетных остатках образуются соответствующие алюминаты

щелочноземельных металлов ($\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), свободный углерод и карбид щелочноземельного металла, тогда как в контрольных опытах, проведенных для получения магния из обожженного магнезита и обожженного доломита карбидом алюминия, в остатках образование карбида магния или карбида кальция нами не было обнаружено. Поэтому нам представляются возможными два варианта протекания этих реакций:

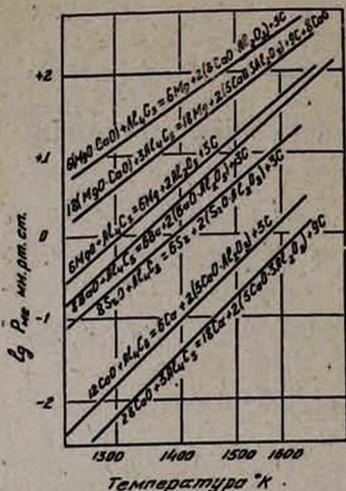
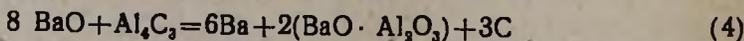
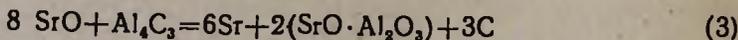
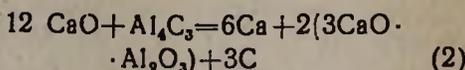
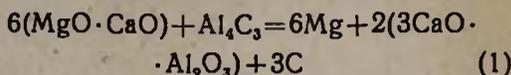


Рис. 1. Зависимость равновесных упругостей паров Mg, Ca, Sr, Ba от температуры при восстановлении их оксидов карбидом алюминия.

1 вариант, являющийся общим для всех щелочноземельных металлов (Mg, Ca, Sr и Ba), все возможные реакции которых представлены на рисунке 1. Из него видно, что термодинамически более вероятны следующие реакции:



В дополнение к термодинамическим расчетам для Mg и Ca [1] в настоящей работе приводятся аналогичные расчеты для стронция и

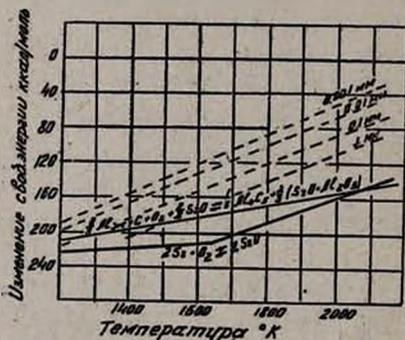


Рис. 2. Зависимость свободной энергии восстановления SrO карбидом алюминия от температуры и влияние вакуума на эти процессы.

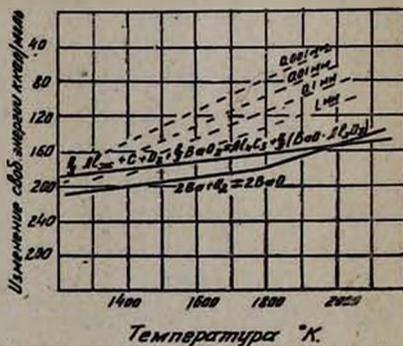


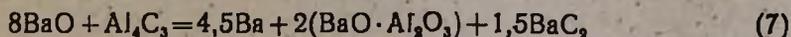
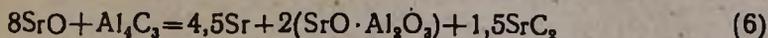
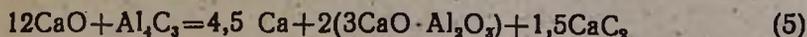
Рис. 3. Зависимость свободной энергии восстановления BaO карбидом алюминия от температуры и влияние вакуума на эти процессы.

бария. На рисунках 2 и 3 приводится свободная энергия восстановления SrO и BaO карбидом алюминия по уравнениям (3) и (4). Температурное начало этих реакций при атмосферном давлении очень высокое и соот-

ветственно составляет 2100 и 2030°К. Вакуум значительно снижает его.

II вариант, когда при восстановлении окислов кальция, стронция и бария карбидом алюминия в остатках имеет место образование соответствующих карбидов щелочноземельных металлов.

При разложении брикетных остатков от восстановления кальция, стронция и бария водой выделяется ацетилен, которому соответствуют карбиды состава: CaC_2 , SrC_2 и BaC_2 . Поэтому реакции восстановления будут иметь следующий вид:



Как видно из этих уравнений, во всех случаях на образование карбидов (CaC_2 , SrC_2 и BaC_2) расходуется четвертая часть возгоняющегося металла.

Для выяснения истинного механизма реакции восстановления важным фактором может являться установление вероятности протекания реакций по тому или иному варианту, выяснение фактического отношения $\text{Me}_{\text{возг.}}$ к Me , связанному в MeC_2 .

Термодинамические расчеты, проведенные для реакции восстановления CaO карбидом алюминия с образованием в остатке CaC_2 (реакция 5), показали, что при полном превращении свободного углерода (реакция 2) в CaC_2 система получает дополнительную энергию, приводящую к снижению температуры реакции на 100—200°. Исходя из этого, предполагается, что аналогичный эффект имеет место для стронция и бария (реакций 6 и 7).

Таким образом, в случае протекания реакции по вышеуказанным уравнениям (5, 6 и 7) отношение выделенного свободного металла ($\text{Me}_{\text{возг.}}$) к тому же металлу, связанному в виде карбида ($\text{Me}_{\text{карб.}}$), во всех случаях должно равняться трем, а свободный углерод в остатках не должен содержаться.

Экспериментальными данными установлено, что в брикетных остатках во всех случаях обнаруживаются как карбид восстанавливаемого металла, так и свободный углерод. При этом содержание последнего с повышением выхода металла увеличивается, а содержание карбида щелочноземельного металла, наоборот,—уменьшается.

В таблице 1 приводятся данные нескольких опытов по восстановлению щелочных земель карбидом алюминия. При расположении их по повышению выходов металлов наблюдается: уменьшение содержания MeC_2 в остатках; увеличение отношения переходящего на конденсат металла к связанному в виде карбида металлу $\text{Me}_{\text{возг.}}$: $\text{Me}_{\text{карб.}}$. Величина этого отношения не постоянна и меняется: для кальция 1,19—19,3, для стронция 3,45—14,75 и для бария 2,60—12,15. При этом отношение < 3 означает, что карбид щелочноземельного металла образовался в количестве большем, чем стехиометрическое (уравнения 5, 6 и 7). Отношение, равное трем, точно отвечает сте-

Таблица 1

Отношение восстановленного металла к металлу в остатке в виде карбида

С о с т а в ш и х т ы	Свобод. С в восстановителе в %	Условия восстановления		О с т а т о к				Ме, восстановл. Al_4C_3 , в %	Выход Ме по Al_4C_3 , в %	Отношение восстановленного Ме к Ме, связанному в MeC_2 , г/г	
		т. в °С	продолж. в часах	вес в %	MeC_2 , в %	Содерж. MeC_2 , в %	Ме в MeC_2			без учета участия свобод. С, находящегося в восстановителе	с учетом участия свобод. С, находящегося в восстановителе
71,4% CaO+28,6% к. а.*	0,012	1250	1	5,451	10,9	0,593	0,371	0,440	27,5	1,19	1,26
71,4% CaO+28,6% к. а.	0,015	1250	3	6,737	8,31	0,558	0,349	0,964	47,5	2,77	2,97
69,6% CaO+27,9% к. а.+2,5% CaF ₂	0,014	1250	3	5,766	3,02	0,174	0,106	1,234	63,8	11,6	14,3
69,6% CaO+27,9% к. а.+2,5% CaF ₂	0,012	1250	5	5,131	2,11	0,108	0,062	1,202	71,4	19,3	27,3
81,3% SrO+18,7% к. а.	0,0018	1150	3	9,460	6,6	0,626	0,492	1,699	25,6	3,45	3,51
81,3% SrO+18,7% к. а.	0,0018	1250	3	7,312	15,1	1,105	0,868	3,370	53,8	3,89	3,92
79,3% SrO+18,2% к. а.+2,5% SrF ₂	0,0015	1150	3	5,899	16,3	0,959	0,753	3,391	62,2	4,51	4,55
79,3% SrO+18,2% к. а.+2,5% SrF ₂	0,0013	1250	5	4,137	7,0	0,289	0,227	3,351	74,9	14,75	15,15
87,1% BaO+12,9% к. а.	0,0013	1200	3	7,240	15,0	1,085	0,925	2,411	32,7	2,60	2,63
87,1% BaO+12,9% к. а.	0,0013	1250	3	7,135	22,8	1,630	1,385	3,403	46,6	2,45	2,47
84,9% BaO+12,6% к. а.+2,5% CaF ₂	0,0013	1250	3	6,502	19,4	1,263	1,075	3,715	50,7	3,46	3,49
83,0% BaO+12,0% к. а.+5,0% BaF ₂	0,0013	1250	5	5,854	8,9	0,522	0,444	5,410	73,7	12,15	12,39

* к. а.—карбид алюминия.

Таблица 2

Процентное содержание примесей в Ca, Sr и Ba, полученных восстановлением их окислов алюминием и карбидом алюминия, по данным спектральных анализов

Металл	Способ восстановления CaO, SrO и BaO	Li	Be	Al	Na	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mg	Si	Ca	Sr	Ba
Ca	алюминием	$5 \cdot 10^{-5}$	—	$1 \cdot 10^{-3}$	—	$> 1 \cdot 10^{-3}$	—	—	$> 10^{-3}$	—	—	—	—	—	—	оч. мн.	—	—
	карбидом алюминия	—	—	сл.	—	—	—	—	—	сл.	—	—	сл.	сл.	сл.	оч. мн.	—	—
Sr	алюминием	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—	оч. мн.	—
	карбидом алюминия	—	—	мал.	есть	—	—	сл.	мал.	есть	—	—	—	есть	сл.	есть	оч. мн.	мн.
Ba	алюминием	—	—	10^{-2}	—	—	—	—	$1 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—	$1 \cdot 10^{-1}$	—	$1 \cdot 10^{-2}$	—	оч. мн.
	карбидом алюминия	—	—	мал.	есть	—	—	—	сл.	мал.	—	—	сл.	есть	сл.	есть	есть	оч. мн.

хиометрии, а >3 означает, что наличное количество карбида меньше стехиометрического.

Из вышеуказанного можно заключить, что: 1) в случае $Me_{\text{возг.}} : Me_{\text{карб.}} < 3$ кроме углерода, образовавшегося по стехиометрии (уравнения 2—4), должен участвовать еще „посторонний“ углерод. Таким „посторонним“ углеродом может являться свободный углерод, находящийся в техническом карбиде алюминия. Его содержание небольшое и поэтому в графе 12 таблицы 1 показано незначительное влияние свободного углерода на указанное отношение. Отсутствие для стронция отношения < 3 вовсе не означает отступления данной реакции от общей закономерности. Нужно полагать, что такое низкое отношение будет иметь место при более низких выходах стронция.

Предполагаем, что более вероятным источником образования дополнительного количества MeC_2 служит обратимая реакция:

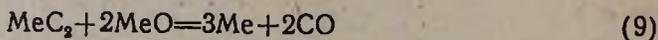


когда в начале процесса свободный алюминий, вступая в реакцию с MeO , выделяет пары Me , часть которого может реагировать по уравнению (8).

Несмотря на утверждение Родякина и Пономарева [4] о протекании реакции (8) при $800-1200^\circ$ в сторону образования кальция и карбида алюминия, по данным Принга [5] и по нашим данным, при этих температурах реакция смещена в сторону образования алюминия и карбида кальция (MeC_2).

В пользу протекания реакции (8) говорит еще тот факт, что в случае восстановления CaO восстановитель с большим содержанием свободного алюминия (9,5%) в большей мере способствует снижению отношения $Me_{\text{возг.}} : Me_{\text{карб.}}$, чем в случае восстановления SrO и BaO , когда применялся восстановитель с меньшим (3,94%) содержанием свободного алюминия.

2. Более или менее стабильное значение для отношения $Me_{\text{возг.}} : Me_{\text{карб.}} = 3$ не наблюдается. При переходе от самого низкого выхода до 50—55% наблюдается очень медленное возрастание этого отношения. Резкий скачок наблюдается лишь при высоких выходах, где предполагается затухание основной реакции (2—4 или 5—7) и начинается вторичная реакция с участием MeC_2 :



усиливающаяся с повышением продолжительности опыта и содержания фтористых добавок. В результате этой реакции выделившаяся окись углерода ухудшает качество „корны“.

Чистота полученных металлов зависит в основном от чистоты исходных веществ. Карбид алюминия, полученный из элементов [2], является удовлетворительным восстановителем для получения чистых щелочноземельных металлов, поэтому при применении чистых окислов кальция, стронция и бария полученные металлы по чистоте мало

отличаются от этих металлов, полученных алюминотермическим восстановлением [6]. В таблице 2 приводится сравнение чистоты щелочноземельных металлов, полученных алюминотермическим и карбидотермическими способами.

Выводы

1. Реакции восстановления щелочноземельных металлов карбидом алюминия идут с образованием в остатке алюминатов и свободного углерода. Последний связывается с парами этих металлов в соответствующие карбиды. В области затухания основных реакций начинается усиление вторичных реакций между MeC_2 и MeO с выделением новой порции Me и окиси углерода.

2. Добавка фторидов щелочноземельных металлов к стронциевой и бариевой шихтам ускоряет процесс восстановления, а при добавке CaF_2 полученные металлы значительно загрязняются кальцием; поэтому целесообразно применение фторидов самих восстанавливаемых металлов.

3. При применении чистых окислов стронция и бария и карбида алюминия в качестве восстановителя получают металлы, мало отличающиеся по чистоте от тех же металлов, полученных алюминотермическим восстановлением.

Научно-исследовательский
горно-металлургический институт
СНХ АрмССР

Поступило 6 XII 1961.

Ս. Ս. Բուռնազյան և Մ. Վ. Դաբրիճյան

ՀՈՂԱԿԱՆԻՎԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲԻԴՈՎ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մեր նախորդ աշխատանքներում հետազոտել էինք կալցիումի օքսիդը ալյումինիումի կարբիդով վերականգնելու պրոցեսը: Նպատակ ունենալով պարզելու վերականգման մեխանիզմի և քիմիզմի մի քանի հարցերը, ներկա հոդվածում բերված են ստրոնցիումի և բարիումի օքսիդները ալյումինիումի կարբիդով վերականգնելու հետազոտությունների արդյունքները:

Հողալիպիական մետաղների օքսիդների թերմիկ վերականգնումը կատարվել է վակուումում, խողովակաձև սիլիտային վառարանում, մեր նախորդ հոդվածում նկարագրվածի նման:

Որպես վերականգնիչ կիրառել ենք մեր սինթեզած ալյումինիումի կարբիդը՝ 53,13% և 87,16% պարունակությամբ: Փորձերը կատարվել են առանց կատալիզատորի և կատալիզատորի (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) ներկալությամբ:

Քիմիական և բյուրեղագիտական անալիզների հիման վրա տրված է ռեակցիաների քիմիզմը երկու վարիանտով (1—4 և 5—7 հավասարումներ) և մանրամասն քննարկված են ստացված արդյունքները: Քննարկված են նաև երկրորդական կարբիդի (CaC_2 , SrC_2 կամ BaC_2) աղբյուրների հարցը և գոլացման մեխանիզմը:

Ցույց է տրված ֆտորիդների (CaF_2 , SrF_2 կամ BaF_2) զրական ազդեցությունը վերականգնվող մետաղի ելքի ավելացման վրա, նաև այն, որ ստրոնցիումի և բարիումի օքսիդների վերականգնման ժամանակ որպես կատալիզատոր CaF_2 -ը գործադրելիս ստացվող մետաղը (Sr կամ Ba) զգալիորեն կեղտոտված է լինում կալցիումով, ուստի գերադասելի է այդ դեպքերում որպես կատալիզատոր գործադրել վերականգնվող մետաղի (SrF_2 կամ BaF_2) ֆտորիդը: Մաքուր ելանյութեր գործադրելու դեպքում ստացվող մետաղներն իրենց մաքրությունը (աղյուսակ Զ-րդ) քիչ են տարբերվում ալյումինաթերմիկ մեթոդով ստացվող մետաղներից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. В. Дарбинян, А. С. Бурназян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 301 (1958).
2. А. С. Бурназян, М. В. Дарбинян, Изв. ВУЗ „Цветная металлургия“ 3, 81 (1961).
3. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии. ИЛ, Москва, 1954.
4. В. В. Родякин, В. Д. Пономарев, Изв. АН КазССР (серия металлургии, обогащен. и огнеупоров) 3 (9), 3 (1961).
5. J. N. Pring, J. Chem. Soc. 87, 1530 (1905).
6. А. Н. Вольский, Н. В. Вяткина, Н. П. Зверева, Труды 2-й международной конференции по мирному исп. ат. энергии 3, 1958, 542.

Р. А. Мегроян и С. Н. Тонакян

Микроопределение серы в органических соединениях

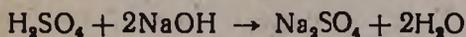
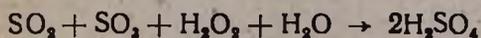
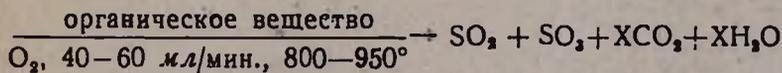
Сообщение I. Новый вариант количественного метода микроопределения серы в органических соединениях, содержащих С,Н,О,S и С,Н,О,N,S

Определению серы в органических серусодержащих соединениях посвящено много работ [1]. Классические методы микроопределения серы по Преглю и Кариусу, несмотря на положительные результаты, имеют и свои недостатки (продолжительность анализа, потери сульфата бария и др.).

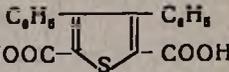
За последние годы были предложены многочисленные микроаналитические методы [2] определения серы в органических соединениях сжиганием веществ в токе кислорода в кварцевых трубках в присутствии катализатора. Метод Шёнигера [3] отличается от последних тем, что разложение вещества производится в конической колбе.

В настоящем сообщении описывается определение серы сжиганием органических веществ без применения катализатора. Этот метод применялся и другими авторами. Так, Коршун [4], Коршун и Шевелева [5] производили одновременное определение углерода, водорода и серы в органических соединениях сжиганием навески в трубке без катализатора, со скоростью кислорода в 35—40 мл/мин, причем сера улавливалась металлическим серебром.

Нами предлагается новый вариант определения серы сжиганием органических веществ в прозрачных кварцевых трубках без применения катализатора в быстром токе кислорода (40—60 мл/мин). Исследования были проведены на веществах, содержащих С,Н,О,S и С,Н,О,N,S. Продукты горения собирались в приемник, содержащий 5%-ный водный раствор H_2O_2 . Конечным продуктом окисления серы являлась серная кислота, которая оттитровывалась 0,02 н. раствором едкого натра. В случае аминокислот, гидразидов, семякарбазонов и азотсодержащих гетероциклических соединений при окислении выделялся элементарный азот, не влияющий на ход определения серы. Указанный процесс можно выразить следующим уравнением:

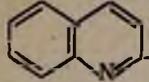
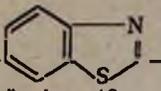
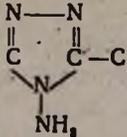
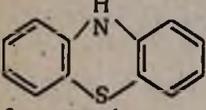
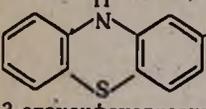
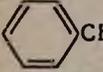


Определение серы в органических соединениях, содержащих C, H, O, S

Вещества	Навеска в мг	% серы		
		вычислено	найдено	разница
HOOC(CH ₂) ₂ S-  -COOH	4,850	13,93	13,92	-0,01
β-(5-карбоксифурилмеркапто)-пропионовая кислота	4,400		13,86	-0,07
CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ S(CH ₂) ₂ COOH	4,590	14,16	14,19	+0,13
β-(4-метоксибензилмеркапто)-пропионовая кислота	4,698		14,29	+0,13
C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ CH ₂ S(CH ₂) ₂ COOH	6,140	13,34	13,46	+0,12
β-(4-этоксibenзилмеркапто)-пропионовая кислота	3,920		13,46	+0,12
HOOC(CH ₂) ₂ SCH ₂ -  -  -COOH	5,390	11,44	11,60	+0,16
5(β-карбоксиэтилмеркаптометил)-бензофуран-2-карбоновая кислота	6,100		11,48	+0,04
	4,840	9,89	10,20	+0,31
3,4-дифенилтиофен-2,5-дикарбоновая кислота	4,100		9,93	+0,04
CH ₃ SCH ₂ -  -  -COOH	5,000	14,41	14,11	-0,30
5-(метилмеркаптометил)-бензофуран-2-карбоновая кислота	4,842		14,29	-0,12
C ₂ H ₅ SCH ₂ -  -  -COOH	4,930	13,56	13,69	+0,13
5-(этилмеркаптометил)-бензофуран-2-карбоновая кислота	4,320		13,76	+0,20
C ₂ H ₅ SCH ₂ -  -  -COOH	4,730	12,80	12,99	+0,19
5-(пропилмеркаптометил)-бензофуран-2-карбоновая кислота	5,480		13,07	+0,27

Определение серы в соединениях, содержащих С,Н,О,Н,S

Таблица 2

Вещества	Навеска г. мг	% серы		
		вычис- лено	найде- но	разница
$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ сульфаниловая кислота	4,970 3,660	18,51	18,47	-0,04
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2$ -  -  - $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	3,050		9,58	+0,03
диэтиламиноэтиловый эфир 5-этилмеркаптометилбензофу- ран-2-карбоновой кислоты	7,490	9,55	9,78	+0,23
 - $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2,940	10,06	9,97	+0,09
2 диэтиламиноэтилмеркаптоэтоксилепидин	5,970		10,23	+0,17
CH_3O -  - NHCOOCH_3	4,300	13,45	13,44	-0,01
метиловый эфир (6-метоксибензотиазолил-2)-карбамино- вой кислоты	4,070		13,60	+0,15
$\text{H}_3\text{C}_2\text{OOCCH}_2\text{S}$ -  - C_6H_5	6,380	11,52	11,37	-0,15
3-фенил-4-амино-5-карбэтоксиметилмеркапто-(4Н)-1,2,4- триазол	4,610		11,30	-0,22
 - CONHNHC - 	4,740	29,60	29,41	-0,19
метиловый эфир-2-фуриондитиокарбазиновой кислоты	3,460		29,42	-0,18
 - OCH_3	4,900	13,97	13,77	-0,20
3-метоксифенотиазин	4,220		13,70	-0,27
 - OC_2H_5	5,050	13,16	12,89	-0,27
3-этоксифенотиазин	4,140		13,13	-0,03
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OOCCH}(\text{CH}_3)\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5,360	9,20	9,30	+0,10
диметиламинопропиловый эфир тиоди-(α,α' -диметил)-уксус- ной кислоты	5,200		9,24	+0,04
 - CH_2 -  - $\text{CH}=\text{NNHCSNH}_2$	4,690	12,36	12,32	-0,04
тиосемикарбазон 5-бензилфурфуrolа	4,760		12,31	-0,05
CH_3 -  - CH_2 -  - $\text{C}(\text{CH}_3)\text{NNHCSNH}_2$	4,280	11,65	11,41	-0,14
тиосемикарбазон 5-л-толилметил-2-ацетофурана	4,560		11,43	-0,12

Экспериментальная часть

Сжигание серусодержащих веществ проводилось в пустых кварцевых трубках с отводом диаметром 10—12 мм, длиной 600 мм, при 800—950°C без применения катализатора, в быстром токе кислорода (40—60 мл/мин). На рисунке изображена установка для определения серы, состоящая из газометра, трехходового крана, крана с нарезками, трубки для сожжения (1), кварцевого стаканчика (2) для взятия навески, электропечей (3), отводного колена со шлифом (4), приемника (5) [6], аспиратора и мерного цилиндра.

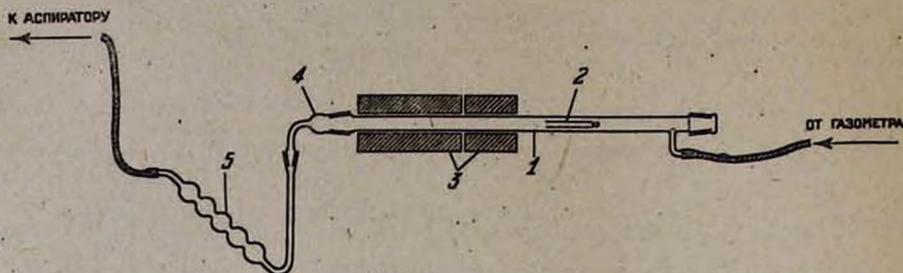


Рис. 1.

Приемник содержит 3—4 мл 5%-ного раствора H_2O_2 . Навеску вещества 5—10 мг берут в кварцевом стаканчике. Жидкости взвешивают в капиллярах, которые вставляют в стаканчик. Когда температура печи достигает 900—950°, в трубку вносят стаканчик с навеской на расстояние 5 см от малой печи. Включают малую печь и регулируют ток кислорода, поддерживая скорость 40—60 мл/мин. При достижении 800° малую печь надвигают к открытому концу стаканчика и начинают сжигание навески, постепенно надвигая печь на весь стаканчик. По окончании сожжения печь передвигают в обратном направлении. Весь процесс длится 15—20 минут. После выключения печей продолжают пропускать ток кислорода еще 2—3 минуты для полного вытеснения газообразных продуктов.

Содержимое приемника осторожно сливают в коническую колбу емкостью в 100 мл, приемник промывают три раза небольшими порциями дистиллированной воды. Раствор кипятят в течение 2 минут, охлаждают и титруют 0,02 н. раствором едкого натра. Индикатор—метиловый красный (2 капли). Результаты анализов приведены в таблицах 1 и 2. Процент ошибок колеблется в пределах $\pm 0,01$ —0,35%.

В настоящее время нами осуществляется определение серы в органических соединениях, содержащих C, H, O, N, S и Cl.

В ы в о д ы

1. Предложен новый вариант количественного определения серы в серусодержащих органических соединениях без применения катализатора.

2. При сожжении аминосоединений, гидразонов, семикарбазонов и азотсодержащих гетероциклических соединений образующийся элементарный азот не влияет на процесс определения серы.

3. Точность анализа в пределах $\pm 0,01 - 0,35\%$.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 I 1962

Հ. Ա. Մեղոյան և Ս. Ն. Ցոնակեճյան

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒՅՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԵՋ ԾԾՈՒՄԲԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Հաղորդում I: C, H, O, S և C, H, O, N, S պարունակող օրգանական միացությունների մեջ ծծումբի քանակական որոշման միկրոեղանակի նոր վարիանտ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում մշակված է ծծումբ պարունակող օրգանական միացությունների մեջ ծծումբի որոշման նոր միկրոեղանակ, ըստ որի օրգանական նյութի ալյումը կատարվում է կվարցի դատարկ խողովակում, առանց կատալիզատորի ներկայությամբ, թթվածնի հոսանքի 40—60 մլ/րոպե արագությամբ և 800—950 °C պայմաններում:

Ծծումբի որոշումը կատարվում է ծավալային եղանակով: Ամինների, հիդրազիդների, սեմիկարբազոնների և ազոս պարունակող հետերոցիկլիկ միացությունների ալյուման ժամանակ անջատվում է էլեմենտար ազոտ, որը չի խանգարում ծծումբի որոշմանը: Անալիզի միջին տևողությունն է 20—25 րոպե, ծծումբի որոշման ճշտությունը՝ $\pm 0,01 - 0,35\%$:

C, H, O, N, S և Cl պարունակող օրգանական միացությունների մեջ ծծումբի որոշման ուսումնասիրությունները շարունակվում են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Фридрих, Практика количественного органического микроанализа. ГОНТИ, Москва, 1939; Ф. Прегль, Количественный органический анализ. ГОНТИ, Москва—Ленинград, 1934; Дж. Нидерль, В. Нидерль, Микрометоды количественного органического анализа. ГНТИ, Москва—Ленинград, 1949.
2. П. Н. Федосеев, Р. М. Лагошная, ЖАХ 9, 37, 224 (1954); R. Balcher, A. J. Nutten, W. J. Stephen, Microchim. Acta 1953, 51.
3. W. Schöninger, Microchim. Acta 1955, 123.
4. М. О. Коршун, ЖАХ 7, 101 (1952).
5. М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ЖАХ 7, 104 (1952).
6. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа. Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1949.

Н. С. Лебедев, И. С. Бошняков и А. Н. Любимова

Определение состава сополимеров хлоропрена с хлоризопреном методом озонирования

При производстве многих резино-технических изделий склонность эмульсионного полихлоропрена-наирита к кристаллизации затрудняет технологию их изготовления.

Явление кристаллизации (затвердевания) полихлоропренов значительно уменьшается при нарушении правильности структуры полимера, что достигается двумя путями: проведением процесса полимеризации при повышенных температурах, что приводит к увеличению содержания в полимерной цепи цис-1,4, а также 1,2- и 3,4-структур [1], и введением в полимерную цепь мономеров диенового или винильного типа, способных сополимеризоваться с хлоропреном,—стирола, нитрила акриловой кислоты, изопрена, хлоризопрена и ряда других мономеров.

Одним из критериев выбора мономеров для сополимеризации с хлоропреном является соизмеримость скорости их вхождения в полимерную цепь со скоростью полимеризации самого хлоропрена, что обеспечивает максимальное использование выбранного второго мономера. Так, например, каучук с хорошими технологическими свойствами и резко сниженной склонностью к кристаллизации был получен путем сополимеризации хлоропрена со стиролом.

Однако вследствие резко отличающихся скоростей полимеризации этих мономеров в состав готового полимера входит только около 30% от заданного в исходную смесь мономеров количества стирола.

С точки зрения максимального использования второго мономера, а также получения продукта с важными технологическими свойствами большой интерес представляет сополимер хлоропрена с хлоризопреном. Скорости полимеризации этих мономеров приблизительно одного порядка [2]*. Исходя из этого, можно ожидать, что при определенном соотношении указанных мономеров сополимеризация будет иметь азеотропный характер, т. е. соотношение звеньев мономеров в готовом полимере будет таким же, как в исходной смеси мономеров.

В данной работе сообщаются результаты исследования состава указанного сополимера в зависимости от концентрации хлоризопрена в исходной смеси мономеров и глубины превращения мономеров.

Для определения состава хлоропрен-хлоризопренового сополимера был использован метод озонирования [3] с последующим определением в продуктах озонлиза количества левулиновой кислоты,

* Если принять за единицу скорость полимеризации изопрена, то для хлоропрена она составляет 700, а для хлоризопрена—500.

эквивалентного содержанию хлоризопрена в полимерной цепи, а также количества янтарной и муравьиной кислот для оценки звеньев хлоропрена.

Экспериментальная часть

Образцы сополимерного наирита перед озонированием подвергались очистке от примесей экстрагированием ацетоном и спиртом с последующей сушкой в вакуум-сушильном шкафу при температуре 30°C и остаточном давлении 30 мм рт. ст. [1].

Установка получения озона и методика озонирования описаны нами ранее [1].

Определение леволиновой кислоты основано на образовании йодоформа при взаимодействии леволиновой кислоты с йодом в щелочной среде [4].

Определение янтарной кислоты. Янтарная кислота определялась по разности между суммой янтарной и леволиновой кислот и количеством леволиновой кислоты. Суммарное количество этих кислот определялось по весу после отгонки под вакуумом воды и летучих кислот из водного раствора продуктов разложения озонидов и сушки остатка до постоянного веса.

Определение муравьиной кислоты. Муравьиная кислота определялась весовым способом, основанном на получении осадка хлористой ртути при восстановлении хлорной ртути муравьиной кислотой.

Опыты озонирования сополимеров

Для нахождения степени использования второго мономера—хлоризопрена при сополимеризации с хлоропреном были приготовлены в лабораторных условиях и подвергнуты озонолузу следующие образцы:

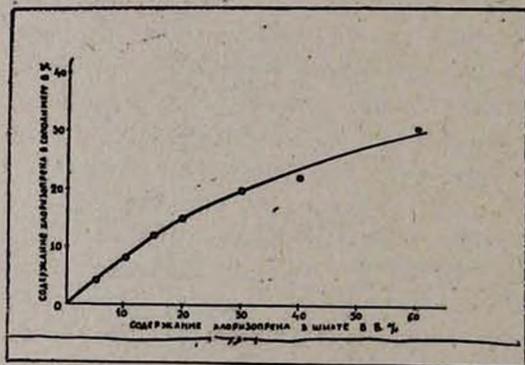


Рис. 1.

а) Образцы, полученные при постоянной максимальной глубине полимеризации с дозировкой в исходную смесь мономеров 5, 10, 15, 20, 30, 40 и 60% хлоризопрена.

б) Образцы, полученные при глубине полимеризации 50, 60, 70 и 90% и задаче в исходную смесь мономеров 10% хлоризопрена.

Результаты озонирования образцов сополимеров, полученных при дозировках хлоризопрена в исходную смесь мономеров до 60% и постоянной максимальной глубине полимеризации, приведены в таблице 1 и изображены на рисунке 1.

Результаты серии опытов (б) по влиянию глубины полимеризации на состав получаемого сополимера приведены в таблице 2 и иллюстрированы кривой на рисунке 2.

Таблица 1

% содержание хлоризопрена		Коэффициент использования хлоризопрена	% сод. звеньев	
в исходной смеси мономеров	в сополимере		1,4, опред. по кол. янтарной кислоты	1,2, (3,4), определ. по количеству муравьиной кислоты
5	4,7	94	80,9	9,2
10	8,4	84	79,3	11,3
15	12,2	81	73,3	11,7
20	15,0	75	72,4	8,3
30	19,8	66	66,6	11,3
40	22,0	55	67,4	9,7
60	31,3	52	52,2	12,3

Таблица 2

Глубина полимеризации в %	% содержание хлоризопрена в сополимере	Коэффициент использов. хлоризопрена	% сод. звеньев	
			1,4, опред. по кол. янтарной кислоты	1,2 (3,4), опред. по количеству муравьиной кислоты
50	8,45	84,5	83,0	7,9
60	8,60	85,0	81,4	9,1
70	8,10	81,0	80,8	7,7
90	8,40	84,0	79,3	11,3

Обсуждение результатов

Полученные результаты показывают, что при введении в исходную смесь мономеров 5% хлоризопрена последний практически полностью входит в состав сополимера. Последующее увеличение дозирования хлоризопрена приводит к уменьшению процента использования хлоризопрена. Так, при содержании в смеси мономеров 20% хлоризопрена в сополимер входит 75% от заданного количества, при дозировке 60% хлоризопрен используется только на 52%. В интервале концентраций хлоризопрена от 40 и 60% коэффициент использования изменяется незначительно — от 55 до 52%.

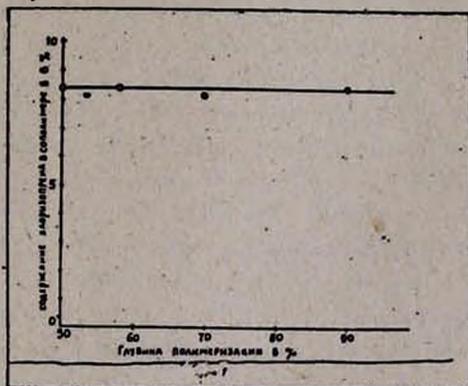


Рис. 2.

Таким образом, с изменением концентрации хлоризопрена в исходной смеси мономеров от 5 до 60% коэффициент использования этого мономера уменьшается с 94 до 52%.

Рассматривая результаты озонолиза образцов сополимерного нитрита, полученных при различной глубине полимеризации, от 50 до 90%, и постоянной дозировке хлоризопрена в смеси мономеров 10% (табл. 2), можно сказать, что коэффициент использования хлоризопрена для всех образцов остается неизменным и равным 84%, что указывает на постоянство соотношения мономеров в полимере независимо от глубины полимеризации.

В ы в о д ы

1. Методом озонирования определен состав хлоропрен-хлоризопреновых полимеров и коэффициент использования хлоризопрена при различных соотношениях мономеров.

2. Доказано, что при повышении удельной доли хлоризопрена в сумме мономеров с 5 до 60% коэффициент использования последнего падает с 94 до 52% соответственно.

3. Сочетание звеньев мономеров в положении 1,2 и 3,4, определяемое по образованию муравьиной кислоты в продуктах озонлиза, приблизительно то же, что и в хлоропреновом полимере и в среднем составляет 10% всех звеньев полимерной цепи.

Ереванский филиал ВНИИСК

Поступило 5 X 1961

Կ. Ս. ԼԵԲԵԴԵՎ, Ի. Ս. ԲՈՇՆՅԱԿՈՎ և Ա. Ն. ԼՅՈՒԲԻՄՈՎԱ

ՔԼՈՐԻԶՈՊՐԵՆԻ ԵՒ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՋՈՆՄԱՆ ՄԵՔՈՒՌՈՎ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Էմուլսիոն պոլիքլորոպրենային կաուչուկի (նաիրիտի) բյուրեղանալի անցնակալի հատկություն է, որը դժվարացնում է աետինա-տեխնիկական իրեր պատրաստելու տեխնոլոգիան:

Հայտնի է նաիրիտի բյուրեղանալու աստիճանն իջեցնելու երկու ուղի՝

ա) պոլիմերացման պրոցեսը բարձր շերմաստիճաններում կատարելը և բ) պոլիմերային շղթայի մեջ քլորոպրենի հետ համատեղ պոլիմերվելու ընդունակ դիենային կամ վինիլային տիպի մոնոմերներ (ստիրոլ, ակրիլաթթվի նիտրիլ, իզոպրեն, քլորիզոպրեն և այլն) մտցնելը: Հնարված երկրորդ մոնոմերի առավելագույն օգտագործումը պայմանավորվում է քլորոպրենի պոլիմերացման արագությունը պայմանավորվում է քլորոպրենի պոլիմերացման արագությունը պայմանավորվում է քլորոպրենի մեջ մտնելու նրա արագության համաչափելիությամբ:

Երկրորդ մոնոմերի առավելագույն օգտագործման, ինչպես նաև տեխնոլոգիական կարևոր հատկություններով պրոդուկտ ստանալու տեսակետից հետաքրքիր է քլորիզոպրենի հետ քլորոպրենի համատեղ պոլիմերը:

Ներկա աշխատանքում օգոնման եղանակով որոշված է քլորիզոպրենի հետ քլորոպրենի համատեղ պոլիմերի բաղադրությունը՝ կախված այդ մոնոմերների հարաբերակցությունից նրանց՝ ելանյութ-խառնուրդում և մոնոմերները պոլիմերի փոխարկվելու աստիճանից:

Պարզված է, որ մոնոմերների՝ ելանյութ-խառնուրդում քլորիզոպրենի կոնցենտրացիան 5-ից մինչև 60% փոփոխվելու հետ այդ մոնոմերի օգտագործման գործակիցը 94%-ից նվազում է մինչև 52%: Նաիրիտի համատեղ պոլիմերացված այն նմուշների համար, որոնք ստացվել են պոլիմերացման տարբեր խորությունների 50—90%-ի և խառնուրդում քլորիզոպրենի 10% դոզավորման դեպքում վերջինիս օգտագործման գործակիցը մնում է անփոփոխ և հավասար է 84%: Այդ ցույց է տալիս, որ պոլիմերի մեջ մոնոմերների հարաբերակցությունը հաստատում է անկախ պոլիմերացման խորությունից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *J. T. Maynard, W. E. Mochel*, J. Polymer Sci. **13**, 235 (1954); *H. W. Walker, W. E. Mochel*, Rubb. Chem. Technol. **23**, 652 (1950); *Н. С. Лебедев, А. Н. Любимова*, Изв. АН АрмССР, ХН **14**, 243 (1961).
2. *И. П. Лосев, Г. С. Петрова*, Химия искусственных смол. ГНТИХП, Москва, 1960, 109.
3. *А. Л. Клебанский, В. Г. Васильева*, ЖОХ **1**, 359 (1936); *C. Haries*, Untersuchungen über natürliche und künstliche Kautschukarten. Belrin, 1919.
4. *Bellsteins Handbuch der organische Chemie*, **3**, 674, 1921.

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

Лабораторный способ получения первично-вторичных и первично-третичных ацетиленовых гликолей

Смешанные гликоли ацетиленового ряда впервые получены Залькиндом [1] взаимодействием смеси двух кетонов с комплексом Иоица. Марвель [2] разработал постадийный вариант этого метода: на магнийбромпроизводное ацетиленового спирта он действовал вторым карбонильным соединением. Аналогичная методика использована Теринным и Ивановым [3].

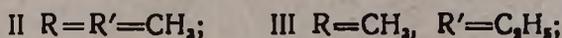
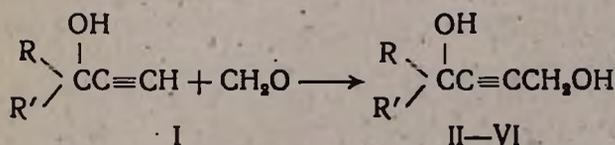
Более общий и сравнительно простой метод получения несимметричных ацетиленовых гликолей предложен Бабаян, которой [4] в условиях реакции Фаворского удалось получить целый ряд ацетиленовых гликолей.

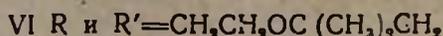
Интересно отметить, что, по данным Реппе [5], 3-метилбутин-1-ол-3 конденсируется с водным формальдегидом в присутствии ацетиленида меди, образуя 5-метилпентин-2-диол-1,4.

Автор не указывает выход первично-третичного гликоля и условия проведения опыта. По всей вероятности, оптимальным условием для данной реакции является применение давления.

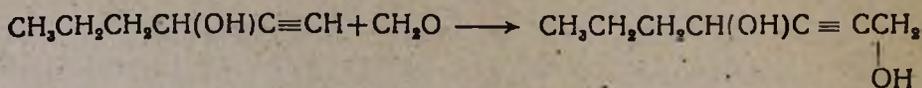
Ранее [6] был разработан лабораторный способ получения бутин-2-диола-1,4 конденсацией водного формальдегида и параформа с ацетиленом в присутствии ацетиленида меди без применения давления. Продолжая наши работы, мы попытались распространить этот метод и на ацетиленовые спирты с целью получения ацетиленовых гликолей. Выяснилось, что в присутствии вышеупомянутого катализатора ацетиленовые спирты конденсируются с формальдегидом, давая ацетиленовые гликоли с выходом 10—15%.

Заменяя ацетиленид меди закисью меди, нам удалось получить ацетиленовые гликоли с хорошими выходами. Так, при конденсации водного формальдегида с различными ацетиленовыми спиртами выход первично-третичных гликолей составлял 45—68%:





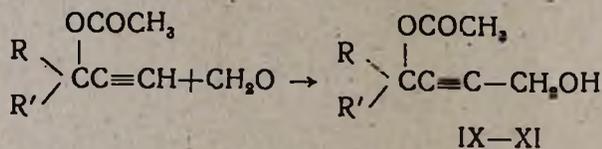
Реакцию проводили при осторожном кипячении смеси эквимолекулярных количеств водного формальдегида и соответствующего ацетиленового спирта в присутствии свежесоажденной на пемзе закиси меди в течение 10—15 часов. Вторичный ацетиленовый спирт гексин-1-ол-3 (VII) конденсировался с водным формальдегидом плохо, а конденсацию ацетатов уломянутых спиртов [1] нам не удалось провести:



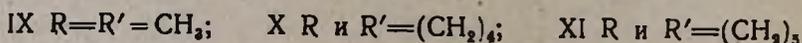
VII

VIII

Для реакции применяли формалин 30—40%-ной концентрации. Применение параформальдегида вместо водного раствора формальдегида привело к более положительным результатам. Так, при конденсации вышеупомянутых третичных ацетиленовых спиртов с параформом в различных растворителях в присутствии закиси меди выход ацетиленовых гликолей (II—VI) уже составлял 58—86%, а первично-вторичного ацетиленового гликоля (VIII)—35%. По этому методу нам удалось провести конденсацию и ацетатов третичных ацетиленовых спиртов перемешиванием эквимолекулярных количеств порошка параформа и ацетиленового спирта или же ацетата в циклогексаноне, диметилформамиде, ксилоле и бутаноле в присутствии высушенной закиси меди на пемзе:



IX—XI

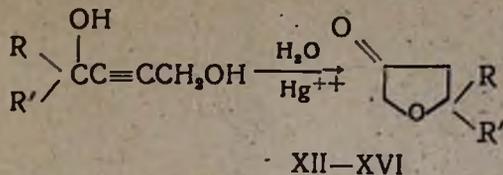


Лучшие результаты получены при применении циклогексанона и диметилформамида.

Температура реакции в зависимости от исходного соединения колебалась в пределах 70—110°. Для ацетатов оптимальной являлась сравнительно низкая температура (70—90°). Продолжительность реакции для конденсации ацетиленовых спиртов 6—10 часов, для ацетатов—10—13 часов.

Константы полученных нами гликолей (II, III и V) совпали с таковыми в литературе [7].

При гидратации гликолей (II—VI) по Кучерову получены фуранидоны:



XII $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; XIII $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; XIV R и $\text{R}'=(\text{CH}_2)_4$

XV R и $\text{R}'=(\text{CH}_2)_5$; XVI R и $\text{R}'=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$

Фуранидоны (XII, XIV и XV) получались также при гидратации моноацетатов ацетиленовых гликолей (IX—XI). Точки плавления семикарбазонов фуранидонов (XIV, XIII и XV) совпали с таковыми в литературе [7].

Приготовление катализатора по сравнению с ацетиленидом меди проще: закись меди осаждается на пемзе, промывается горячей водой и употребляется. Катализатор следует готовить перед опытом, ибо при стоянии он постепенно переходит в окись меди, которая, как известно, не пригодна для этой цели. Содержание меди в катализаторе 11—22%. При конденсации параформа с ацетиленовыми спиртами и их ацетатами в растворителях катализатор быстро промывают спиртом или ацетоном и высушивают в вакууме.

В начальных опытах закись меди осаждали на порошкообразную пемзу. Катализатор получался мелкодисперсным и затруднял дальнейшую обработку реакционной смеси (фильтрацию). В последующих опытах порошкообразная пемза была заменена пемзой с грануляцией 0,5 мм.

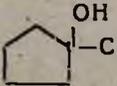
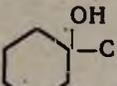
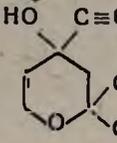
Катализатор пригоден для нескольких опытов (в прерывных условиях). При повторном использовании катализатора следует его промывать спиртом или ацетоном, не оставляя на воздухе.

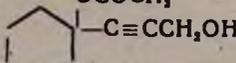
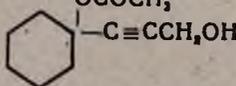
Экспериментальная часть

Приготовление катализатора. Растворяют 120 г NaOH в 480 мл воды, охлажденный до комнатной температуры раствор фильтруют через двойной фильтр. Фильтрат должен быть совершенно прозрачным. 121,45 г безводной CuSO_4 (или 190 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 1168 мл теплой воды, добавляют раствор 48 г глюкозы в 32 г воды, смесь фильтруют, и совершенно прозрачный раствор заливают в фарфоровую чашку, содержащую 100 г измельченной пемзы. К этой смеси при 32—35° быстро приливают раствор едкого натра, охлажденный до комнатной температуры. При этом температура при хорошем размешивании не должна

Таблица 1

Конденсация ацетиленовых спиртов и их ацетатов с параформом в различных растворителях и с формальдегидом в воде

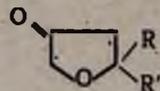
№ пп	Гликоли и их ацетаты	Количество исход. спирта или ацетата в г	К-во параформа в г	К-во катализатора в г	Выход гликоля в растворителе				Т. кип./мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ в %					
					циклогексаноне	диметилформамиде	ксилоле	бутаноле				найденно		вычислено			
												С	Н	С	Н		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
II	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ [7]	32 (42)*	11,4 (50)	28 (50)	75 (55)	72	60	67,1	132/15	1,4755	1,040	—	—	—	—		
III	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ [7]	24,5 (45)	7,5 (65)	15 (65)	70,4 (52)	67,3	63,5	—	135/15	1,4790	1,012	—	—	—	—		
IV		22 (55)	7 (50)	14 (48)	68,6(60)	70,2	64	65	156—58/15	1,5050	1,1039	68,00	8,13	68,71	8,46	68,57	8,57
V		30 (124)	7,5 (100)	18 (100)	86 (68)	80	73	72,7	—	—	—	—	—	—	—		
VI		30 (32)	6 (50)	20 (30)	58 (45)	49	—	—	175—77/15	1,4925	1,1038	65,13	8,51	65,24	8,91	65,21	8,64
VIII	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	24,5	7,5	20	35	25	—	—	142/15	1,4730	1,032	65,38	9,18	65,45	9,20	65,62	9,37
IX	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCOCH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	15	4	30	30	—	—	—	140—42/7	1,471	1,0709	61,10	7,35	61,40	7,63	61,54	7,68

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
X		27,6	5,5	30	47	—	—	—	150—51/5	1,501	1,163	66,10 65,90	7,70 7,31	65,93	7,19
XI		25,5	6	30	30	—	—	—	155—57/5	1,503	1,110	67,5 67,13	8,01 8,10	67,35	8,16

* Цифры в скобках относятся к синтезу ацетиленовых спиртов из водного 33%-ного формальдегида.

Таблица 2

Фуранидоны



№№	R	R'	Выход в %	Т. кип./мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. пл. семи-карбазонов	Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразонов	Анализ на N в %	
									найдено	вычислено
XII	CH ₃	CH ₃ [7]	52	138/680	1,4310	0,990	180			
XIII	CH ₃	C ₂ H ₅ [7]	55	74—75/25	1,4370	0,981	154—55			
XIV	(CH ₃) ₄		38	64/3	1,4710	1,063	—	132—33	19,13 19,19	19,18
XV	(CH ₃) ₅	[7]	60	113—114/25	1,4768	1,068	172—73			
XVI	CH ₂ CH ₂ OCCH ₃ (CH ₃) ₂ CH ₃		30	66/1	1,440	0,996	—	107—108	16,60 16,71	16,70

превышать 35°. Содержимое чашки оставляют на ночь. Темно-красного цвета осадок декантируют, фильтруют через воронку Бюхнера и промывают горячей водой (50—60°) до удаления SO_4 -ионов. Если необходимо использовать часть приготовленного катализатора, из фарфоровой чашки берут необходимое количество и обрабатывают как описано выше. Остальную часть оставляют в чашке вместе с реакционным раствором.

Получение ацетиленовых гликолей. а) *Конденсация водного формальдегида с ацетиленовыми спиртами.* В реакционную колбу с обратным холодильником, термометром и мешалкой помещают 0,5 моля ацетиленового спирта, 50 г 32—35%-ного формалина и 50 г свежеприготовленного катализатора. При интенсивном перемешивании реакционную массу кипятят 10—15 часов, по окончании реакции содержимое колбы тщательно фильтруют от катализатора и после отгонки воды в вакууме водоструйного насоса остаток отгоняют с масляным насосом в токе азота. Сперва наблюдается незначительное разложение, затем отгоняется ацетиленовый гликоль, слегка желтоватого цвета.

Константы полученных гликолей и количества исходных компонентов приведены в таблице 1.

б) *Конденсация ацетиленовых спиртов и их ацетатов с параформом в растворителях.* В круглодонную колбу с обратным холодильником, мешалкой и термометром помещают 0,4 моля параформа, 0,4 моля ацетиленового спирта или ацетата, соответствующее количество катализатора и 40—50 г растворителя. Смесь перемешивают при 70—110° в течение 6—13 часов. Охлажденную реакционную массу фильтруют, от фильтрата отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса, остаток отгоняют с масляным насосом.

Количества исходных веществ и константы полученных гликолей приведены в таблице 1.

Гидратация ацетиленовых гликолей и их ацетатов по Кучерову. 10 г гликоля или его моноацетата, 40 мл воды и 2 г (по порциям) сернистой ртути перемешивают при комнатной температуре 1 час (наблюдается повышение температуры реакционной смеси). Повышая температуру до 60°, продолжают перемешивание еще 2 часа. Гликоли полностью растворяются в теплой воде, по мере образования фуранидонов наблюдается выделение масла. Перемешивают еще 1 час, доводя температуру под конец реакции до 80°, масло несколько раз экстрагируют эфиром, сушат сернистым магнием и отгоняют. Фуранидоны идентифицировались получением 2,4-динитрофенилгидразонов и семикарбазонов.

Константы полученных фуранидонов приведены в таблице 2.

Выводы

1. Разработан лабораторный способ получения первично-вторичных и первично-третичных ацетиленовых гликолей конденсацией вто-

ричных и третичных ацетиленовых спиртов с формальдегидом и параформом в присутствии каталитических количеств закиси меди.

2. Показано, что ацетаты третичных ацетиленовых спиртов также конденсируются с параформом в различных растворителях в присутствии закиси меди, образуя моноацетаты первично-третичных ацетиленовых гликолей.

3. При гидратации упомянутых ацетиленовых гликолей и их ацетатов по Кучерову получают соответствующие замещенные фуранидоны.

4. Установлено, что катализатор можно применять для нескольких опытов.

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

Поступило 12 IX 1961

Ս. Հ. Վարդանյան, Գ. Ա. Զուխաշյան, Ռ. Ա. Մելիքյան և Շ. Հ. Բաբայան

ԱՌԱՋՆԱ-ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՎ ԱՌԱՋՆԱ-ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԼԱԲՈՐԱՏՈՐԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մշակված է առաջնա-երկրորդային և առաջնա-երրորդային ացետիլենային գլիկոլների ստացման լաբորատորիական նդանակ, երկրորդային և երրորդային ացետիլենային սպիրտները ֆորմալդեհիդի շրային լուծույթի և պարաֆորմի հետ պղնձի ենթօքսիդի ներկայությամբ կոնդենսելու միջոցով: Երրորդային ացետիլենային սպիրտների քացախաթթվային էսթերների և պարաֆորմի կոնդենսամբ տարբեր լուծիչներում պղնձի ենթօքսիդի ներկայությամբ ստացվում են առաջնային-երրորդային ացետիլենային գլիկոլների մոնոացետատներ: Կուչերովի նդանակով վերոհիշյալ ացետիլենային գլիկոլների և նրանց մոնոացետատների հիդրատացմամբ ստացվում են համապատասխան տեղակալված ֆուրանիդոններ:

Ցույց է տրված, որ կատալիզատորի ակտիվությունը չի սահմանափակվում մի փորձով. այն կարելի է օդազործել մի քանի փորձերի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. С. Залькинд, В. К. Тетерин, А. Иванова, ЖОХ 3, 369 (1933).
2. G. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. 58, 972 (1936).
3. В. К. Тетерин, А. П. Иванов, ЖОХ 7, 1629 (1937).
4. А. Т. Бабаян, Изв. Армфана 5—6 (10—11), 144 (1941).
5. Пат. ФРГ. 728,466; 740,987; Химия ацетилена. ИЛ, Москва, 1954, 308.
6. Г. А. Чухаджян, Р. А. Меликян, Ш. А. Бабаян, С. А. Вартамян, Изв. АИЛ АрмССР, ХН 14, 445(1961).
7. S. Calonge, R. Falcot, R. Gaumont, Bull. Soc. Chim. France. 1958, 211.

С. А. Вартанян и Г. А. Чухаджян

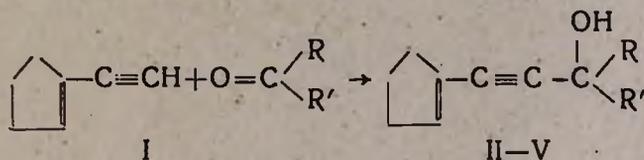
Химия винилацетиленов

Сообщение XXIX. Синтез и превращения диалкил-Δ'-циклопентенил-этинилкарбинолов

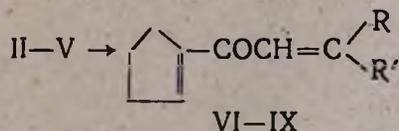
Ранее нами было показано, что винилацетиленовые углеводороды в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителя гладко конденсируются с альдегидами и кетонами, давая с хорошими выходами соответствующие винилацетиленовые спирты [1]. Настоящая работа посвящена синтезу новых винилацетиленовых спиртов, винильная группа которых находится в циклопентановом кольце. Превращения этих карбинолов могут открыть возможности для синтеза нового ряда дивинилкетонеров, которые отличаются большой реакционной способностью и дают возможность простым и легким путем получать самые разнообразные соединения.

Исходный Δ'-этинилциклопентен (I) синтезирован путем конденсации ацетиленового спирта с циклопентанолом с последующей дегидратацией [2].

Конденсация Δ'-этинилциклопентена с ацетоном, метилэтилкетонем, метилбутилкетонем и циклогексанолом осуществлена вышеописанным методом [1]. Полученные карбинолы (II-V) (таблица 1):



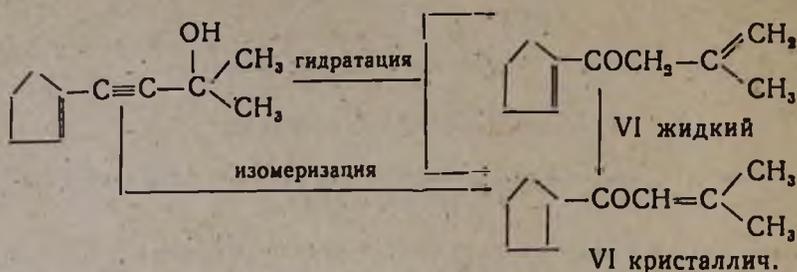
аналогично другим винилацетиленовым спиртам при нагревании в сухом метаноле в присутствии сернистой окисной ртути подвергаются изомеризации с образованием соответствующих дивинилкетонеров (VI-IX) (табл. 2):



Интересно отметить, что при гидратации в водном растворе метанола в присутствии сернистой ртути вода присоединяется по тройной связи таким образом, что получаются те же самые кетоны (VI-IX).

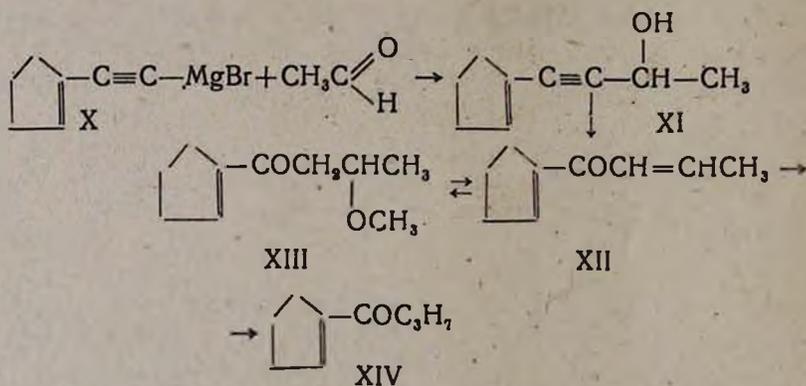
Установлено, что в случае гидратации диметил-(Δ'-циклопентенил)-этинилкарбинола (II) получается смесь двух изомерных, жидкого и кристаллического, кетонов в соотношении 60:40, которые легко разделяются вымораживанием, причем жидкий изомер, возможно ви-

нилаллилкетон, легко превращается в кристаллический дивинилкетон при нагревании с *n*-толуолсульфокислотой:



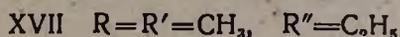
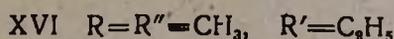
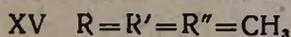
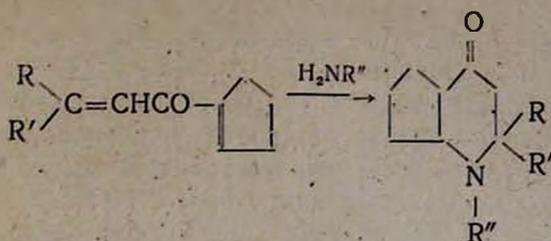
При изомеризации карбинола (II) единственным продуктом реакции является кристаллический изомер кетона (VI). В случае гидратации и изомеризации остальных карбинолов (III—V) нам не удалось выделить изомерных кетонов. Строение полученных кетонов доказано на примере пропенилциклопентенилкетона (XII) следующим образом: из уксусного альдегида и Δ' -этинилциклопентенилмагнийбромида (X) синтезирован карбинол (XI), при изомеризации которого получен ожидаемый дивинил-(XII) и отвечающий ему β -метоксикетон (XIII).

Последний является продуктом присоединения одной молекулы метанола по пропенильной группе дивинилкетона (XII):



При перегонке смеси дивинилкетона (XII) и метоксикетона (XIII) над *n*-толуолсульфокислотой в вакууме получается только известный в литературе кристаллический пропенилциклопентенилкетон (XII), 2,4-динитрофенилгидразон которого оказался идентичным с известным образцом [3]. Кроме того, при гидрировании этого кетона в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора он поглощает две молекулы водорода и получается пропилциклопентенилкетон (XIV) [3].

Вышеописанные дивинилкетоны, кристаллический (VI) и жидкие (VI—VII), при нагревании с водным раствором первичных аминов в закрытом сосуде циклизируются с образованием соответствующих 4-пиперидонов:



Экспериментальная часть

Получение карбинолов (II—V). В трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и термометром помещено соответствующее количество едкого кали, колба охлаждена до 10—15° и туда внесен Δ'-этинилциклопентен. Смесь перемешана 30 минут при 0°, затем в течение 30—45 минут при 0—5° прибавлен кетон. Реакционная масса оставлена на ночь. На следующий день смесь гидролизована водой при охлаждении льдом, образовавшийся масляный слой выделен эфиром. водный слой несколько раз экстрагирован эфиром. Объединенные эфирные экстракты промыты водой, 5% ной соляной кислотой, снова водой и высушены над сернокислым магнием. Константы полученных карбинолов и условия проведения реакции представлены в таблице 1.

Получение дивинилкетонев (VI—IX). а) **Гидратация. Получение изобутенил-Δ'-циклопентенилкетона (VI).** В колбу с обратным холодильником и мешалкой взято 8 г диметил-(Δ'-циклопентенил)-этинилкарбинола (II), 25 г 90%-ного метанола, 1,5 г сернокислой ртути (внесено по порциям в два приема) и 0,3 г серной кислоты. Температура реакции самопроизвольно повысилась до 30°. Содержимое колбы перемешано при продолжавшемся саморазогревании 1 час, затем перемешивание продолжено еще 1,5 часа при 40—45°.

Содержимое колбы оставлено на ночь. На следующий день смесь отфильтрована, основная масса метанола отогнана в небольшом вакууме, остаток разбавлен водой, высален поташом и экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт промыт водой и высушен сернокислым магнием, после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получена смесь двух кетонев в количестве 7,3 г с т. кип. 72—75/1,5 мм. Кетоны легко разделяются вымораживанием льдом с солью. После вымораживания смесь быстро профильтрована. Полученный фильтрат представляет жидкий кетон—4,3 г, после вторичной отгонки т. кип. 73,5—74°/1,5 мм; n_D^{20} 1,4998; d_4^{20} 0,976.

Кристаллический кетон после перекристаллизации из изооктана плавился при 51—51,5° (в запаянном капилляре).

Аналогично были гидратированы остальные карбинолы (III—V); при этом не удалось получить смеси кетонов. Константы полученных кетонов приведены в таблице 2.

б) *Изомеризация*. Смесь 4,7 г диметил-(Δ' -циклопентенил)-этинилкарбинола (II), 15 г сухого метанола и 1 г сернокислой ртути перемешана 20 минут; при этом температура повысилась до 28°; перемешивание продолжено еще 40 минут при 35°.

Смесь обработана как описано выше. Получено 4 г только кристаллического изомера с т. кип. 79,5—80°/3 мм; n_D^{20} 1,5132; т. пл. 50—51,5° (из изооктана).

Аналогично изомеризованы и остальные карбинолы (III—IV).

Изомеризация жидкого кетона в кристаллический (VI). 1,6 г жидкого кетона нагрето в колбе Клайзена с крупинкой *p*-толуолсульфокислоты в вакууме при 110—120°/80 мм в течение 20 минут.

При перегонке получено 1,3 г кристаллического кетона с т. пл. 50°, не давшего депрессии с вышеописанным образцом.

Получение метил-(Δ' -циклопентенил)-этинилкарбинола (XI). Известным способом из 3,2 г магния и 14 г бромистого этила в 80 мл эфира приготовлен этилмагнийбромид. К смеси по каплям в течение 2 часов прибавлено 12 г этинилциклопентена в 30 мл эфира. Смесь перемешивалась в течение 7 часов при 20° до практического прекращения выделения этана. К охлажденному до 5° раствору в течение 30 минут прибавлено 8 г уксусного альдегида.

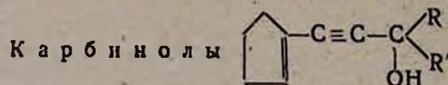
Перемешивание при 5° продолжено еще 2 часа и смесь оставлена на ночь. На следующий день реакционная масса перемешивалась 5 часов, обрабатывалась насыщенным раствором хлористого аммония.

Выделившийся эфирный слой отделен, водный экстрагирован несколько раз эфиром и объединенные эфирные экстракты высушены над сернокислым магнием.

Получено 11,6 г карбинола (XI), константы приведены в таблице 1.

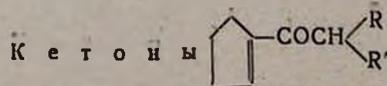
Получение пропенил-(Δ' -циклопентенил)-кетона (XII). а) *Изомеризация карбинола (XI)*. В трехгорлую колбу с обратным холодильником и мешалкой помещены 5,1 г метил-(Δ' -циклопентенил)-этинилкарбинола (XI), 0,5 г сернокислой ртути и 0,2 г серной кислоты в 16 г сухого метанола. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 1 час. Температура самопроизвольно повысилась до 50°; при этой температуре перемешивание продолжено еще 1 час (прибавлено еще 0,2 г сернокислой ртути). Дальнейшая обработка как описано выше. Получено 4,3 г продукта с т. кип. 72—75/1 мм, n_D^{20} 1,474—смесь не-предельного (XII) и метокси- (XIII) кетонов. 3 г смеси кетонов нагрето до 110—115° в течение 10 минут в присутствии крупинки *p*-толуолсульфокислоты в вакууме 80 мм. При 32—33° отогнан метанол, остаток перегнан в вакууме.

Таблица 1



№№	R	R'	Этилил-циклопентен в г	Кетон в г	КОН в г	Выход в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %			
											найдено	вычислено	найдено		вычислено	
													С	Н	С	Н
XI	H	CH ₃	—	—	—	68,2	85 85,5	3	1,5210	0,978	42,32	40,56	79,61	8,70	79,41	8,89
II	CH ₃	CH ₃	14	ацетон 14,2	14	83,2	68	1	1,510	0,967	46,376	46,236	79,81	9,60	80,00	9,33
III	CH ₃	C ₂ H ₅	5	метил-этилкетон 5	5	89,7	78,5 79	1	1,5090	0,951	51,180	51,054	80,36	9,93	80,48	9,76
IV	CH ₃	C ₄ H ₉	10	метилбутилкетон 13	10	66	96,6	3	1,4998	0,932	60,577	60,090	81,50	10,41	81,25	10,41
V	пентаметилен (-CH ₂) ₅		5	циклогексанон 5,5	5	73	122 123 т. пл. 47—48 из изооктана	2	—	—	—	—	81,95	9,81	82,01	9,47

Таблица 2



№№	R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	M _R D		Анализ в %			
								найдено	вычислено	найдено		вычислено	
										С	Н	С	Н
VI	CH ₃	CH ₃ жидкий	60	73,5—74	1,5	1,4998	0,976	42,510	43,524	79,79	9,61	80,00	9,33
VI	CH ₃	CH ₃ (кристаллич.)	40	т. пл. 51—51,5	—	1,5132	—	—	—	80,22 80,12	10,19 10,30	80,00	9,33
VII	CH ₃	C ₂ H ₅ *	83,2	75—76	1	1,5020	0,966	49,490	49,142	80,00	10,00	80,48	9,76
VIII	CH ₃	C ₄ H ₉	76,5	81—83	1	1,4900	0,950	59,310	60,020	81,32' 81,28	10,26 10,60	81,25	10,41
IX		пентаметилен (—CH ₂ —) ₅	64,9	98—99	1	1,5160	1,006	56,00	56,91	81,87	9,90	82,01	9,47

* 2,4-динитрофенилгидразон плавился при 117—118° (из метанола).
найдено %: N 16,28, вычислено %: N 16,27.

Получено 1,8 г известного в литературе [3] кристаллического кетона (XII), который при перегонке закристаллизовался—т. кип. $72-73^{\circ}/1 \text{ мм}$; d_4^{20} 1,5080; т. пл. 31° , что соответствует литературным данным [3].

2,4-Динитрофенилгидразон полученного кетона плавился при $147,5^{\circ}$ (из метанола).

2,4-Динитрофенилгидразон кристаллического пропенилциклопентенилкетона, полученного по известной методике [3], плавился при 147° и не давал депрессии с вышеописанным образцом.

б) Гидратация карбинола (XI). Смесь 8,3 г изопропилового спирта, 1,8 мл воды, 3,3 г карбинола (XI), 2 капль серной кислоты и 0,45 г сернистой ртути перемешивалась при комнатной температуре 30 минут (температура повысилась до 27°), затем при 60° еще 30 минут.

Смесь слита с осадка ртути, высалена водным поташом и экстрагирована несколько раз эфиром. Эфирные экстракты высушены над сернистым магнием.

После отгонки эфира и изопропилового спирта в легком вакууме остаток перегнан в вакууме 2 мм. Получено 2,7 г кристаллического кетона с т. кип. $72-73^{\circ}/2 \text{ мм}$; d_4^{20} 1,5092. 2,4-Динитрофенилгидразон плавился при $147,5^{\circ}$ и не давал депрессии с вышеописанным образцом.

Гидрирование пропенил-(Δ' циклопентенил)-кетона (XII). 1,43 г кристаллического кетона (XII) гидрировались в присутствии Pt-катализатора в 10 мл этанола. Поглотилось теоретическое количество водорода. Получен 1 г пропилциклопентилкетона с т. кип. $193-194^{\circ}$, d_4^{20} 1,4470. Семикарбазон плавился при 124° (из водного этанола), что соответствует литературным данным [3].

Получение пиперидонов (XV—XVII). а) 1,2,2,-Триметил-4-кето-5,6-циклопентанопергидропиридин (XV). 3,4 г кристаллического кетона (VI) нагрето в запаянной ампуле с 15 мл 25%-ного метиламина и 15 г метанола при 65° 1 час. Смесь охлаждена и прибавлено еще 5 г водного метиламина, нагревание продолжено еще 3 часа, избыток метанола и амина удален в легком вакууме, остаток нейтрализован соляной кислотой (1:1) до кислой реакции на конго и нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Водный раствор хлоргидрата (органическое основание) оставлен на ночь (для гидролиза частично получающегося имида). На следующий день органическое основание высалено поташом, несколько раз экстрагировано эфиром, высушено сернистым магнием и отогнано (выход 70%). Т. кип. $83-84^{\circ}/1,5 \text{ мм}$; d_4^{20} 1,4932; d_4^{20} 1,003. $M R_D$ найдено 52,47, вычислено 52,54.

Пикрат—т. пл. 176° (из смеси метанол—ацетон).

Найдено %: N 14,09, 14,09

$C_{14}H_{22}O_6N_4$. Вычислено %: N 14,00.

б) 1,2-Диметил-2-этил-4-кето-5,6-циклопентанопергидропиридин (XVI). Смесь 4,3 г кетона (VII), 16 мл метиламина (25%) и 10 г метанола нагревалась на водяной бане 6 часов при 70—75°. Обработка—как описано выше. Получено 3,9 г пиперидона (XVI) с т. кип. 99—100°/4 мм; n_D^{20} 1,4940; d_4^{20} 0,998. M_{RD} найдено 57,267, вычислено 56,250.

Пикрат—т. пл. 148—149° (в запаянном капилляре), из смеси метанол—ацетон.

Найдено %: N 13,55, 13,58

$C_{10}H_{22}O_2N_4$. Вычислено %: N 13,52.

с) 1-Этил-2,2-диметил-4-кетопергидропиридин (XVII). Из 2,6 г смеси жидкого и кристаллического кетонов (VI), 10 г этиламина (25%) и 10 г метанола в течение 6 часов при 60—65° вышеописанным способом получено 1,8 г пиперидона с т. кип. 93—94°/2 мм; n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 0,968. M_{RD} найдено 58,410, вычислено 57,167

Найдено %: N 7,57, 7,31

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

Пикрат—т. пл. 147—148° (из смеси метанол—ацетон).

Найдено %: N 12,90, 13,02

$C_{10}H_{24}O_2N_4$. Вычислено %: N 13,52.

В ы в о д ы

1. Путем конденсации Δ' -этинилциклопентена (I) с различными кетонами в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителей получены карбинолы (II—V).

2. Показано, что при изомеризации этих карбинолов в сухом метаноле в присутствии сернокислой ртути и при их гидратации в водном метаноле получают те же самые кетоны (VI—X).

3. Установлено, что при нагревании кетонов (VI) или (VII) с водными растворами первичных аминов в закрытом сосуде получают соответствующие 4-пиперидоны (XV—XVII).

Институт органической химии

АН АрмССР

Поступило 12 IX 1961

Ս. Հ. Վարդանյան և Գ. Ա. Չուխաճյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXIX: Դիպլիլ- Δ' -ցիկլոպենտենիլէթիլկարբիլոնոլների սինթեզը և փոխարկումները

Ա մ ֆ ո ֆ ու մ

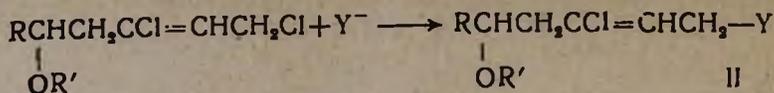
Δ' -էթինիլցիկլոպենտենը կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ և լուծիչի բացակայությամբ տարբեր կետոնների հետ կոնդենսելով ստացել ենք (II—V) կարբիլոններ:

Ցույց է տրված, որ ինչպես ալի կարբինոլների իզոմերացմամբ (չոր մեթանոլում), այնպես էլ նրանց հիդրատացմամբ (սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ) ստացվում են միևնույն կետոնները (VI—X):

Գտնված է, որ VI կամ VII կետոնները առաջնային ամինների հետ փակ անոթում տաքացնելիս ստացվում են համապատասխան 4-պիպերիդոններ (XV—XVII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, Г. А. Чухаджян, В. Г. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 107 (1959).
2. И. Л. Фаворская, Л. В. Федорова, ЖОХ 21, 635 (1951); 24, 242 (1954).
3. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 51.



$\bar{\text{Y}} = \text{—}o\text{-алкил, } o\text{-арил, OCOCH}_3, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{ (табл. 2, 4)}$

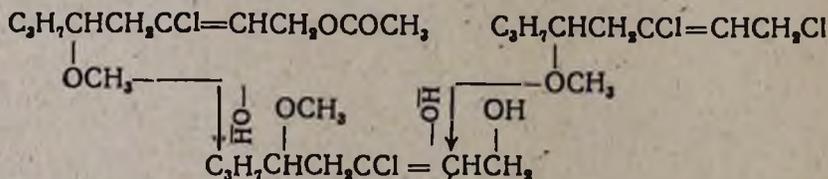
Так, при взаимодействии со спиртовой щелочью и с фенолятом калия были получены только соответствующие эфиры γ, γ -дизамещенных аллиловых спиртов; это было доказано на примере реакции 1,3-дихлор-5-метокси-2-октена (16) с фенолятом калия, продукт которого при окислении марганцевокислым калием дал феноксиуксусную кислоту.

Таблица 1

$\begin{array}{c} \text{OR}' \quad \text{R}' \\ | \quad | \\ \text{R—CHCH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl} \end{array}$

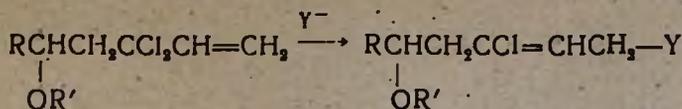
R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MRD		Cl	
								вычислено	найдено	вычислено	найдено
C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	70	74—76	2	1,4752	1,090	50,05	49,98	36,04	35,83
n-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	69	81—83	2	1,4710	1,075	54,67	54,87	33,64	33,19
n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Cl	58	88—90	3	1,4662	1,042	59,65	59,85	31,55	31,97
ClCH ₂ CH ₂	CH ₃	Cl	40	96—98	2	1,4933	1,228	54,92	54,78	41,68	42,08
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	60	76—81	3	1,4737	1,070	54,67	55,39	33,64	33,19
n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	60	79—81	4	1,4538	1,9515	49,80	50,16	20,10	19,86

Аналогично протекает реакция с диэтиламино и с ацетатом натрия, причем при гидролизе полученного сложного эфира образуется спирт, идентичный с образующимся в качестве единственного продукта реакции гидролиза (16) водной щелочью в условиях мономолекулярной реакции:



Таким образом, оказалось, что полученные нами из хлоропрена аллилхлориды как в условиях бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2), так и в условиях мономолекулярного нуклеофильного замещения (S_N1) (в частном случае при гидролизе) образуют только продукты нормального замещения—1,3-дихлор-5-алкокси-2-алкены.

Однако можно ожидать образования (II) и в результате реакции аномального бимолекулярного (S_N2') замещения аллилхлоридов, могущих образоваться в результате 1,2-присоединения α -хлоралкиловых эфиров к хлоропрену:

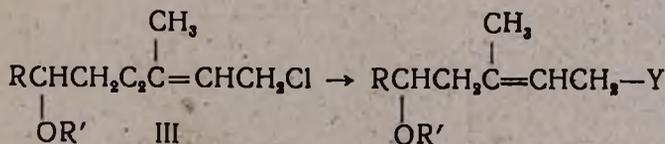


Сравнение точек кипения аллилхлоридов (табл. 1) и продуктов замещения (табл. 2) показывает, что последние образуются в результате именно нормального замещения. Такой вывод подкрепляется еще и тем, что в ИК спектрограммах интенсивность поглощения 1,2-дизамещенной хлорвинильной группы ($\text{CCl}=\text{CH}-$) остается неизменной, т. е. в результате реакции замещения не имеет места перемещение двойной связи (рис. 1).

Вывод о структуре хлорида (Ie) сделан на основании ИК спектрограммы, показывающей характерное поглощение симметрично замещенной этиленовой связи в области 1673 см^{-1} и отсутствие поглощения группы $\text{C}-\text{H}$ в асимметрично замещенной винильной группе (рис. 1).

Из всего вышеизложенного видно, что в изученных нами условиях α -хлоралкиловые эфиры присоединяются к хлорпрену и бутадиену исключительно по месту 1,4. В более мягких условиях проведения реакции (в растворителе и при низкой температуре) нами было замечено образование смеси продуктов. Это наталкивает на мысль, что примененные условия обеспечивают полную или почти полную изомеризацию α -замещенных аллилхлоридов в более устойчивые γ -замещенные.

Нам казалось интересным провести также ряд реакций нуклеофильного замещения с ранее полученными нами 1-хлор-3-метил-5-алкокси-2-алкенами (III). Оказалось, что и в данном случае в результате взаимодействия со спиртовой щелочью ($\text{Y}^- = \overline{\text{OCH}_3}$), ацетоновым раствором фенолята калия ($\text{Y}^- = \overline{\text{OC}_6\text{H}_5}$) и с диэтиламино образуются продукты нормального замещения по схеме:



Константы этих соединений приведены в таблице 2.

Известия XV, 1—5

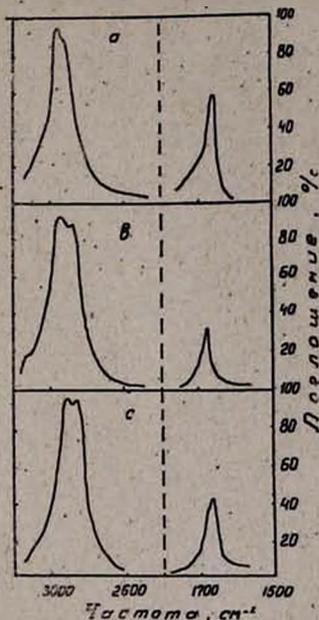
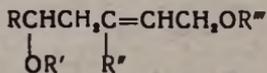


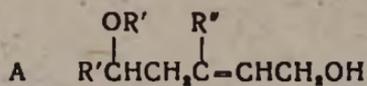
Рис. 1. ИК спектры: а) 1,3-дихлор-5-метоксиоктена-2; б) 1-хлор-5-метоксиоктена-2; в) 5-метокси-3-хлороктена-2 в области валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$. Спектры сняты в лаборатории спектрального анализа ИОХ АН АрмССР, А. Мушегяном на однолучевом приборе ИК-12.

R	R'	R''	R'''	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм
CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	77,7	67	6
CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	73	70—71	4
C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	CH ₃	88,22	83	3
C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	80	86,88	1
(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	75,26	94,96	15
CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	77,22	110—112	15
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Ph	50	141—143	2
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Ph	60	144—146	2
CH ₃	CH ₃	CH ₃	Ph	50	121—123	2
C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	COCH ₃	88	110—113	3

Таблица 2

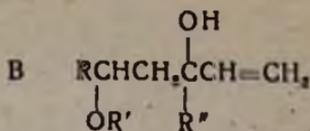


n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		А н а л и з в %							
		вычис- лено	найде- но	Cl		C		H			
				вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но		
1,4487	1,023	46,83	46,58	19,87	20,00						
1,4480	0,999	51,45	51,62	18,16	17,85						
1,4520	1,006	55,95	55,95	17,19	17,25						
1,4560	0,9924	60,88	60,39	16,19	16,30						
1,4350	0,9198	55,82	52,18			70,64	70,54 70,43	11,82		11,40 11,63	
1,4400	0,8708	58,24	60,56			72,00	71,69 71,90	12,00		11,88 11,67	
1,5110	1,070	76,56	75,88	13,22	13,12			9,68		9,73 9,81	
1,4990	0,979	75,31	74,40			76,36	77,26 77,33	9,09		9,56 9,39	
1,5100	0,999	66,07	65,89			77,50	76,48 76,23				
1,4670	1,052	50,33	50,58	18,53	18,56 18,63						



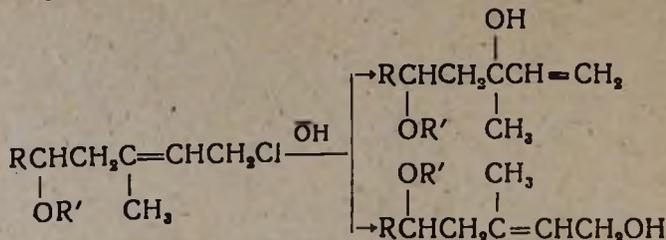
AB	R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}
A	CH ₃	CH ₃	Cl	81	90—91	4	1,4710
A	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	84	115—117	4	1,4670
A	CH ₃	CH ₃	CH ₃	50	103—104	10	1,4493
B	CH ₃	CH ₃	CH ₃	50	60—62	10	1,4268
B	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	60	81—82	12	1,4350
B	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	68	74—76	2	1,4390
B	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	CH ₃	50	58—59	1	1,4360

Таблица 3

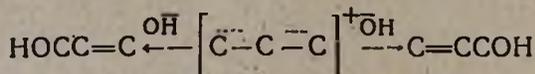


d ₄ ²⁰	MRD		А н а л и з и ь %					
	вычислено	найдено	Cl		C		H	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
1,044	43,67	44,03	22,00	21,58				
1,052	50,33	50,56	18,53	18,56				
0,9406	41,84	41,08			66,66	66,70 67,08	11,11	11,23 11,30
0,889	41,84	41,58			66,66	66,80 66,60	11,11	11,20 11,30
0,876	51,28	51,23			69,76	69,71 69,10	11,61	11,97 11,82
0,879	55,70	55,63			70,91	70,85 71,01	11,82	11,83 11,64
0,895	49,35	50,28			69,79	69,61 69,45	11,62	12,20 12,09

Исключение составляет только гидролиз (III) водной щелочью, приведший к образованию смеси изомерных спиртов по реакции:



Такой ход реакции можно понять, если принять во внимание, что гидролиз γ , γ -диалкилзамещенных аллилхлоридов протекает по мономолекулярному механизму, при котором промежуточно образующийся аллильный карбониевый катион способен реагировать с гидроксильными ионами обоими концами, давая изомерные спирты по схеме:



Как уже упоминалось выше, в аналогичных условиях гидролиз 1,3-дихлор-5-алкокси-2-алкенов приводит к образованию только продуктов нормального замещения (спиртов), как это замечено в случае 1,3-дихлор-5-алкокси-2-пентенов [3].

Такое расхождение в поведении аналогично построенных соединений может быть объяснено либо тем, что промежуточно образующийся во втором случае карбониевый катион не может реагировать с переносом реакционного центра, либо протеканием реакции в этом случае по бимолекулярному механизму, как это установлено, например, для 1,3-дихлорпропена [2].

Экспериментальная часть

1,3-Дихлор-5-алкокси-2-алкены. К смеси 0,5 моля сырого α -хлоралкилового эфира и 2—3 г хлористого цинка при 25—30° и перемешивании в течение 40—60 минут прибавлено 0,5 моля свежеперегнанного хлоропрена. Реакция протекает с саморазогреванием. После прекращения выделения тепла смесь нагрета на водяной бане 6 часов, затем разбавлена 200 мл эфира, несколько раз промыта водой, высушена хлористым кальцием, эфир отогнан, продукт соединения перегнан в вакууме.

Константы синтезированных алкоксидихлоридов приведены в таблице 1.

1-Хлор-5-метокси-2-октен. Через смесь 0,5 моля α -хлорбутилового эфира и 5 г хлористого цинка при перемешивании и температуре 20—25° пропущен умеренный ток дивинила до прекращения выделения тепла. После прибавления 50 мл эфира смесь оставлена стоять в течение пяти дней при температуре 25—30°, затем разбавлена

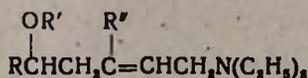
еще 150 мл эфира, несколько раз промыта водой, эфирный экстракт высушен над хлористым кальцием. Полученный хлорид после отгонки эфира перегнан в вакууме (табл. 1).

1,5-Диалкокси-3-хлор-2-алкены и 1,5-диалкокси-3-метил-2-алкены. К смеси 10 г едкого кали с избытком соответствующего спирта при перемешивании и 60—65° прибавлено 0,15 моля хлорида. Для завершения реакции перемешивание продолжалось еще 3—5 часов. Избыток спирта отогнан, к остатку прибавлено 30—50 мл воды, смесь экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт высушен хлористым кальцием, эфир отогнан на водяной бане; 1,5-диалкокси-3-хлор-2-алкены и 1,5-диалкокси-3-метил-2-алкены, константы которых приведены в таблице 2, перегнаны в вакууме.

1-Фенокси-5-алкокси-3-метил-2-алкены, константы которых приведены в таблице 2, получены по ранее описанной прописи [1].

1-(Диэтиламино)-3-хлор-5-алкокси-2-алкены и 1-(диэтиламино)-3-метил-5-алкокси-2-алкены. Смесь 0,3 моля диэтиламина и 0,1 моля соответствующего хлорида в 100 мл эфира нагревалась на водяной бане в течение 10 часов. Образовавшийся хлоргидрат диэтиламина отфильтрован, фильтрат подкислен соляной кислотой, нейтральные продукты экстрагированы эфиром, водный раствор подщелочен, высалившиеся аминные продукты экстрагированы, высушены сульфатом натрия и после отгонки эфира перегнаны в вакууме. Константы синтезированных аминов приведены в таблице 4.

Таблица 4



R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		N	
								вычислено	найдено	вычислено	найдено
C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	57,08	98—100	2	1,4595	0,9461	72,22	71,56	5,66	5,49 5,93
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	84,3	100—103	1	1,4593	0,9322	76,84	76,88	5,35	5,50 5,23
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	60	84—85	1	1,4465	0,8478	71,97	71,48	6,16	6,30 6,50
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	60	89—91	1	1,4490	0,8445	71,97	72,11	6,16	6,14 5,93

1-Ацетокси-3-хлор-5-метокси-2-октен. Смесь 26 г (0,12 моля) 1,3-дихлор-5-метокси-2-октена и 20 г (0,2 моля) ацетата калия в 50 мл уксусной кислоты перемешивалась 9 часов при 80—85°. Растворитель отогнан, остаток обработан 50 мл воды и экстрагирован эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом натрия, образовавшийся сложный эфир после отгонки эфира перегнан (таблица 2).

5-Метокси-3-хлор-2-октен-1-ол. Смесь 20 мл (0,08 моля) 1-ацетокси-3-хлор-5-метокси-2-октена, 100 мл метанола, 12 г (0,2 моля) едкого кали оставлена стоять при комнатной температуре в течение пяти дней. Затем спирт отогнан, к остатку прибавлено 30 мл воды, смесь экстрагирована эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом магния и после отгонки эфира перегнан в вакууме. Константы полученного спирта приведены в таблице 3.

Гидролиз 1,3-дихлор-5-алкокси-2-алкенов и 1-хлор-3-метил-5-алкокси-2-алкенов. Смесь 100 мл 20%-ного водного раствора поташа и 0,1 моля соответствующего хлорида кипятилась 20—50 часов, затем продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом натрия и после отгонки эфира разогнан в вакууме.

Константы синтезированных спиртов приведены в таблице 3.

В ы в о д ы

1. Показано, что α -хлоралкиловые эфиры в отсутствие растворителя реагируют с хлоропреном и бутадиеном с образованием продуктов 1,4-присоединения.

2. Установлено, что как 1,3-дихлор-5-алкокси-2-алкены, так и 1-хлор-3-метил-5-алкокси-2-алкены в условиях бимолекулярного замещения образуют только продукты нормального замещения. Аналогично протекает и гидролиз первых в условиях мономолекулярной реакции; гидролиз же 1-хлор-3-метил-5-алкокси-2-алкенов в условиях мономолекулярного замещения приводит к одновременному образованию продуктов нормального и аномального замещения.

3. Синтезирован ряд многофункциональных соединений аллильного строения, которые наряду с теоретическим значением могут иметь и практическое применение.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 15 VII 1961

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Գևորգյան և Ֆ. Վ. Դանդյան

ԱՆԼԻԷԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում V: 1-Քլոր-5-ալիօֆսի-3-ֆլոր (մերիլ)-2-ալկենների սինթեզը և մի քանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ հաղորդման մեջ ցույց էինք տվել, որ α -քլորած մի քանի եթերներ՝ α -քլորմեթիլալին եթերների նման հեշտությամբ միանում են իզոպրենին, ըստի ելքերով առաջացնելով 1,4-միացման պրոդուկտներ:

Շարունակելով α -քլորած եթերների և դիենների փոխազդեցության ուսումնասիրումը ուղղությամբ մեր աշխատանքը, ներկա հաղորդման մեջ նկարագրում ենք մի քանի α -քլորալիլեթերների ուսումնասիրումը և դիվի-

նիլի հետ (աղլուսակ 1): Պարզվել է, որ 1,4-միացման պրոդուկտները բավարար կլքերով ստացվում են, եթե ռեակցիան կատարվում է համեմատաբար քարձր ջերմաստիճանում (25—30°) և տաքացնելով:

Ստացված միացությունների կառուցվածքն ապացուցելու համար ուսումնասիրել ենք նրանց նուկլեաֆիլ տեղակալման մի շարք ռեակցիաները, որի ժամանակ 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-ալկենները, որպես երկտեղակալված ալլիլքլորիդներ, տվել են միայն նորմալ փոխարկման պրոդուկտներ: Այս փաստը հաստատվել է նաև սպեկտրասկոպիական տվյալներով (նկ. 1):

Բացի դրանից, 16-ից ստացված ֆենօքսիածանցյալի օքսիդացմամբ (II, $Y^- = \text{OC}_6\text{H}_5$), ստացվում է ֆենօքսիքացալսաթթու: Այս և ուրիշ ալլիփաստեր ասում են այն մասին, որ (1)-ին վերագրվող կառուցվածքը ճիշտ է:

Դիվինիլից ստացված 1-քլոր-5-մեթօքսի-2-օկտենի սպեկտրագրամը նման է քլորոդրենից ստացված համապատասխան դիքլորիդի սպեկտրագրամին (նկ. 1):

Ուսումնասիրել ենք նաև նախկինում մեր սինթեզած մի շարք 1-քլոր-3-մեթիլ-5-ալկոքսի-2-ալկենների ռեակցիան նուկլեաֆիլ ռեագենտների հետ: Նկատվել է, որ երկմոլեկուլյար նուկլեաֆիլ ռեակցիայի թալմաններում նրանք առաջացնում են միայն նորմալ տեղակալման պրոդուկտներ (տես աղ. 3 և 4), իսկ մոնոմոլեկուլյար ռեակցիայի թալմաններում առաջացնում են նաև անոմալ ռեակցիայի պրոդուկտներ: Այսպես, այդ քլորիդների հիդրոլիզով ստացվում է իզոմեր սպիրտների խառնուրդ այն դեպքում, երբ քլորոպրենից ստացվող 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-ալկենները նույն թալմաններում առաջացնում են միայն առաջնալին ալլիլալին սպիրտներ:

Այս հակասական թվացող փաստը բացատրում ենք նրանով, որ 1,3-դիքլորպրոպենին անալոգ 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-ալկենները հիդրոլիզվում են երկմոլեկուլյար նուկլեաֆիլ ռեակցիայի մեխանիզմով, իսկ իզոպրենից ստացվող 1-քլոր-3-մեթիլ-5-ալկոքսիալկենները ռեակցիայի մեջ են մտնում OH իոնների հետ և SnI և SnI' մեխանիզմներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

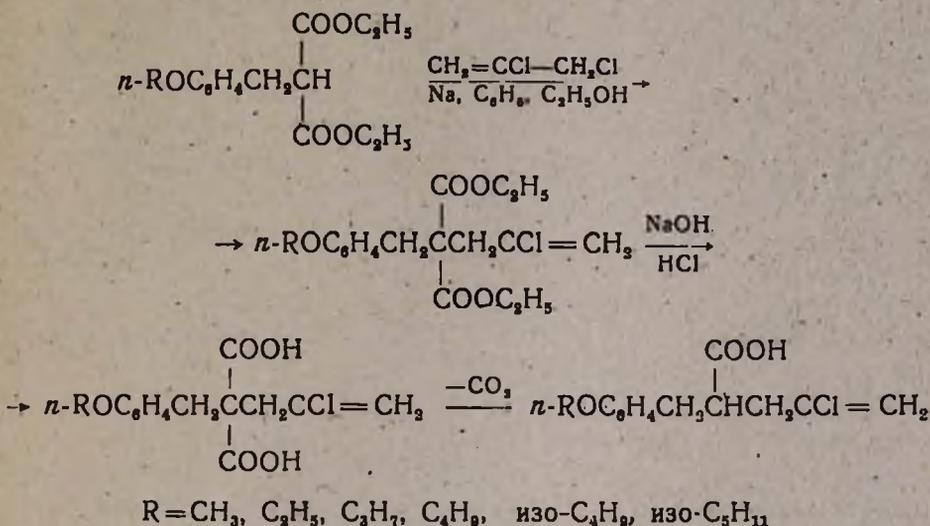
1. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 133 (1961).
2. De La Mare, С. А. Vernon, J. Chem. Soc. 1954, 3679.
3. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 176 (1958).

М. Т. Дангян и Э. Г. Месропян

Получение 4-алкоксибензил-β-хлораллилуксусных кислот

В предыдущем сообщении [1] показано, что при окислении α-замещенных β-хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в уксусной кислоте получают α-замещенные γ-хлор-δ-окси-γ-валеролактоны.

С целью изучения в дальнейшем влияния алкоксибензиловых радикалов на реакцию окисления соответствующих β-хлораллилуксусных кислот нами синтезированы 4-алкоксибензил-2-хлораллилуксусные кислоты по следующей схеме:



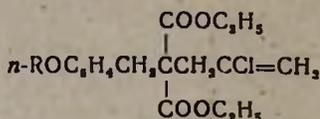
Все синтезированные нами замещенные малоновые эфиры и уксусные кислоты в литературе не описаны. Приводим общее описание опытов; физико-химические константы полученных соединений приведены в таблицах 1 и 2.

Экспериментальная часть

Получение диэтиловых эфиров 4-алкоксибензил-2-хлораллил-малоновых кислот. В трехгорлую колбу, снабженную ртутным затвором с механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, влито 200 мл абсолютного бензола, 100 мл абсолютного этилового спирта и прибавлено 23 г (1 г-ат.) мелконарезанного металлического натрия. После полного

растворения натрия из капельной воронки медленно прибавлен 1 моль диэтилового эфира 4-алкоксибензилмалоновой кислоты [2], смесь при перемешивании нагрета на водяной бане, после чего из капельной воронки по каплям медленно (в течение 30—40 мин.) прибавлено 111 г (1 моль) 2,3-дихлорпропена. Реакционная смесь нагрета на водяной бане до исчезновения щелочной реакции (на лакмус). После отгонки спирта выделившаяся соль растворена в малом количестве воды, водный слой отделен от маслянистого и несколько раз экстрагирован эфиром, эфирные вытяжки присоединены к основному слою и высушены безводным хлористым кальцием. После удаления эфира перегонкой остатка под уменьшенным давлением выделены соответствующие эфиры (см. табл. 1).

Таблица 1



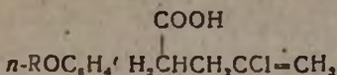
R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ Cl в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	80,1	188—89	6	1,5065	1,1541	91,32	91,08	9,64	10,01
C ₂ H ₅	79,7	190—91	6	1,5061	1,1415	95,90	95,70	9,46	9,63
C ₃ H ₇	53,2	192—94	4	1,5051	1,1283	100,52	100,32	8,88	9,28
C ₄ H ₉	52,4	208—12	4	1,4953	1,0982	105,31	104,95	8,5	8,9
изо-C ₄ H ₉	60,5	214—18	4	1,4981	1,1076	104,92	104,95	8,6	8,9
изо-C ₅ H ₁₁	79,9	216—17	4	1,5005	1,0949	109,58	109,56	8,2	8,6

Получение 4-алкоксибензил-2-хлораллилуксусных кислот. В ту же колбу помещено 60 г (1,5 моля) едкого натра и 65 мл воды. К теплomu раствору медленно прибавлено 0,5 моля диэтилового эфира 4-алкоксибензил-2-хлораллилмалоновой кислоты. Реакционная смесь нагрета на водяной бане в течение четырех часов, после чего растворена в воде. Раствор экстрагирован эфиром, остаток подкислен соляной кислотой до кислой реакции. Выделившийся маслянистый слой отделен от водного, последний несколько раз экстрагирован эфиром, эфирные вытяжки, присоединенные к маслянистому слою, высушены безводным сернокислым магнием.

После испарения эфира остаток закристаллизовывался и использовался для получения 2-хлораллил-4-алкоксибензилуксусных кислот.

4-Алкоксибензил-2-хлораллилуксусные кислоты получены декарбоксилированием 4-алкоксибензил-2-хлораллилмалоновых кислот в колбе Клайзена на сплаве Вуда при 150—160° с последующей перегонкой под уменьшенным давлением. Физико-химические константы кислот и данные элементарного анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. пл. в °C	Т. кип. в °C	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MRD		Анализ Cl в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	78	—	188	4	1,5360	1,1932	66,50	66,24	13,58	13,94
C ₂ H ₅	81,8	64	192	5	1,5310	—	—	—	12,72	13,23
C ₃ H ₇	86,1	48	196	7	1,5260	1,1432	75,74	75,46	12,48	12,56
C ₄ H ₉	76,9	80—82	184	1	—	—	—	—	11,66	11,97
изо-C ₄ H ₉	62,9	74—76	205	5	—	—	—	—	11,60	11,97
изо-C ₅ H ₁₁	60,9	80—81	215	5	—	—	—	—	11,00	11,43

В ы в о д ы

1. Взаимодействием 2,3-дихлорпропена-1 с натриевыми производными диэтиловых эфиров 4-алкоксибензилмалоновых кислот получено 6 диэтиловых эфиров 4-алкоксибензил-2-хлораллилмалоновых кислот, не описанных в литературе.

2. Гидролизом и последующим декарбоксилированием диэтиловых эфиров 4-алкоксибензил-2-хлораллилмалоновых кислот получено 6 соответствующих замещенных уксусных кислот, которые описываются впервые.

Ереванский государственный университет
 Кафедра органической химии

Поступило 20 VI 1961

Մ. Տ. Դանդյան և Է. Գ. Մեհրապյան

4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ-β-ՔԼՈՐԱԼԼԻԼՔԱՑԱԽԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա մ փ ն փ ն ռ մ -

Մեր նախորդ հոդվածում ցույց է տրված մի շարք ալիլ-, բենզիլ- և β-քլորալիլմալոնաթթուների էսթերների, համապատասխան մալոնաթթուների և նրանց դեկարբոքսիլմամբ գոյացող քացախախաթթուների ստացումը: Ջրածնի պերօքսիդով քացախաթթվի միջավայրում α-տեղակաված β-քլորալիլքացախաթթուների օքսիդացմամբ ստացված են α-տեղակաված γ-քլոր-δ-օքսի-γ-վալերալակտոններ:

Լակտոններ ստանալու և լակտոնագոյացման ռեակցիայի վրա ալկօքսի-բենզիլ ռադիկալների ազդեցությունը պարզելու նպատակով մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի վրա հիմնված սինթեզի միջոցով ստացել ենք մեթօքսի-

էթօքսի-, պրոպօքսի-, բուտօքսի-, իզոբուտօքսի-, իզոամիլօքսիբենզիլ- β -քլորալիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերներ, որոնց նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթով հիդրոլիզի ենթարկելով և ալկօքսիբենզիլ- β -քլորալիլմալոնաթթուների դեկարբօքսիլումով ստացել ենք ալկօքսիբենզիլ β -քլորալիլքացալաթթուներ:

Հիշատակված մոլոնաթթվի էսթերները և համապատասխան քացալաթթուները նկարագրվում են առաջին անգամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Թ. Դանյան, Յ. Գ. Մեսրոպյան, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 147 (1961).
2. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, О. Л. Мнджоян; В. В. Довлатян, А. А. Ароян, Н. А. Бабиан, Э. Р. Багдасарян, А. А. Дохикян, М. Т. Григорян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 7, 80 (1954).

В. В. Довлатян

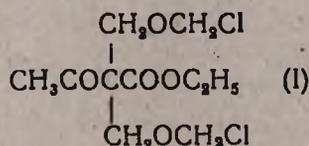
Реакция хлорметоксиметилирования и превращения полученных продуктов

Сообщение III. Действие хлорметилирующей смеси на ацетоуксусный эфир

Предпринятые нами неоднократные попытки хлорметилирования ацетоуксусного эфира не привели к положительным результатам. Затруднения были связаны главным образом с выраженной склонностью ацетоуксусного эфира образовывать с формальдегидом продукты конденсации. Так, наши опыты показали, что в хлорметилирующей среде, в частности при соотношении реагирующих компонентов 1:1, ацетоуксусный эфир в основном превращается в метиленбисацетоуксусный эфир. По указанной же причине Левину и Хаузеру [1] также не удалось осуществить хлорметилирование ацетоуксусного эфира. Действием на последний монохлорметилловым эфиром в присутствии фторида бора ими, вместо ожидаемого хлорметилпроизводного, получен метиленбисацетоуксусный эфир.

Между тем, как это было показано нами ранее [2], в условиях реакции хлорметилирования совершенно иначе ведут себя α -алкилпроизводные ацетоуксусного эфира: они не образуют метилбиспроизводных и вместо хлорметилирования подвергаются хлорметоксиметилированию, в результате чего получают этиловые эфиры α -алкил- α -хлорметоксиметилацетоуксусных кислот.

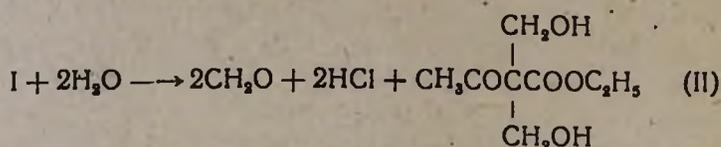
Эти данные побуждали нас возобновить работы по изучению действия хлорметилирующей смеси на ацетоуксусный эфир в надежде, что в аналогичных условиях с ним тоже произойдет реакция хлорметоксиметилирования, что привело бы к получению этилового эфира α, α -бис-(хлорметоксиметил)-ацетоуксусной кислоты:



Опыты показали, что в условиях низкой температуры, большого избытка формальдегида и без применения катализаторов, действительно, из ацетоуксусного эфира получается хлорсодержащий продукт, дающий основные реакции, характерные для соединений с хлорметоксиметильной группой. Так, подобно α -хлорозэфирам [3], в частности этиловым эфирам α -алкил- α -хлорметоксиметилацетоуксусных кислот [4], полученный продукт содержит весьма реакционноспособный атом

хлора и под действием воды при обыкновенной температуре подвергается гидролитическому расщеплению, образуя при этом хлористый водород и формальдегид. Одновременно было установлено, что при взаимодействии полученного хлорида с тиомочевинной последняя превращается в метилентиомочевину. Это свойство, как известно, также присуще только α -хлороэфирам [4,5].

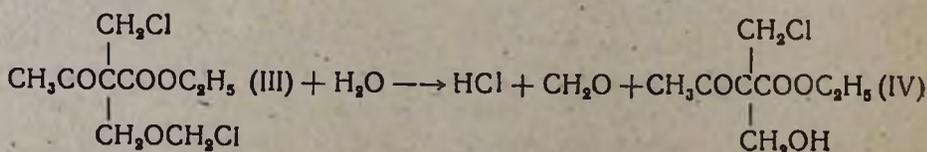
Так как полученный продукт с хлорным железом не дает цветной реакции, характерной для энолов, можно было полагать, что оба атома водорода метиленовой группы ацетоуксусной кислоты замещены хлорметоксиметильной группой, следовательно при гидролизе хлорида можно было ожидать образования этилового эфира α, α -бис-(оксиметил)-ацетоуксусной кислоты по схеме:



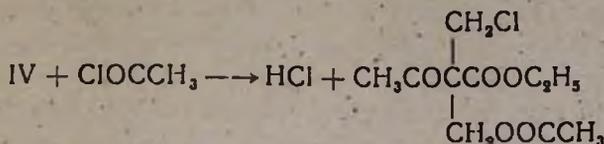
Однако опыты показали, что в условиях, принятых для гидролиза хлорметоксиметилпроизводных ацетоуксусного эфира, полученный хлорид подвергается гидролитическому расщеплению лишь наполовину, причем в образующемся в результате гидролиза продукте, кроме спиртовой гидроксильной группы, было установлено наличие хлора. Этот хлороспирт под действием воды при обыкновенной температуре не подвергается гидролизу, не реагирует с водным раствором азотно-кислого серебра и по своей природе не напоминает соединения, содержащие хлорметоксиметильную группу. Определение галогена непосредственным титрованием вещества также подтвердило содержание в нем лишь одного титруемого атома хлора.

Следовательно, полученное соединение содержит одну хлорметоксиметильную группу, второй нетитруемый атом хлора находится в виде хлорметиленовой группы. Эти данные показывают, что под действием хлорметилирующей смеси на ацетоуксусный эфир образуется не этиловый эфир бис-(хлорметоксиметил)-ацетоуксусной кислоты, как этого следовало ожидать, а этиловый эфир α -хлорметил- α -хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты, что легко объясняет вышеприведенные свойства полученного хлорида и подтверждается следующими данными.

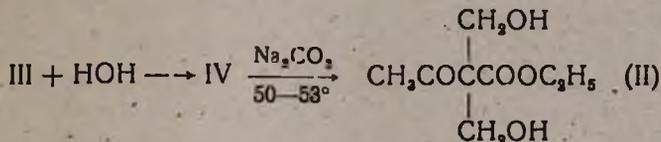
Как уже было сказано выше, под действием воды хлорид отщепляет хлористый водород и формальдегид, превращаясь в хлороспирт, оказавшийся этиловым эфиром α -хлорметил- α -оксиметилацетоуксусной кислоты:



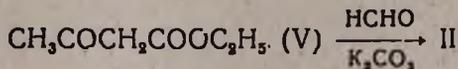
Образующееся соединение, подобно другим α -оксиметилпроизводным ацетоуксусной кислоты [6], нестойко к нагреванию и при перегонке разлагается с отщеплением формальдегида; оно было анализировано в сыром, неперегонанном виде. Несмотря на это, были получены неплохие аналитические данные относительно содержания гидроксильной группы и хлора. Тем не менее, с целью идентификации, хлороспирт действием хлористого ацетила был переведен в соответствующее перегоняющееся без разложения ацетильное производное:



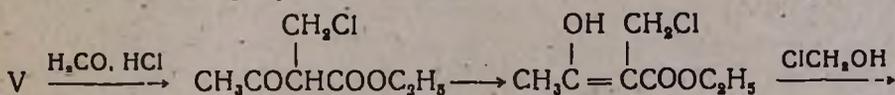
Если же гидролиз этилового эфира α -хлорметил- α -хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты провести в более жестких условиях, то образующийся промежуточный хлороспирт в свою очередь тоже омыляется за счет хлора и превращается в ожидаемый этиловый эфир α, α -бис-(оксиметил)-ацетоуксусной кислоты:

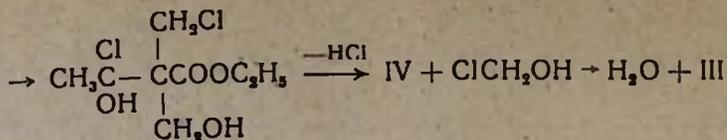


Полученный эфир, идентифицированный в виде имина, оказался тождественным с эфиром, полученным известным способом: конденсацией ацетоуксусного эфира с формальдегидом в присутствии поташа [7]:



Что же касается механизма образования этилового эфира α -хлорметил- α -хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты, то, по-видимому, реакция протекает по следующей схеме. Вначале ацетоуксусный эфир подвергается хлорметилированию, затем полученный хлорид, подобно α -алкилпроизводным ацетоуксусного эфира, вступает в реакцию хлорметоксиметилирования. При этом сначала имеет место присоединение хлоркарбинола к энольной форме хлорметилпроизводного, в результате чего образуется хлороспирт, который, как это было показано отдельным опытом, далее взаимодействует со второй молекулой хлоркарбинола и превращается в этиловый эфир α -хлорметил- α -хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты:





Экспериментальная часть

Этиловый эфир α -хлорметил- α -хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты. Через смесь 52 г (0,4 моля) свежеперегнанного ацетоуксусного эфира, 210 г (2,8 моля) 40%-ного формалина и 160 мл хлороформа при энергичном перемешивании и охлаждении смесью поваренной соли и льда пропускают быстрый ток хлористого водорода; при этом выпадает α -триоксиметилен в виде белого творожистого осадка, по мере насыщения постепенно растворяющегося. Температура охлаждающей смеси в начале насыщения должна быть -15° , -10° , а под конец -5° . После полного насыщения хлористым водородом, не удаляя охлаждающей смеси и не возобновляя ее, продолжают перемешивание еще 3 часа, затем отделяют хлороформный слой от водного, последний два раза экстрагируют хлороформом и соединенные хлороформные экстракты высушивают над прокаленным сернистым натрием. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при $131-133^\circ/1 \text{ мм}$; выход 60 г или 58,3% теории, d_4^{20} 1,2465, n_D^{20} 1,4654. M_{R_D} найдено 63,94, вычислено 63,17.

Найдено %: Cl 27,51

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 27,62.

Полученный продукт с FeCl_3 не дает цветной реакции и при смешивании с водой вызывает сильную кислую реакцию на конго с одновременным образованием формальдегида.

Взаимодействие этилового эфира α -хлорметил- α -хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты с тиомочевинной. Смесь 5 г эфира и 1,5 г тиомочевины, растворенной в 16 мл абсолютного спирта, нагревают на водяной бане в течение 3 часов. Затем спирт отгоняют, к остатку приливают абсолютный эфир; при этом выпадает сильно гигроскопическое кристаллическое вещество, которое при двухдневном стоянии с водой превращается в метилентиомочевину (1,3 г) с т. пл. $203-204^\circ$; в литературе указана т. пл. $203-204^\circ$ [8].

Этиловый эфир α -хлорметил- α -оксиметилацетоуксусной кислоты (IV). Смесь 11 г эфира (III) и 40 мл воды перемешивают при комнатной температуре в течение одного часа. Затем для нейтрализации соляной кислоты маленькими порциями прибавляют 3,5 г бикарбоната натрия до исчезновения кислой реакции на конго и прекращения выделения углекислого газа. Продукт реакции экстрагируют эфиром, высушивают над прокаленным сернистым магнием и эфир удаляют на теплой водяной бане в слабом вакууме.

Остаток—этиловый эфир α -хлорметил- α -оксиметилацетоуксусной кислоты весит 5 г (70% теории); d_4^{20} 1,2123, n_D^{20} 1,4648. MR_D найдено 47,74, вычислено 47,20.

Найдено %: Cl 17,56; OH 6,62

$C_8H_{13}O_4Cl$. Вычислено %: Cl 17,03; OH 8,15.

Под действием хлорметилирующей смеси полученный хлороспирт дает этиловый эфир α -хлорметил- α -хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты.

Через смесь 19 г хлороспирта, растворенного в 37 мл хлороформа, и 34 г формалина при энергичном перемешивании и охлаждении охлаждающей смесью пропускают быстрый ток хлористого водорода до полного насыщения. Затем продукт реакции выделяют так, как указано на стр. 78; выход 11,7 г или 50% теории, т. кип. 131—133°/1 мм, d_4^{20} 1,2483, n_D^{20} 1,4652.

Этиловый эфир α -хлорметил- α -ацетоксиметилацетоуксусной кислоты. К 9,5 г хлористого ацетила при перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавляют 21 г этилового эфира α -хлорметил- α -оксиметилацетоуксусной кислоты, после чего смесь перемешивают при комнатной температуре в течение двух дней, затем к содержимому колбы при охлаждении ледяной водой маленькими порциями прибавляют бикарбонат натрия до прекращения выделения углекислого газа, прибавляют воду, экстрагируют эфиром, несколько раз промывают насыщенным раствором бикарбоната натрия, затем водой и высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 126—128°/2 мм; выход 16 г или 63,5%. d_4^{20} 1,2090, n_D^{20} 1,4540. MR_D найдено 56,51, вычислено 56,57.

Найдено %: Cl 13,96

$C_{10}H_{15}O_5Cl$. Вычислено %: Cl 14,17.

Этиловый эфир α,α -бис-(оксиметил)-ацетоуксусной кислоты. Смесь 29 г этилового эфира α -хлорметил- α -хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты и 45 мл воды перемешивают при комнатной температуре в течение одного часа. Затем в течение получаса медленно, по каплям приливают 30 мл 18%-ного водного раствора соды, после чего содержимое колбы нагревают на водяной бане и при 50—53° в течение одного часа приливают еще 30 мл 18%-ного водного раствора соды. При той же температуре продолжают перемешивание в течение 1,5 часов, продукт реакции экстрагируют эфиром, высушивают над прокаленным сернокислым натрием и эфир удаляют на тепловой водяной бане в слабом вакууме.

Густой, сиропообразный остаток в основном представляет собою этиловый эфир α,α -бис-(оксиметил)-ацетоуксусной кислоты; выход 14 г или 66,6% теории, d_4^{20} 1,2042, n_D^{20} 1,4744. MR_D найдено 44,42, $C_8H_{14}O_5$, вычислено 43,86.

Имин, полученный описанным в литературе способом [7], плавится при 185° и не дает депрессии с заведомым образцом.

В ы в о д ы

Установлено, что под действием хлорметилирующей смеси ацетоуксусный эфир подвергается хлорметилированию и хлорметоксиметилированию, в результате чего образуется этиловый эфир α -хлорметил- α -хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты. Показано, что последний под действием воды подвергается гидролитическому расщеплению с образованием соляной кислоты, формальдегида и этилового эфира α -хлорметил- α -оксиметилацетоуксусной кислоты, идентифицированного в виде ацетильного производного. В более жестких условиях гидролиза из того же хлорида образуется этиловый эфир α, α -бис-(оксиметил)-ацетоуксусной кислоты.

Предложен вероятный механизм образования этилового эфира α -хлорметил- α -хлорметоксиметилацетоуксусной кислоты.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 28 IX 1961

Վ. Վ. Դովլատյան

ՔԼՈՐՄԵԹՕՔՍԻՄԵԹԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՐՈԴՈՒԿՏՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Հսկողորդում III: Քլորմեթիլոլ խառնուրդի ազդեցությունը ացետաքացախաբբիլային էսթերի վրա

Ա մ փ ն փ ու մ

Ներկա հաղորդման մեջ բերված են ացետաքացախաթթվային էսթերի վրա քլորմեթիլոլ խառնուրդի ազդման վերաբերյալ տվյալները:

Ցույց է տրված, որ քլորմեթիլման ռեակցիայի պայմաններում ացետաքացախաթթվային էսթերը ենթարկվում է թե՛ քլորմեթիլման, թե՛ քլորմեթօքսիմեթիլացետաքացախաթթվի էթիլային էսթեր: Զրի ազդամբ վերջինս ենթարկվում է հիդրոլիտիկ ճեղքման, գոյացնելով քլորաջրածին, ֆորմալդեհիդ և α -քլորմեթիլ- α -օքսիմեթիլքացախաթթվի էթիլային էսթերը: Հիդրոլիզի ավելի խիստ պայմաններում նույն քլորիդից գոյանում է α, α -բիս-(օքսիմեթիլ)-ացետաքացախաթթվի էթիլային էսթերը:

Առաջարկվում է α -քլորմեթիլ- α -քլորմեթօքսիմեթիլացետաքացախաթթվի էթիլային էսթերների առաջացման հավանական մեխանիզմը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Levine, Ch. Hauser, J. Am. Chem. Soc. 87, 10, 2050 (1945).
2. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 47 (1957).

3. М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 14, 102 (1944).
4. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 353 (1961).
5. Hettelmaуr, Monatsh. 12. 89 (1891).
6. J. Burkhard, Bull. Soc. chim. France (5), 5, 1664 (1936).
7. A. Dixon, J. Taylor, J. Chem. Soc. (5), 5, 385 (1938).
8. H. Gault, J. Burkhard, Bull. Soc. chim. France 109, 1244 (1916).

А. Л. Миджоян и М. А. Калдрикян

Исследования в области производных бензофурана

Сообщение VIII. Синтез N-алкил-N-бензофурфурил-N', N'-диалкил-
-полиметилендиаминов

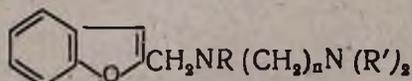
За последние годы широкое применение нашли ганглиолитические вещества, терапевтическое значение которых заключается в ослаблении передачи нервных импульсов и в симпатических, и в парасимпатических ганглиях. Поэтому они применяются как при лечении болезней, связанных с повышенным тонусом парасимпатических нервов, так и при гипертонии.

Издавна при лечении гипертонии применялись алкалоиды (резерпин, вератрин и т. д.) [1]. Но гипотензивные алкалоиды помимо ганглиоблокирующих свойств давали и побочные нежелательные эффекты, поэтому создание избирательно действующих синтетических ганглиоблокирующих соединений является одной из актуальных проблем современной химии и медицины.

Работы в этом направлении в основном были проведены как в области синтеза соединений, содержащих один атом азота (тетраэтиламоний [2], мекамиламин [3], пемпидин [4] и т. д.), так и в области симметричных и несимметричных соединений, содержащих два атома азота (гексаметоний [5], пентолиний [6], хизиндамон [7] и т. д.).

Несмотря на многочисленность синтезированных и изученных ганглиоблокирующих соединений, только некоторые нашли применение в медицинской практике.

Однако даже самые активные из них не дают полноценного эффекта при лечении гипертонии. Большинство этих препаратов вызывает нежелательные побочные явления у больных: головокружение, сухость рта, нарушение зрения и пр. В связи с этим и в настоящее время продолжают интенсивные исследования в области синтеза новых ганглиоблокирующих соединений, лишенных побочных эффектов. К этой цели направлена и настоящая работа. Нами синтезирован ряд диаминов со следующей общей формулой:



$n = 3-10, R = R' = CH_3, C_2H_5$

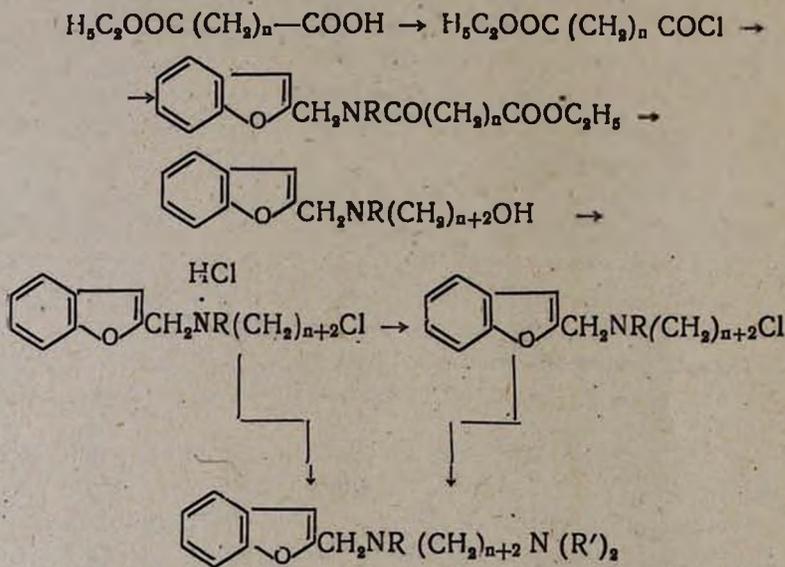
Интерес к соединениям приведенной структуры обуславливается тем, что бензофуран входит в состав ряда природных и синтетических соединений, имеющих сосудорасширяющие, симпатолитические

[8], антибактериальные [9], антитуберкулезные [10] и др. свойства. Однако производные бензофурана не исследованы по отношению к их ганглиоблокирующим свойствам.

В отличие от синтезированных до сих пор несимметричных диаминов с большой катионной частью, в полученных нами диаминах один из четвертичных атомов азота не входит в состав гетероцикла. Хотя, по мнению отдельных исследователей [11], в несимметричных диаминах для обеспечения максимальной гипотензивной активности необходимым условием является наличие диметиленовой и триметиленовой цепочки ($n=2,3$), тем не менее мы нашли целесообразным синтезировать ряд соединений, где число полиметиленовых групп варьируется от 3 до 10.

Такое увеличение полиметиленовой цепочки дало бы возможность проследить за постепенными изменениями ганглиоблокирующих свойств этих соединений в другие свойства.

Синтез *N*-алкил-*N*-бензофурфурил-*N',N'*-диалкилполиметилендиаминов было намечено осуществить по следующей схеме:



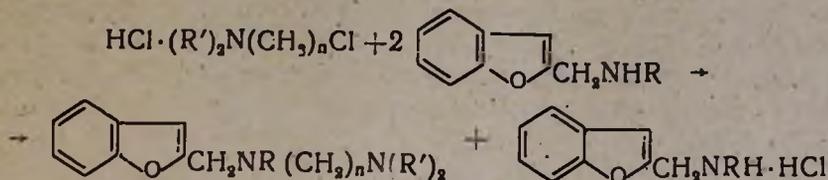
Преимущество этого способа заключалось в том, что создавалась возможность синтезировать новые аминоспирты, которые не только являются ценными промежуточными продуктами, но и могут представлять биологический интерес.

Нам удалось получить бензофурфуриламиноалканола с 70—84,7%-ными выходами, однако возникли затруднения в получении соответствующих аминоалкилхлоридов в чистом виде.

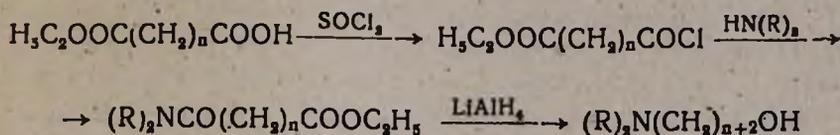
По-видимому из-за высоких точек кипения хлоридов образовались циклические и нециклические четвертичные соединения. При введении в реакцию хлоргидратов бензофурфуриалкиламиноалкилхлоридов с большим избытком диалкиламинов, даже в запаянных трубках

при длительном нагревании (18—20 часов), не удалось достигнуть положительных результатов.

Поэтому нам пришлось синтез *N*-алкил-*N*-бензофурфурил-*N'*,*N'*-диалкилполиметилендиаминов осуществить другим путем, а именно взаимодействием хлоргидратов диалкиламиноалкилхлоридов с бензофурфуриралкиламинами [12]:



С целью получения хлоргидратов диалкиламиноалкилхлоридов, необходимых для синтеза *N*-алкил-*N*-бензофурфурил-*N'*,*N'*-диалкилполиметилендиаминов, из моноэфиров дикарбоновых кислот синтезированы диалкиламиноалканолы по следующей схеме:



Этот способ получения аминспиртов был описан для синтеза диалкиламинобутанолов, диалкиламинопентанолов, диалкиламиногексанолов, диалкиламиногептанолов и диалкиламинодеканолов [13]. Аналогичным образом нами получены не описанные в литературе диалкиламинооктанолы и диалкиламинононанолы.

Взаимодействием диалкиламиноалканолов с хлористым тионилем синтезированы хлоргидраты диалкиламиноалкилхлоридов, которые введены в реакцию с бензофурфуриралкиламинами при 140—150°.

Все синтезированные нами диамины представляют собой нерастворимые в воде светло-желтоватые жидкости, темнеющие при хранении. Для характеристики *N*-алкил-*N*-бензофурфурил-*N'*,*N'*-диалкилполиметилендиаминов получены их дипикраты, а с целью фармакологических исследований—растворимые в воде соли: хлоргидраты, йодметилаты и йодэтиллаты; хлоргидраты и некоторые из йодметилатов и йодэтилатов гигроскопичны.

Предварительные фармакологические исследования, проведенные в отделе фармакологии ИТОХ Авакяном, показали, что йодметилаты *N*-алкил-*N*-бензофурфурил-*N'*,*N'*-диалкилполиметилендиаминов обладают выраженным ганглиолитическим действием. Выяснено, что с удлинением полиметиленовой цепи повышается сила ганглиолитического действия. Максимальный ганглиоблокирующий эффект наблюдается у соединений, где расстояние между двумя четвертичными атомами азота соответствует 6 и 7 метиленовым группам.

С дальнейшим удлинением полиметиленовой цепи ослабляется ганглиоблокирующий эффект. Установлено, что соединения с диметиламиноалкильной группировкой активнее, чем диэтиламиноалкильные аналоги. Наивысшая активность наблюдается у тех соединений, в которых один из катионных концов содержит три метильные, а другой — метильный, этильный и бензофурфурильный радикалы, причем самыми активными препаратами оказались йодметилаты N-этил-N-бензофурфурил-N',N'-диметилгексаметилендиамина (N 6817) и N-этил-N-бензофурфурил-N',N'-диметилгептаметилендиамина (N 6829), которые уже в очень малых дозах, 0,05—0,075 мг/кг, блокируют возбуждающее действие коркогоня.

Экспериментальная часть

Хлорангидриды моноэтиловых эфиров дикарбоновых кислот получены по описанному в литературе способу — взаимодействием эфиров дикарбоновых кислот с хлористым тиоцианом [13,14].

Диалкиламиды моноэтиловых эфиров янтарной, глутаровой, адипиновой и себаценовой кислот синтезированы по описанному в литературе способу [13]. Аналогичным образом получены не описанные в литературе диалкиламиды моноэтиловых эфиров пимелиновой, пробковой и азелаиновой кислот.

Выход диметиламида моноэтилового эфира пимелиновой кислоты 96,9%, т. кип. 148—150°/2 мм, d_4^{20} 1,0073, n_D^{20} 1,4463. MR_D найдено 56,54, вычислено 57,75.

Найдено %: С 61,53; Н 10,05; N 6,23

$C_{11}H_{21}NO_3$. Вычислено %: С 61,39; Н 9,76; N 6,51.

Выход диэтиламида моноэтилового эфира пимелиновой кислоты 95,4%, т. кип. 158—161°/2 мм, d_4^{20} 0,9880, n_D^{20} 1,5220. MR_D найдено 65,78, вычислено 66,99

Найдено %: С 64,32; Н 10,12; N 5,95

$C_{12}H_{23}NO_3$. Вычислено %: С 64,19; Н 10,28; N 6,11.

Выход диметиламида моноэтилового эфира пробковой кислоты 92,7%, т. кип. 148—150°/1 мм, d_4^{20} 0,9905, n_D^{20} 1,4385. MR_D найдено 60,81, вычислено 62,37.

Найдено %: С 63,11; Н 9,85; N 6,32

$C_{12}H_{23}NO_3$. Вычислено %: С 62,88; Н 10,04; N 6,11.

Выход диэтиламида моноэтилового эфира пробковой кислоты 88,1%, т. кип. 158—160°/1 мм, d_4^{20} 0,9766, n_D^{20} 1,4400. MR_D найдено 69,44, вычислено 71,61.

Найдено %: С 65,54; Н 10,25; N 5,65

$C_{14}H_{27}NO_3$. Вычислено %: С 65,36; Н 10,50; N 5,45.

Выход диметиламида моноэтилового эфира азелаиновой кислоты 93%, т. кип. 176—178°/3 мм, d_4^{20} 0,9857, n_D^{20} 1,4480. MR_D найдено 66,07, вычислено 66,99.

Найдено %: С 64,32; Н 10,11; N 5,46

$C_{13}H_{25}NO_3$. Вычислено %: С 64,19; Н 10,28; N 5,76.

Выход диэтиламида моноэтилового эфира азелаиновой кислоты 86,4%, т. кип. 178—181°/2 мм, d_4^{20} 0,9690, n_D^{20} 1,4505. M_{RD} найдено 75,34, вычислено 76,24.

Найдено %: С 66,56; Н 10,51; N 4,96

$C_{15}H_{29}NO_3$. Вычислено %: С 66,42; Н 10,70; N 5,16.

ω -Диалкиламиноалканола получены по описанному в литературе способу [13]. Аналогично получены не описанные в литературе 8-диалкиламинооктанола-1 и 9-диалкиламинононанола-1.

Выход 8-диметиламинооктанола-1 82,5%, т. кип. 127—129°/6 мм, d_4^{20} 0,8783, n_D^{20} 1,4464. M_{RD} найдено 52,65, вычислено 53,84.

Найдено %: С 69,56; Н 13,41; N 7,96

$C_{10}H_{21}NO$. Вычислено %: С 69,35; Н 13,29; N 8,09.

Выход 8-диэтиламинооктанола-1 86%, т. кип. 140—141°/6 мм, d_4^{20} 0,8812, n_D^{20} 1,4525. M_{RD} найдено 61,70, вычислено 63,08.

Найдено %: С 71,34; Н 13,62; N 7,15

$C_{12}H_{27}NO$. Вычислено %: С 71,64; Н 13,41; N 6,96.

Выход 9-диметиламинононанола-1 90%, т. кип. 132—133°/2 мм, d_4^{20} 0,8770, n_D^{20} 1,4500. M_{RD} найдено 57,40, вычислено 58,58.

Найдено %: С 70,25; Н 13,15; N 7,35

$C_{11}H_{23}NO$. Вычислено %: С 70,58; Н 13,36; N 7,48.

Выход 9-диэтиламинононанола-1 88,8%, т. кип. 135—137°/1 мм, d_4^{20} 0,8816, n_D^{20} 1,4545. M_{RD} найдено 66,21, вычислено 67,82.

Найдено %: С 72,74; Н 13,24; N 6,23

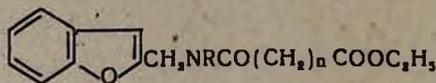
$C_{13}H_{29}NO$. Вычислено %: С 72,55; Н 13,48; N 6,51.

Бензофурфурилалкиламиды моноэтиловых эфиров дикарбоновых кислот. К 0,2 моля бензофурфурилалкиламина в 50 мл абсолютного бензола при охлаждении льдом прибавляют 0,1 моля хлорангидрида моноэтилового эфира дикарбоновой кислоты в 30 мл абсолютного бензола. Смесь нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов, отфильтровывают хлоргидрат бензофурфурилалкиламина, промывают его абсолютным бензолом. После отгонки бензола остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

ω -(Бензофурфурилалкиламино)-алканола. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 0,2 моля алюмогидрида лития в 250 мл абсолютного эфира. При перемешивании прибавляют 0,1 моля бензофурфурилалкиламида моноэтилового эфира дикарбоновой кислоты в 50 мл абсолютного бензола. Смесь нагревают на водяной бане в течение 7—8 часов. Затем при охлаж-

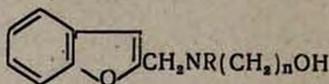
дении колбы водой и перемешивании прибавляют 30 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром. Соединенные фильтраты высушивают над безводным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 1



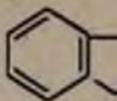
R	n	Выход в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	Анализ в %					
					С		Н		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	3	82,5	210—12	2	68,31	68,11	7,37	7,31	4,29	4,41
C ₂ H ₅	5	95,7	233—35	2	69,34	69,53	7,68	7,87	4,18	4,05
CH ₃	7	83,4	248—50	3	70,05	70,16	8,25	8,13	3,96	3,89
C ₂ H ₅	7	82,1	248—50	2	70,70	70,72	8,66	8,36	3,63	3,75
CH ₃	8	90,8	250—52	2	70,91	70,72	8,22	8,36	3,95	3,75
C ₂ H ₅	8	75,8	260—62	2	71,47	71,33	8,65	8,58	3,79	3,61

Таблица 2

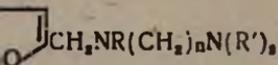


R	n	Выход в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	Анализ в %					
					С		Н		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	5	84,7	185—88	1	73,64	73,56	8,89	8,89	5,23	5,36
C ₂ H ₅	7	73,6	205—07	2	74,39	74,69	9,49	9,40	4,75	4,83
CH ₃	9	72,6	200—02	1	75,33	75,20	9,70	9,63	4,59	4,61
C ₂ H ₅	9	70	205—07	1	75,47	75,66	9,50	9,84	4,41	4,41
CH ₃	10	81	232—34	3	75,57	75,66	9,78	9,84	4,40	4,41
C ₂ H ₅	10	83	235—37	2	76,04	76,08	9,90	10,03	4,07	4,22

N-Алкил-N-бензофурфурил-N', N'-диалкилполиметилендиаминь.
В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 0,05 моля ω-диалкиламиноалканола и 25 мл абсолютного бензола. При охлаждении льдом и перемешивании медленно прибавляют 0,065 моля хлористого тионила в 25 мл абсолютного бензола. После нагревания смеси в течение 3—4 часов отгоняют бензол, остаток промывают абсолютным эфиром, помещают в круглодонную колбу с 0,1 моля бензофурфурилкаламина, нагревают на металлической бане в течение 6—8 часов при 140—150°. Содержимое колбы обрабатывают 10%-ным раствором едкого натра и экстрагируют эфиром, эфирные экстракты высушивают над безводным



R	R'	n	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d ₄ ²⁰
CH ₃	CH ₃	3	46,3	157—58	4	1,0208
C ₂ H ₅	CH ₃	3	45,4	138—40	3	1,0093
CH ₃	C ₂ H ₅	3	67,3	165—67	5	0,9950
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3	56,9	168—170	5	1,0006
CH ₃	CH ₃	6	30,2	183—85	5	0,9894
C ₂ H ₅	CH ₃	6	32,4	178—80	4	0,9977
CH ₃	C ₂ H ₅	6	72,5	181—83	4	0,9757
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6	61,5	186—87	4	0,9654
CH ₃	CH ₃	7	54	190—92	5	0,9797
C ₂ H ₅	CH ₃	7	52,4	188—90	4	0,9797
CH ₃	C ₂ H ₅	7	87,8	190—92	4	0,9645
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7	71	193—94	4	0,9618
CH ₃	CH ₃	8	54,7	192—94	5	0,9696
C ₂ H ₅	CH ₃	8	52,5	188—90	4	0,9636
CH ₃	C ₂ H ₅	8	62,5	202—04	5	0,9685
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	8	72,1	207—09	5	0,9631
CH ₃	CH ₃	9	60,2	187—89	4	0,9766
C ₂ H ₅	CH ₃	9	59,8	202—04	5	0,9640
CH ₃	C ₂ H ₅	9	74,5	197—98	4	0,9654
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	9	77,2	213—15	5	0,9619
CH ₃	CH ₃	10	62,5	193—94	4	0,9738
C ₂ H ₅	CH ₃	10	60,7	208—10	5	0,9622
CH ₃	C ₂ H ₅	10	76	202—05	4	0,9441
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	10	72	206—08	4	0,9456

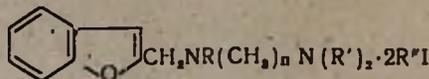


n _D ²⁰	MRD		А н а л и з и %						Т. пл. пикратов в °С
	найдено	вычислено	С		Н		N		
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1,5313	74,94	74,72	73,09	73,13	8,90	9,00	11,05	11,37	179—80
1,5275	79,36	79,34	73,96	73,80	9,42	9,29	10,56	10,75	154—55
1,5225	84,17	83,84	74,12	74,40	9,56	9,55	10,46	10,20	170—71
1,5210	87,77	88,58	74,74	74,95	9,77	9,78	9,50	9,71	145—46
1,5215	88,13	88,58	74,69	74,95	9,51	9,78	9,77	9,71	164—65
1,5255	93,00	93,20	75,33	75,44	9,61	9,99	8,98	9,26	138—39
1,5160	97,95	97,82	76,16	75,90	9,97	10,19	9,05	8,85	106—07
1,5123	102,76	102,43	76,50	76,31	10,48	10,36	8,69	8,47	146—47
1,5190	93,70	93,20	75,31	75,44	9,72	9,99	9,15	9,26	111—12
1,5180	97,48	97,82	75,60	75,90	10,48	10,19	8,99	8,85	105—06
1,5140	103,15	102,43	76,22	76,31	10,30	10,36	8,33	8,47	110—11
1,5110	107,29	107,05	76,82	76,66	10,22	10,53	8,02	8,13	91—92
1,5140	98,30	97,82	75,76	75,90	10,29	10,19	8,51	8,85	119—20
1,5110	102,72	102,43	76,09	76,31	10,61	10,36	8,45	8,47	122—23
1,5110	106,57	107,05	76,93	76,66	10,76	10,53	8,29	8,13	110—11
1,5110	111,52	111,67	77,41	77,04	11,05	10,68	7,64	7,81	87—88
1,5170	102,36	102,43	76,28	76,31	10,17	10,36	8,29	8,47	129—30
1,5172	108,15	107,05	76,83	76,66	10,32	10,53	8,40	8,13	—
1,5130	111,62	111,67	77,17	77,04	10,32	10,68	7,63	7,81	109—10
1,5130	116,40	116,29	77,60	77,41	10,77	10,83	7,25	7,51	89—90
1,5160	106,84	107,05	76,53	76,66	10,23	10,53	7,92	8,13	114—15
1,5130	111,98	111,67	77,33	77,04	10,35	10,68	7,77	7,81	90—92
1,5073	117,48	116,29	77,60	77,41	11,22	10,83	7,75	7,51	104—05
1,5064	121,56	120,90	77,52	77,72	10,88	10,88	7,32	7,24	—

сернистым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

Пикраты получены взаимодействием спиртовых растворов диаминов с насыщенным раствором пикриновой кислоты (табл. 3).

Таблица 4



R	R'	R''	n	Т. пл. в С	Анализ I в %	
					найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	CH ₃	3	197—198	48,21	47,92
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	3	—	—	—
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	3	166—167	46,32	46,69
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	3	—	—	—
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	3	169—170	45,40	45,51
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3	—	—	—
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	3	134—135	44,22	44,40
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3	159—160	42,01	42,33
CH ₃	CH ₃	CH ₃	6	163—164	44,49	44,40
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	6	189—190	42,14	42,33
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	6	185—186	43,17	43,37
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	6	151—152	41,37	41,36
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	6	112—113	42,37	42,33
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6	—	—	—
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	6	107—108	41,65	41,36
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6	113—115	39,37	39,56
CH ₃	CH ₃	CH ₃	7	136—138	43,19	43,34
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	7	187—188	41,61	41,36
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	7	159—160	42,63	42,33
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	7	129—130	40,13	40,44
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	7	—	—	—
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7	134—135	39,38	39,56
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	7	165—166	40,57	40,44
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7	—	—	—
CH ₃	CH ₃	CH ₃	8	153—154	42,19	42,33
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	8	157—158	40,49	40,44
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	8	154—155	41,37	41,36
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	8	145—146	39,82	39,56
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	8	128—129	40,28	40,44
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	8	—	—	—
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	8	144—145	39,60	39,56
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	8	172—173	37,95	37,90
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	9	179—180	41,38	41,36
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	9	153—154	39,25	39,56
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	9	159—160	40,49	40,44
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	9	164—165	38,99	38,71
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	9	159—160	39,56	39,56
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	9	134—135	38,23	37,91
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	9	143—144	38,38	38,48
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	9	153—154	37,08	37,12
CH ₃	CH ₃	CH ₃	10	154—155	40,52	40,44
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	10	161—162	38,64	38,71
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	10	167—168	39,65	39,56
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	10	137—138	37,83	37,91
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	10	131—132	38,68	38,68
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	10	157—158	37,33	37,13
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	10	140—141	37,90	37,91
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	10	129—130	36,31	36,41

Йодметилаты и йодэтилаты получены взаимодействием диаминов с йодистым метилом или йодистым этилом в среде абсолютного ацетона и нагреванием в запаянных трубках в течение 6—7 часов (табл. 4).

В ы в о д ы

1. Взаимодействием бензофурфуриалкиламинов с хлорангидридами моноэтиловых эфиров дикарбоновых кислот получено 6 соответствующих новых амидоэфиров, которые восстановлением алюмогидридом лития переведены в ω -(бензофурфуриалкиламино)-алканола.

2. Восстановлением диалкиламидов моноэтиловых эфиров дикарбоновых кислот алюмогидридом лития синтезированы ω -диалкиламиноалканола, из которых взаимодействием с хлористым тиоилом получены хлоргидраты диалкиламиноалкилхлоридов.

3. Бензофурфуриалкиламины введены в реакцию с хлоргидратами диалкиламиноалкилхлоридов при 150° ; синтезировано 24 несимметричных полиметиленамина, не описанных в литературе.

4. Предварительные фармакологические исследования показали, что йодметилаты N-алкил-N-бензофурфурил-N',N'-диалкилполиметиленаминов обладают выраженным ганглиолятическим действием, причем самыми активными препаратами оказались йодметилаты N-этил-N-бензофурфурил-N',N'-диметилгексаметилендиамина (6817) и N-этил-N-бензофурфурил-N',N'-диметилгептаметилендиамина (6829); которые уже в очень малых дозах, 0,05—0,075 мг/кг, блокируют возбуждающее действие коркония.

Институт тонкой органической химии
АН АрмянССР

Поступило 30 X 1961

Ս. Լ. ՄՅԵՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԿԱՐԳՐԻԿՅԱՆ

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԵՆԶՈՖՈՒՐԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VIII: N-Ալկիլ-N-բենզոֆուրֆուրիլ-N',N'-դիալկիլպոլիմեթիլենդիամինների սինթեզ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ժամանակակից քիմիայի և բժշկության ակտուալ հարցերից մեկը՝ ընտրողաբար ազդող սինթետիկ գանգլիոլիտիկ միացությունների ստեղծումն է: Այս ուղղությամբ կատարված աշխատանքները հիմնականում վերաբերում են ինչպես ազդողի մեկ ատոմ պարունակող միացությունների (տետրաէթիլամոնիում, մեկամիլամին և այլն), այնպես էլ սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ երկչորրորդային ամոնիումական միացությունների (հեքսամեթոնիում, լսիզին-դամոն և այլն) սինթեզին:

Կողմնակի ազդեցություններից զուրկ, ավելի էֆեկտիվ և նոր գանգլիո-
լիտիկ միացություններ ստանալու նպատակով մենք սինթեզել ենք մի շարք
N-ակիլ-N-բենզոֆուրֆուրիլ-N', N'-դիակիլլուլոլիմեթիլենդիամիններ՝ բենզո-
ֆուրֆուրիլակիլամինները 140—150°-ում սեպտիկ մեջ դնելով դիակիլա-
մինաակիլըրոբիդների քլորհիդրատների հետ: Անհրաժեշտ դիակիլամինա-
ակիլանոլները ստացել ենք երկհիմն թթուների մոնոէթիլ էսթերների դիակիլա-
միդները լիթիումի ալյումահիդրիդով վերականգնելով:

Փարմակոլոգիական հետազոտությունների նպատակով ստացել ենք դի-
ամինների ջրում լուծելի աղերը՝ քլորհիդրատները, լողմեթիլատները և լող-
էթիլատները:

Նախնական ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել,
որ N-ակիլ-N-բենզոֆուրֆուրիլ-N', N'-դիակիլլուլոլիմեթիլենդիամինների լող-
մեթիլատները ցուցաբերում են զանդլիոլիտիկ ազդեցություն, որը մեծա-
նում է պոլիմեթիլենալին շղթայի մեծացման հետ մեկտեղ: Այս շարքում
ամենաակտիվ պրեպարատներն են՝ N-էթիլ-N-բենզոֆուրֆուրիլ-N', N'-դի-
մեթիլենքսամեթիլեն- և N-էթիլ-N-բենզոֆուրֆուրիլ-N', N'-դիմեթիլենալ-
տամեթիլենդիամինների լողմեթիլատները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. I. Vakil, Brit. Heart. J. 2, 350 (1949); J. Ind. Med. Ass. 23, 97 (1953); E. Meilman, New. Eng. J. Med. 248, 936 (1953); I. Stutzman, W. Maison, Proc. Soc. Exp. Biol. 71, 725 (1949); R. Kauntze, Troune, Lancet 2, 1002 (1951); F. L. Weisenborn, I. W. Bolder, Chem. and Ind. 1953, 197.
2. G. H. Acheson, O. K. Moc, J. Pharm. Exptl. Therap. 87, 220 (1946); G. H. Acheson, S. A. Pereira, J. Pharm. Exptl. Therap. 87, 273 (1946).
3. G. S. Stein, M. Sletzinger, J. Am. Chem. Soc. 78, 1514 (1956); C. A. Stone, M. L. Torchiana, G. O'Neill, K. H. Beyer, J. Pharm. Exptl. Therap. 118, 54 (1956); 117, 169 (1956).
4. A. Splinks, E. H. P. Young, Nature 181, 1397 (1958); C. I. Corne, H. D. Edge, Brit. J. Pharmacol. 13, 339 (1958).
5. W. D. M. Paton, E. I. Zaimis, Pharm. Rev. 4, 219 (1952).
6. D. D. Libman, D. L. Pain, R. Slack, J. Chem. Soc. 1952, 2305.
7. W. E. Rosen, V. P. Toohey, A. C. Shabica, J. Am. Chem. Soc. 79, 3167 (1957).
8. E. Fourneau, P. Maderni, Y. Lestrangle, J. Pharm. Chim. [8] 18, 186 (1933); E. Fourneau, D. Boust, P. Madern, C. r. Soc. Biol. 115, 1215 (1934); M. Gomez, J. Pharm. Chim. [8], 20, 337 (1934); G. Beniot, D. Bouvet, Bull. Sci. Pharm. 45, 97(1938).
9. F. Pan, G. A. Wiess, J. Am. Pharm. Ass. 49, 259 (1960).
10. S. Kakimoto, I. Sekikawa, I. Heshie, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect. 74, 636 (1953) [C. A. 48, 12071g (1954)].
11. C. I. Cavallito, A. P. Gray, T. B. O'Dell, Arch. Intern. Pharmacodyn. 101, 38 (1955).
12. А. Л. Мнджоян, М. А. Калдрикян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 55 (1960).
13. A. W. Avison, J. Applied, Chem. 1,469 (1951); D. Edwards, J. B. Stenlake, J. Pharm. and Pharmacol. 7, 852 (1955) [C. A. 50, 10094e (1956)].
14. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиан, ДАН АрмССР 19, 93 (1954).

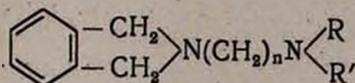
А. Л. Мнджоян, Н. М. Диванян, М. М. Амирханян и В. А. Тимошенко

Исследования в области изоиндолина

Сообщение I

Несмотря на многочисленные исследования, проведенные по синтезу и изучению гипотензивных веществ, проблема изыскания новых гипотензивных соединений продолжает оставаться актуальной. Поиски новых соединений производятся в настоящее время и в ряду соединений изоиндолинового ряда.

То обстоятельство, что в молекуле лизергиновой кислоты, некоторые производные которой являются фармакологически высокоактивными соединениями, содержится бициклическое ядро изоиндолина, побудило Райса и сотрудников [1] синтезировать и исследовать фармакологические свойства большого ряда N-диалкиламиноалкилизиндолинов общей формулы:



В ряду этих соединений авторы обнаружили несколько оснований, диметосоли которых оказались мощными гипотензивными соединениями малой токсичности.

Несмотря на проводящиеся в настоящее время интенсивные исследования фармакологических свойств бисчетвертичных соединений изоиндолинового ряда, до сих пор отсутствуют сведения о влиянии величины и строения алкильных радикалов на фармакологические свойства бисчетвертичных солей оснований типа (I).

Проведенные ранее исследования в ряду четвертичных солей аминоэфиров л-алкоксибензойных кислот [2] показали, что если алкильные группы у азота замкнуты в гетероциклические кольца пиперидина, пирролидина и морфолина, то наряду с никотинолитическими свойствами, характерными для соединений с разомкнутыми циклами, вещества проявляют и значительное избирательное влияние на вагус.

С этой точки зрения, представлялось интересным сопоставление фармакологических свойств соединений ряда изоиндолина, содержащих в боковой цепи гетероциклические остатки, с их разомкнутыми аналогами.

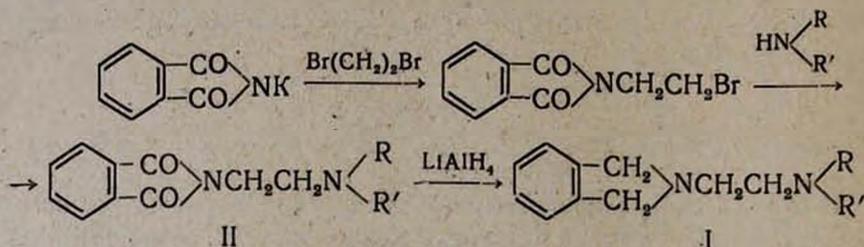
В настоящем сообщении описывается небольшой ряд N-(2-диалкиламиноэтил)-изоиндолинов (I).

По ходу исследований нам пришлось воспроизвести некоторые описанные ранее основания этого ряда для сравнительного изучения их фармакологических свойств. Получены диамины несимметричного

строения с различными алкильными группами при азоте боковой цепи. Одно из этих соединений—N-(2-метил-β-метоксиэтиламиноэтил)-изоиндолин (I, R=CH₃, R'=CH₂CH₂OCH₃) является аналогом N-(2-морфолинилэтил)-изоиндолина с разомкнутым морфолиновым кольцом, N-(2-метилбутиламиноэтил)-изоиндолин (I, R=CH₃, R'=C₄H₉) и N-(2-этилпропиламиноэтил)-изоиндолин (I, R=C₂H₅, R'=C₃H₇) являются аналогами N-(2-пиперидиноэтил)-изоиндолина с пиперидиновым кольцом, разомкнутым по связи между углеродными атомами 2—3 и 3—4, соответственно.

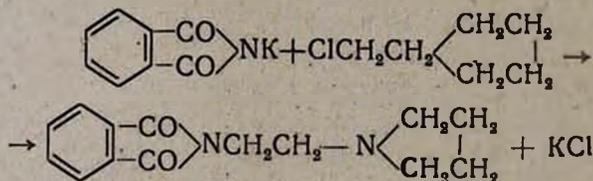
Аналогами N-(2-пирролидиноэтил)-изоиндолина с разомкнутым пирролидиновым кольцом являются N-(2-метилпропиламиноэтил)-изоиндолин (I, R=CH₃, R'=C₃H₇) и N-(2-диэтиламиноэтил)-изоиндолин (I, R=R'=C₂H₅). Синтезирован также N-(2-этилбутиламинсэтил)-изоиндолин (I, R=C₂H₅, R'=C₄H₉).

Исходные основания—N-диалкиламиноэтилфталимиды (II)—были получены конденсацией фталимидкалия с дибромэтаном с последующим аминированием β-бромэтилфталимида [3,7]:



Основания (II) образовались с удовлетворительными выходами; но при получении аналитически чистых веществ были встречены трудности вследствие того, что наряду с основными продуктами получались значительные количества неидентифицированных побочных масляобразных веществ.

Основание (II) с остатком пирролидина, в отличие от других, было получено конденсацией N-(пирролидил-1)-этилхлорида [4] с калий-фталимидом:



Большинство оснований (II), очищавшихся путем двукратной перегонки в вакууме, представляет собой высококипящие, нерастворимые в воде желтоватые масла, за исключением N-(2-пирролидил-1-этил)-фталимида, представляющего собой кристаллическое вещество.

Замещенные фталимиды (II) восстанавливались в диамины (I) с помощью алюмогидрида лития с выходами 57—73%.

Для биологических испытаний получены дихлоргидраты, дийодметилаты и дийодэтиллаты*.

Результаты фармакологического исследования дихлоргидратов и четвертичных солей диаминов (1) будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Исходный N-(β-бромэтилфталимид) был синтезирован по методу Габриеля—взаимодействием фталимида калия с дибромэтаном [3, 7], вторичные амины синтезировались восстановлением алкиламидов соответствующих кислот алюмогидридом лития [5].

Диалкиламиноэтилфталимиды синтезировались по общей прописи, предложенной Донаго и сотрудниками [6].

В круглодонную 250 мл колбу помещают 25,4 г (0,1 моля) β-бромэтилфталимида, 0,2 моля диалкиламина и 100 мл абсолютного бензола. Смесь нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 12—15 часов. После охлаждения обрабатывают 10%-ным раствором едкого натра, отделяют бензольный слой, водный 3 раза экстрагируют бензолом, порциями по 50 мл каждая, соединяют с основным продуктом, перегоняют в вакууме. Физические и химические свойства приведены в таблице 1.

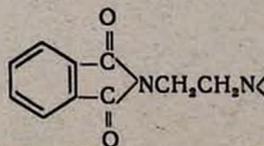
N-(2-Пирролидил-1-этил)-фталимид. Смесь 46,25 г (0,25 моля) калийфталимида и 26,7 г (0,2 моля) 2-(пирролидил-1)-этилхлорида кипятят с воздушным холодильником в течение 3 часов на масляной бане при 110—120°. К охлажденной смеси приливают 100 мл воды, осадок отфильтровывают и промывают на фильтре водой. Высушенное на воздухе вещество перегоняют в вакууме.

N-(2-Диалкиламиноэтил)-изоиндолины. В 0,5-литровую трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, мешалкой и холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 3,8 г (0,1 моля) алюмогидрида лития в 200 мл абсолютного эфира, затем, пустив в ход мешалку, по каплям прибавляют 0,05 моля N-(2-диалкиламиноэтил)-фталимида, растворенного в 100 мл эфира, и нагревают на водяной бане в течение 12 часов. После охлаждения к смеси по каплям медленно прибавляют 15 мл воды, затем 50 мл 10%-ного раствора сульфата натрия и продолжают перемешивать в течение 2 часов. Отделяют эфирный слой, остаток промывают 5 раз эфиром, порциями по 50 мл каждая, соединяют с основным продуктом и высушивают над серно-кислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Некоторые физические и химические данные, характеризующие синтезированные диамины, приведены в таблице 2.

Дихлоргидраты N-(2-диалкиламиноэтил)-изоиндолинов. К эфирному раствору диамина при перемешивании прибавляют эфирный

* Элементарные анализы синтезированных соединений выполнены в аналитической лаборатории нашего института С. Н. Тонакян, Р. Мегроян и Л. С. Аракеян. Известия XV, 1—7



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	М
							вычислено
пиперидин*		71,8	т. пл. 89—90	—	—	—	—
морфолин		52,9	т. пл. 133—134	—	—	—	—
СН ₂ *	СН ₂ *	60	т. пл. 103—105	—	—	—	—
пирролидин		60	т. пл. 118—120	—	—	—	—
СН ₂	С ₂ Н ₅	53,7	169	2	1,0843	1,5292	68,82
СН ₂	С ₄ Н ₉	80,1	173—5	2	1,0820	1,5300	73,44
С ₂ Н ₅	С ₂ Н ₅	93,1	176—78	2	1,1430	1,5375	73,44
С ₂ Н ₅	С ₄ Н ₉	63,13	189—190	2	1,0580	1,5255	78,06
С ₂ Н ₅ *	С ₂ Н ₅ *	70,0	140—2	—	—	—	—
СН ₂	СН ₂ ОС ₂ Н ₅	72,5	178—180	2	1,0843	1,5292	70,47

* Ранее описан в литературе [6, 7].

Таблица 1

R
R'

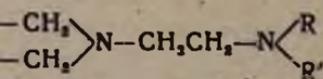
RD	А н а л и з в %						Т. пла. хлор-гидратов в °С
	С		Н		N		
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
—	69,77	69,83	6,97	6,59	10,85	10,73	241—43
—	64,61	64,93	6,15	6,46	10,76	10,52	—
—	66,05	65,94	6,42	6,52	12,84	12,74	—
—	68,85	68,73	6,55	6,75	11,47	11,54	185—186
70,07	68,29	68,50	7,32	7,43	11,38	11,49	199
74,30	69,23	69,53	7,69	8,0	10,77	9,88	122—123
71,22	69,23	68,82	7,69	7,88	10,77	10,34	195
78,51	70,07	70,15	8,04	7,94	10,22	10,25	109--110
—	68,29	68,43	7,32	7,49	11,38	11,52	235
74,63	64,12	64,43	6,87	6,83	10,68	10,86	140



R	R'	Выход %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	МР
							вычислено
пиперидин		63,4	146	4	1,0102	1,5370	71,35
морфолин		57,8	55°, т. пл.	—	кристаллический		—
пирролидин		60,1	149—50	2	1,0254	1,5430	66,73
CH ₃	C ₂ H ₅	61,5	163	3	0,9687	1,5150	68,93
CH ₃	C ₄ H ₉	80,2	132—33	2	0,9554	1,5110	73,55
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	56,3	135—8	2	0,9594	1,3259	73,55
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	70,8	155	3	1,0078	1,4392	78,16
CH ₃	CH ₃ OC ₂ H ₅	66,2	145	2	1,0084	1,4487	70,57
C ₂ H ₅ *	C ₂ H ₅ *	83	135	3	0,9578	1,5150	68,93

* Ранее описан в литературе [1].

Таблица 2



D	А н а л и з в %						Т. пл. в °С		
	С		Н		N		хлор-гидратов	подмы-гилатов	Йодсти-латов
	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено			
71,20	78,26	78,11	9,56	9,62	12,17	11,92	278 с разл.	170	116
—	72,41	72,53	8,62	8,45	12,07	11,85	264 с разл.	166—67	—
66,46	77,78	77,85	9,26	9,18	12,96	12,83	270 с разл.	220 с разл.	203 с разл.
68,19	77,06	77,50	10,09	10,08	12,84	13,10	244 с разл.	—	—
72,85	77,58	77,51	10,34	10,34	12,07	12,14	248 с разл.	195—6	—
72,45	77,58	77,52	10,34	10,33	12,07	12,00	225	—	—
75,17	78,05	78,20	10,57	10,63	11,38	11,45	—	—	—
67,087	71,79	71,63	9,40	9,54	11,96	11,95	215	—	—
68,65	77,06	77,49	10,09	9,80	12,84	12,97	234—235	192—193	—

раствор хлористого водорода до слабокислой реакции на лакмус. Кристаллические хлоргидраты отфильтровывают и промывают абсолютным эфиром.

Дийодалкилаты N-(2-диалкиламиноэтил)-изоиндолинов. К эфирному раствору диамина прибавляют водистый алкил (метил и этил водистый) и нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 2—3 часов. Соль выделяется в виде масла, которое в некоторых случаях закристаллизовалось.

В ы в о д

С целью выяснения влияния природы алкильных радикалов, связанных с атомом азота в боковой цепи, на гипотензивные свойства N-(2-диалкиламиноэтил)-изоиндолинов синтезирован ряд диаминов этого класса, в большинстве описываемых впервые.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 12 VIII 1961

Պ. Լ. Մճռոյան, Ն. Մ. Դիվայան, Մ. Մ. Ամիրխանյան և Վ. Ա. Տիմոսենկո

ԻՋՈՒՆԴՈՒԼԻՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

Հաղորդում I

Ա մ փ ո փ ու ռ

Իզոինդոլինի N-դիալկիլամինալկիլալին ածանցյալների շարքում հայտնարերվել են հիմքեր, որոնց չորրորդալին աղերն ունեն հիպոթենզիվ հատկություններ:

Ազոտի հետ կապված ռադիկալների կառուցվածքից այդ շարքի միացությունների ֆարմակոլոգիական հատկությունների կախումը պարզելու նպատակով սինթեզել ենք ներկա հոդվածում նկարագրվող մի շարք N-դիալկիլամինալկիլիզոինդոլինների:

Այդ հիմքերը ստացել ենք դիրրոմէթանի վրա ֆեթալիմիդի կալիումական ածանցյալի ազդամամբ, գոյացած N-(β-բրոմէթիլ)-ֆեթալիմիդը ռեակցիայի մեջ մտցնելով երկրորդալին ամինների հետ և ապա լիթիումի ալյումահիդրիդով վերականգնելով N-(β-դիալկիլամինալկիլ)-ֆեթալիմիդները:

Ստացված N-(β-դիալկիլամինալկիլ)-իզոինդոլիններից պատրաստել ենք դիլորհիդրատներ, դիլոգմեթիլատներ և դիլոգէթիլատներ և հանձնել ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. M. Rice, Ch. H. Grogan, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. 75, 4911 (1953).
2. Ганглерон и опыт его клинического применения. АН АрмССР, Ереван, 1959, 45.
3. Синтезы орг. препаратов 1, 1949, 143.
4. D. G. Doherty, R. Shapira, W. T. Burnett, J. Am. Chem. Soc. 79, 5669 (1957).
5. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, В. Е. Бадалян, Э. А. Маркарян, Г. А. Хоренян, ДАН АрмССР 27, 161 (1958); A. Uffer, E. Schlitter, Helv. Chem. Acta 31, 1397 (1958).
6. H. B. Donahoe, R. J. Seiwald, M. M. Ch. Neumann, K. K. Ktinura, J. Org. Chem. 22, 68 (1957).
7. M. B. Moore, Rapala, J. Am. Chem. Soc. 68, 1657 (1946); Gabriel, Ber. 20, 2224 (1887); 21, 566 (1888); 22, 2223 (1889).

Л. В. Гюльбудагян и Э. О. Чухаджян

Новые производные 5-пиразолона

После открытия антипирина пиразол и его производные, в частности 4-замещенные 1-фенил-3-метил-5-пиразолона, подвергались широкому исследованию.

Повышенный интерес к этим соединениям объясняется тем, что среди анальгезирующих, жаропонижающих и противовоспалительных средств указанные соединения завоевали себе прочное место в качестве лучших общедоступных средств (антипирин, пирамидон, анальгин и др.).

Из числа 4-алкилзамещенных антипиринов особый интерес представлял 4-изопропилантипирин, который в некоторых странах нашел практическое применение.

В связи с этим некоторый интерес представлял также и синтез 4-(*n*-алкоксибензил)-замещенных антипиринов.

Нами синтезированы 1-фенил-2,3-диметил-4-(*n*-алкоксибензил)-5-пиразолон метилированием соответствующих 1-фенил-3-метил-4-(*n*-алкоксибензил)-5-пиразолонов диметилсульфатом в среде ксилола [1]. Полученные четвертичные соли обработкой 40%-ной щелочью превращены в свободные основания—1-фенил-2,3-диметил-4-(*n*-алкоксибензил)-5-пиразолон:

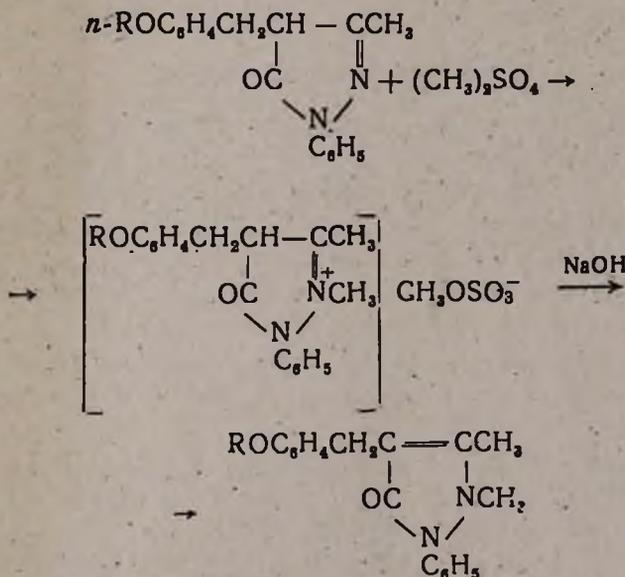
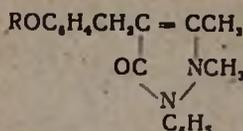


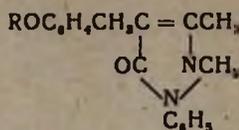
Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %					
			С		Н		N	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	65	163—163,5	73,56	73,49	6,21	6,12	9,58	9,52
C ₆ H ₅	56,8	155—156	73,91	74,02	6,60	6,49	9,14	9,09
C ₆ H ₇	71,4	139—139,5	74,45	74,53	6,94	6,83	8,82	8,69
C ₆ H ₉	74,4	142—143	74,73	74,82	7,27	7,13	8,46	8,33

кой, взято 0,002 моля 1-фенил-3-метил-4-(*n*-алкоксибензил)-5-пиразолона и 10 мл ксилола. Реакционная смесь нагрета на масляной бане. По достижении 150° (термометр в бане) из капельной воронки по каплям, при энергичном перемешивании в сохранении указанной температуры, прибавлено 0,03 моля свежеперегнанного диметилсульфата. Нагревание смеси и ее перемешивание продолжено еще 4—5 часов. Образовавшиеся после охлаждения два слоя отделены: верхний—ксилольный, нижний—густой, вязкий, представляющий собой сульфометилат *N*-метилпиразолона; нижний профильтрован на специальном фильтре. К нижнему слою прибавлено 10 мл воды и после нагревания до 50° 10 мл 40%-ного раствора едкого натра. Реакционная смесь при энергичном перемешивании нагревалась при 50° полчаса, затем после прибавления 40 мл бензола еще 1 час при той же температуре. Теплый раствор перенесен в делительную воронку. Верхний слой отделен, а нижний в перфораторе экстрагирован бензолом, экстракт высушен поташом. После отгонки растворителя в вакууме водоструйного насоса остаток слит в кристаллизатор. Закристаллизовавшееся при охлаждении вещество отфильтровано и на фильтре промыто бензолом. Сырой продукт перекристаллизован из 20%-ного спирта. При перекристаллизации из воды удается получить более чистый продукт. С этой целью одну весовую часть сырого продукта растворяют в шестикратном количестве воды и добавляют 1—2% животного угля от веса вещества, при перемешивании нагревают один час при 70—80°. После охлаждения до 30° фильтруют, фильтрат упаривают до начала образования кристаллов. Выпавшую при помешивании и охлаждении густую массу кристаллов отсасывают, отжимают, промывают водой и высушивают при 40—50° (лучше в вакуум-сушилке).

Полученные данные о синтезированных *N*-метилпиразолонах сведены в таблицу 2.



R	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %					
			С		Н		N	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	42	109,5	73,96	74,02	6,37	6,49	9,26	9,09
C ₆ H ₅	56,1	101,5	74,42	74,53	6,96	6,83	8,63	8,66
C ₆ H ₇	48,2	81	74,67	74,82	7,28	2,13	8,31	8,31
C ₆ H ₉	42,1	91,5	75,29	75,43	7,56	2,43	7,86	7,97

В ы в о д ы

1. Этиловые эфиры α -(*n*-алкоксибензил)-ацетоуксусных кислот, вступая в реакцию с фенилгидразином, образуют фенилгидразоны соответствующих эфиров α -(*n*-алкоксибензил)-ацетоуксусных кислот, которые при нагревании в бензоле превращаются в соответствующие 1-фенил-3-метил-4-(*n*-алкоксибензил)-5-пиразолонны.

2. 1-Фенил-3-метил-5-(*n*-алкоксибензил)-5-пиразолонны в среде ксилола при 150°, вступая в реакцию с диметилсульфатом, образуют сульфометилаты 1-фенил 2,3-диметил-4-(*n*-алкоксибензил)-5-пиразолонны, которые под действием 40%-ной щелочи превращаются в свободные основания, т. е. 1-фенил-2,3-диметил-4-(*n*-алкоксибензил)-5-пиразолонны.

Ереванский государственный университет

Кафедра органической химии

Поступило 28 IX 1961

1. 4. Գյուլբուդայան և է. Օ. Չուխադյան

5-ՊԻՐԱԶՈՆՈՆԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Անտիպիրինի հայտնագործումից հետո պիրազոլի շարքի միացությունները լայն ուսումնասիրության ենթարկվեցին: Հատկապես խորը ուսումնասիրվեցին 4-տեղակալված 1-ֆենիլ-3-մեթիլ-5-պիրազոլները: Վերջիններս շարքում առանձին հետաքրքրություն ներկայացրեց 4-իզոպրոպիլանտիպիրինը: Այս շարքի դեղանյութերը աչքի են ընկնում իրենց մատչելիությամբ և բարձր որակով: Այս նկատառումներով մեզ հետաքրքրեց անտիպիրինի նոր ածանցյալները սինթեզը:

Մենք սինթեզել ենք 1-ֆենիլ-2,3-դիմեթիլ-4-(պ-ալիլօքսիբենզիլ)-5-պիրազոլներ, համապատասխան 1-ֆենիլ-3-մեթիլ-4-(պ-ալիլօքսիբենզիլ)-5-պիր-

րազոլոնները դիմեթիլսուլֆատի միջոցով քսիլոլի միջավայրում 150°-ում մեթիլելու միջոցով: Սկզբում ստացվում են 1-ֆենիլ-2,3-դիմեթիլ-4-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-5-պիրազոլոնների մեթիլսուլֆատային աղերը, որոնք 40% -անոց ալկալիով մշակելիս փոխարկվում են համապատասխան ազատ հիմքերի:

1-Ֆենիլ-3-մեթիլ-4-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-5-պիրազոլոններն ստացվել են համապատասխան α-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-ացետաքացախաթթուների էթիլէսթերների ֆենիլհիդրազոնները բենզոլում եռացնելու միջոցով:

α-(պ-Ալկոքսիբենզիլ)-ացետաքացախաթթուների էսթերները ֆենիլհիդրազինի հետ կոնդենսվել են սպիրտի, բենզոլի և տոլուոլի միջավայրում: Ստացված ֆենիլհիդրազոնները ցիկլիզացիայի ենթարկվելիս առաջին դեպքում ստացվում են նաև որոշ քանակությամբ 1-ֆենիլ-3-մեթիլ-4-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-5-էթոքսիպիրազոններ:

Սինթեզված 4-պ-ալկոքսիբենզիլած անտիպիրինները սպիտակ բյուրեղական նյութեր են. երկաթի եռքլորիդի լուծույթի հետ տալիս են կարմիր գունավորում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Клебанский, А. Л. Лемке, ЖПХ 8, 269 (1935).
2. Л. В. Гюльбудагян, Р. В. Карапетян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 145 (1959)
3. Л. В. Гюльбудагян, Ш. А. Шагбатаян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 207 (1959).

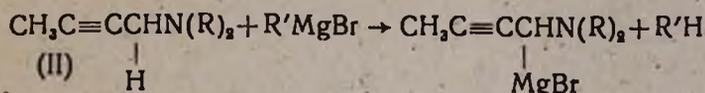
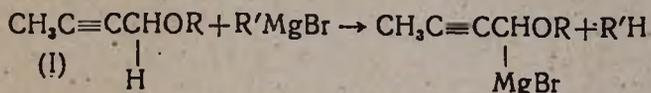
ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

О реакциях активных метиленовых групп соединений
 ацетиленового ряда

Г. М. Мкряц, Ш. Л. Миджоян, Н. А. Папазян и С. А. Мелконян

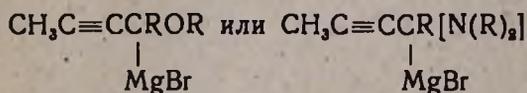
При изучении химических свойств эфиров и третичных аминов с бутин-2-ильным радикалом была выявлена сравнительная реакционная способность метиленовых групп в этих соединениях.

Так, например, эфиры бутин-2-ола-1 и диалкилбутин-2-иламины при нагревании в растворе диизоамилового эфира легко реагируют с алкилмагнийбромидами, аналогично ацетилену и однозамещенным ацетиленам (реакция Иоцича [1]), а также флюорену [2], индену, [2], циклопентадиену [3] и др. с выделением соответствующего насыщенного углеводорода и образованием нового магнийорганического соединения:



R=алкил или арил; R'=алкил

После проведения реакции алкилирования соединений (I) и (II) через соответствующие магнийорганические соединения аналогичным образом—действием алкилмагнийбромиды—удаётся заместить и второй водород метиленовой группы с образованием соответствующего магнийорганического соединения:



Сравнительная активность атомов водорода метиленовых групп в указанных соединениях объясняется их нахождением между двумя электроотрицательными группами—этинильной и алкокси-(или амино-)-группами.

Нами готовятся к опубликованию отдельные сообщения о проведенных этим путем синтезах разнообразных соединений, осуществление которых известными до настоящего времени методами представляет большие затруднения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Ж. И. Иоцич*, ЖРХО 34, 100, 242 (1902); 35, 431, 1269 (1903); 38, 252, 656 (1906); Bull. Soc. Chim. [3], 30, 210 (1903); [3], 32, 552 (1904); [3], 34, 181 (1905); [4], 4, 981, 1203 (1908).
2. *V. Grignard, Ch. Courtot*, С. г. 152, 272, 1493 [С. 1911, I, 885; II, 148].
3. *Ch. Gourtot*, С. г. 158, 1763 [С. 1914, II]; Ann. Chim. [9], 4, 58 (1915) [С. 1916, I, 56].