

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԼՄՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԻՅԱ

Վ. Գ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Հ. Ալյուշյան,
Գ. Տ. Քաղկատյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ.
Զալիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Լ. Ս. Տեր-Մինասյան (գլխ.
գործադիր), Տ. Վ. Գրմաշյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Ал-
чуджян, А. А. Ароян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян,
М. Г. Манвелян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (ответ.
редактор), Л. Е. Тер-Минасян (ученый секретарь),
О. А. Чалтыкян

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

Տպւո ւո քրոտքոտ 12/Х 1962 ց. Սոտքսնո ո քոտո 12/ХII 1962 ց. ВФ 00662
Заказ 445, изд. 2190, тираж 600, объем 5,62 п. л.

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

М. Г. Манвелян и А. Г. Еганян

ОБМЕН

Катодная поляризация галлия из галлатных растворов при температурах, выше температуры плавления галлия

Сообщение III

Известные в литературе работы по изучению катодной поляризации относятся в основном к осаждению галлия при температурах до температуры его плавления [1, 2]. Имеются работы по электроосаждению галлия с выходом по току до 96%, полученным при относительно высоких температурах (50—70°C) [3—6].

Целью настоящего исследования является изучение катодной поляризации при осаждении галлия из галлатных растворов 0,01 м. Ga и 2,6 н. по NaOH при 30, 40, 50, 60° на твердых электродах (Pt, W и Fe-Армко). Измерения катодной поляризации при осаждении галлия проводились нами прямым компенсационным методом в паре с насыщенным каломельным электродом на установке, описанной ранее [2]. Температура в 30—60° в данном случае поддерживалась с помощью воздушного термостата с автоматически регулируемой температурой. Гебер электролитической ячейки вплотную подходит снизу к катоду, в качестве которого применялись платиновые и железные пластины площадью в 1 см², изолированные сверху стеклом, и вольфрамовый круглый стержень площадью в 1 см² и диаметром в 3 мм. В качестве анода применялась платиновая пластинка площадью в 2,88 см². Катоды перед снятием поляризационных кривых покрывались тонким слоем металлического галлия [2].

На рисунках 1 и 2 приведены поляризационные кривые зависимости потенциала от логарифма плотности тока для раствора 0,01 м. Ga и 2,6 н. по NaOH при 30—60° на катоде из платины и железа Армко. Кривые для катода из вольфрама аналогичны. Поляризационные кривые состоят в основном из трех прямолинейных участков и зависят от температуры, с повышением которой потенциал уменьшается.

Мы предпочли использовать значение для потенциала катода, а не для перенапряжения, так как величина равновесного потенциала галлия не может быть определена с достаточной точностью. Наличие перегиба на кривых указывает на протекание различных возможных процессов: $Ga^{+++} + 3e \rightarrow Ga$ или $H^+ + e \rightarrow H$ или одновременно обоих вместе. Первый участок кривых начинается с $i = 1 \cdot 10^{-3}$ А/см², второй с $i \cong (10 - 12) \cdot 10^{-2}$ А/см², а третий с $i = (32 - 64) \cdot 10^{-2}$ А/см². Значе-

ние угловых коэффициентов изменяется для первого участка от 0,03 до 0,08, для второго от 0,13 до 0,55, для третьего от 0,07 до 0,34, что приводит к величине коэффициента переноса электродного процесса α для первого участка кривых 0,76–2,02, для второго 0,22–0,57, для третьего 0,2–1,01 в зависимости от материала катода. Для определения типа катодной поляризации процесса при температуре, выше тем-

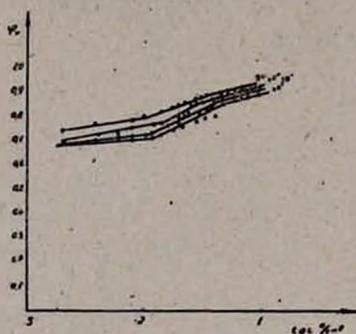


Рис. 1 Зависимость потенциала от логарифма плотности тока для раствора 0,01 м. Ga и 2,6 н. NaOH при 30–60°. Катод—платина, анод—платина.

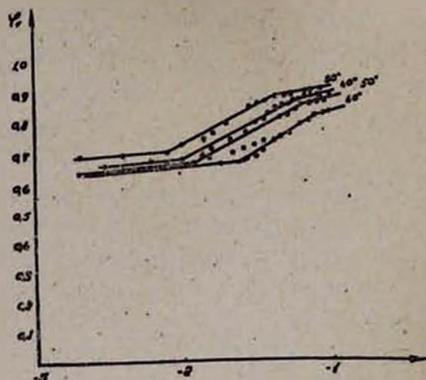


Рис. 2 Зависимость потенциала от логарифма плотности тока для раствора 0,01 м. Ga и 2,6 н. NaOH при 30–60°. Катод—железо Армко, анод—платина.

пературы плавления галлия, т. е. природы медленной стадии, определяющей скорость электродных процессов, мы пользовались методом температурного влияния на скорость электрохимических реакций,

как это описано [2]. Из зависимости $\lg I - \frac{1}{T}$ при постоянном потен-

циале наблюдается на катоде из платины (рис. 3) явление плавного перехода фазовой, химической и концентрационной поляризации. Аналогичное явление, впервые освещенное Васениным [7], наблюдается и на катоде из вольфрама. Как видно из рисунков, при потенциале 0,77 в. эта зависимость выражается кривой с максимумом. При более высоких потенциалах кривая с максимумом постепенно выравнивается и при потенциале 0,81 и до 0,90 в. в исследуемом интервале температур удовлетворительно укладывается в прямую. Эффективная энергия активации процесса при повышении потенциала от 0,81 до 0,90 в. на платине изменяется от 12236 до 6986 кал., а на вольфраме при повышении потенциала от 0,68 до 0,94 в. изменяется от 6900 до 5750 кал. Физическая картина постепенного перехода фазовой поляризации в концентрационную представляется следующим образом: электродные процессы слагаются из ряда последовательных стадий—подвода ионов к электроду, разряда ионов и вхождения образовавшихся атомов в кристаллическую решетку металла. Каждая из этих стадий протекает с определенной конечной скоростью. В электродных процессах на скорость электрохимической реакции огромное влияние оказывает ка-

тодный потенциал. Непосредственное влияние на процесс электрокристаллизации потенциал электрода иметь не должен, поскольку в процессе кристаллизации участвуют атомы, а не ионы. Если энергия активации разряда ионов невелика, то при небольших потенциалах, при которых изменение концентрации реагирующих ионов в приэлектродном слое по сравнению с концентрацией в объеме раствора невелико

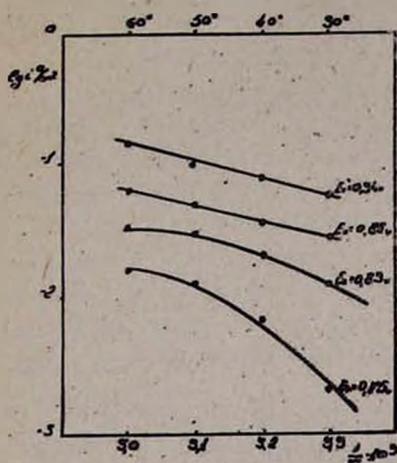


Рис. 3. Зависимость величины логарифма плотности тока от обратной температуры для раствора 0,01 м. Ga и 2,6 н. NaOH при 30—60°. Катод—вольфрам, анод—платина.

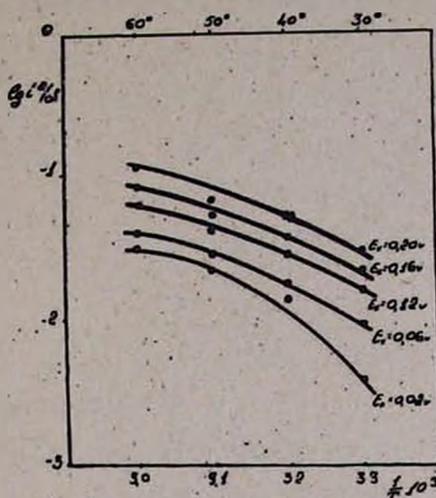


Рис. 4. Зависимость логарифма плотности тока от обратной температуры для раствора 0,01 м. Ga и 2,6 н. NaOH при 30—60°. Катод—железо Арько, анод—платина.

и, следовательно, подвод ионов к поверхности электрода и разряд происходят с достаточной скоростью, процесс вхождения атомов в кристаллический зародыш может быть самым медленным процессом. В подобных условиях скорость образования кристаллических зародышей будет определять скорость всего электродного процесса.

При увеличении катодного потенциала эффективная энергия активации процесса снижается, но при возрастании потенциала поляризации сильно возрастают сила тока и скорость электролиза. В результате в приэлектродном слое снижается концентрация реагирующих ионов. Пополнение ионов в слое осуществляется диффузией последних из объема раствора. Скорость поступления ионов с увеличением потенциала постепенно становится самым медленным процессом, поскольку разряд ионов происходит с большой скоростью. Поэтому роль концентрационной поляризации в общей величине поляризации начинает резко возрастать, и фазовая поляризация, лимитирующая скорость электродного процесса, с увеличением потенциала переходит в концентрационную. При потенциалах 0,81—0,94 в. происходит переход фазовой поляризации в химическую. При этих же условиях на катоде из железа Арько наблюдается фазовая поляризация (рис. 4).

В ы в о д ы

1. Исследована катодная поляризация при осаждении галлия из галлатных растворов 0,01 м. по Ga и 2,6 н. по NaOH при температурах, выше температуры плавления галлия (30—60°); при этом получены значения коэффициента переноса электродных процессов α , которые лежат в пределах 0,75—2,02 для первого участка кривых, 0,22—0,57 для второго участка и 0,2—1,01 для третьего в зависимости от материала катода. Установлено, что с повышением температуры поляризация уменьшается.

2. В координатах $\lg I - \frac{1}{T}$ при постоянном потенциале наблюдается явление плавного перехода фазовой, химической и концентрационной поляризации на платине и вольфраме и фазовой поляризации на катоде из железа Армко.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 15 VIII 1962

Մ. Գ. Մանվելյան և Ա. Գ. Եգանյան

ԳԱԼԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒԹՅՆԵՐԻՑ ԳԱԼԻՈՒՄԻ ԿԱՏՈԴԱՅԻՆ
ԲԵՎԵՌԱՑՈՒՄԸ ԳԱԼԻՈՒՄԻ ՀԱԼՄԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻՑ ԲԱՐՁՐ
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՈՒՄ

Հաղորդում III

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է կատոդային բևեռացումը 0,01 մ. Ga և 2,6 ն. NaOH գալատային լուծույթներից գալիումի նստեցման ժամանակ գալիումի հալման ջերմաստիճանից բարձր ջերմաստիճաններում (30—60°): Ստացված են էլեկտրոդային պոլոցեանների փոխադրման գործակցի α արժեքները, որոնք գտնվում են 0,75—2,02 սահմաններում կոթերի առաջին, 0,22—0,57 երկրորդ և 0,2—1,01 երրորդ մասերի համար: Հաստատված է, որ ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց բևեռացումը իջնում է: $\lg I - \frac{1}{T}$ կոորդինատներում հաստատուն պոտենցիալի դիպքում դիտվում է ֆազային, քիմիական և կոնցենտրացիոն բևեռացման սահուն անցում պլատինի և վոլֆրամի, ինչպես նաև ֆազային բևեռացում Армко երկաթի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. К. Делимарский, О. В. Городисский, Изв. АН УССР 5, 462 (1955).
2. М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 91 (1960).
3. La Breteque, These llniversitte d'Aix Marseille Lausanne, Impr. Vandoise 1955, 151.
4. E. Gasttinger, Berg, Huttenman, Monatsh. 99, 13 (1954).
5. М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 81 (1960).
6. Н. И. Еремин, Е. М. Гуськов, ЖПХ 33, 157 (1960).
7. Р. В. Весенин, С. В. Горбачев, ЖФХ 20, 135, 1795, 1922, 1928, 2156 (1954).

В. М. Тараян и Ж. М. Арстамян

К колориметрическому определению селена и теллура в сульфидных рудах

Сообщение II

Ранее одним из авторов была разработана методика ускоренного определения селена и теллура в сульфидных рудах, согласно которой селенистая кислота восстанавливается гидразином в присутствии катализатора монохлорида иода [1]. Ниже излагается еще один вариант ускоренного колориметрического определения селена и теллура.

В преобладающем большинстве случаев содержание теллура в минеральном сырье значительно меньше, чем селена, вследствие чего точность определения теллура обеспечить труднее. В последние годы для фотометрического определения теллура используется реакция образования окрашенного иодидного комплекса теллура $[\text{TeI}_6]^{2-}$, который образуется при сливании растворов соли четырехвалентного теллура, иодида калия и соляной кислоты [2, 3]. Раствор иодидного комплекса теллура имеет два максимума светопоглощения: 285 и 335 мкм. Комплекс устойчив в 0,2—0,4 н. соляной кислоте, в растворе 0,25—0,4 н. по иодистому калию. Определению теллура мешают железо, медь, селен, висмут, серебро, ртуть и свинец. При недостаточной кислотности комплекс может гидролизироваться, в результате чего окраска исчезает. Устойчивость комплекса в значительной степени зависит и от концентрации иодистого калия в растворе. Подчиняемость закону Бугера-Ламберта-Бера наблюдается в интервале концентрации $1,6-1,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Метод достаточно прост, отличается чувствительностью, быстротой и был применен для определения теллура в сталях [4] и в сплавах теллур—свинец [5].

Присутствующая в анализируемом растворе селенистая кислота восстанавливается иодистым калием до элементарного селена с выделением свободного иода; поэтому перед колориметрическим определением теллура как селен, так и иод удаляются экстракционной смесью амиловый алкоголь—уксусноэтиловый эфир (3:1).

Вопрос одновременного определения селена и теллура авторами метода [2] не рассматривается. Поскольку селен почти всегда сопровождает теллур и его определение становится необходимостью, разработка методики совместного определения селена и теллура иодидом калия представляет несомненный интерес. С этой целью было проверено, насколько воспроизводим иодидный метод колориметрического определения теллура и насколько количественно проходит процесс

восстановления селенистой кислоты иодидом калия в условиях, благоприятствующих определению теллура. При этом оказалось, что соблюдение указанных авторами условий позволяет обеспечить достаточно хорошую воспроизводимость этого метода определения теллура. Вместе с тем определение селена после экстракции вышеуказанной смесью почти всегда приводило к заниженным результатам. Поэтому для разработки методики совместного определения селена и теллура иодидным методом необходимо было исследовать скорость реакции восстановления селенистой кислоты иодидом калия. Рекомендуемые в литературе [6] условия восстановления селена иодистым калием обеспечивают количественное выделение его при высоких концентрациях кислоты и иодида. Последнее является препятствием в процессе разделения селена и теллура, так как в этих условиях образуется (одновременно с восстановлением селена до элементарного состояния) и иодидный комплекс теллура. При последующем экстрагировании селена указанный комплекс теллура переходит в органический слой. В отличие от иодидного комплекса теллура, теллуристая кислота вышеуказанной смесью органических растворителей не экстрагируется. Поэтому необходимо было установить, при какой кислотности и концентрации иодида наблюдается порог комплексообразования для теллура. Это одновременно укажет на ту область концентрации кислоты и иодида, при которой следовало изучить скорость реакции восстановления селенистой кислоты. Если в этих условиях за сравнительно короткий промежуток времени будет наблюдаться количественное восстановление селена, то последний можно будет определить обычным путем, отделив его фильтрованием, а в фильтрате, создав необходимые для образования иодидного комплекса теллура условия, провести фотометрическое определение последнего.

Экспериментальная часть

Опыты проводились с количествами теллура, обычно определяемыми колориметрическим методом, а светопоглощение исследуемых растворов измерялось на фотометре типа ФЭК-Н-54 при длине волны 360 мкм. Были исследованы две серии растворов, отличающиеся друг от друга кислотностью: 0,5 н. и 1,0 н. по HCl. Результаты, приведенные в таблице 1, говорят о том, что при концентрации иодида ниже 0,02 н. оптическая плотность как для 0,5 н., так и для 1,0 н. растворов равна нулю. Следовательно, при указанной кислотности и концентрации иодида количества теллура от 0,05 до 6 мкг/мл практически окрашенного комплекса не образуют. На основании полученных данных построены кривые 1 и 2 рисунка 1.

В обоих случаях на область образования иодидного комплекса теллура указывают концентрации иодида и теллура, соответствующие точкам, лежащим выше кривой 1 и 2. Все точки, лежащие ниже указанных кривых, соответствуют растворам теллуристой кислоты, где процесс комплексообразования не имел места, вследствие чего ис-

Таблица 1

Оптическая плотность растворов теллуристой кислоты в зависимости от концентрации иодида

Те мкг/мл	0,05		0,1		0,2		0,6		1		4		5		6	
	концентрация соляной кислоты															
	0,5 н		1 н		0,5 н		1 н		0,5 н		1 н		0,5 н		1 н	
0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,015	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,02	0	0,01	0	0,015	0	0,02	0,02	0,04	0,02	0,045	0,03	0,01	0,03	0,07	0,04	0,085
0,025	0	0,01	0													
0,03	0	0,01	0,02													
0,05	0,01															

следуемый раствор не поглощал света. Таким образом, определились те значения концентрации иодида (0,01 н.) и кислотности (0,5—1,0 н.), при которых необходимо было исследовать скорость реакции восстановления

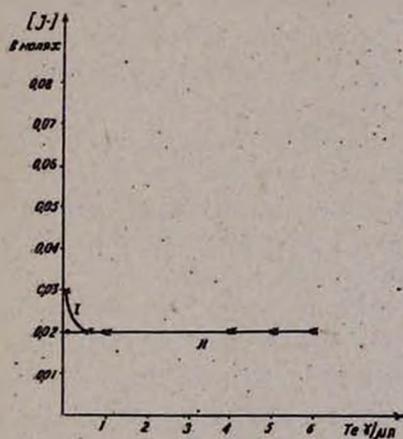


Рис. 1. Минимальная концентрация иодида, необходимая для комплексобразования.

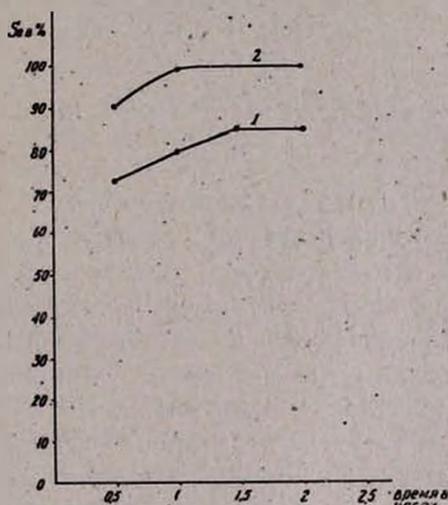


Рис. 2. Скорость восстановления селенистой кислоты иодистым калием (0,01 н.): 1. в 0,5 н. растворе HCl; 2. в 1 н. растворе HCl (взято селена 0,1—0,5 мг).

ления селенистой кислоты иодидом. Выделенный в этих условиях элементарный селен отфильтровывался и по растворении определялся согласно известной прописи [7]. Полученные результаты приведены в виде кривых 1 и 2 на рисунке 2.

Из приведенных данных следует, что количественное восстановление селена 0,01 н. раствором иодида происходит через 1 час в 1 н. и через 1,5 часа в 0,5 н. растворе соляной кислоты.

Повышение температуры не ускоряет реакцию. Опыты проводились также и в присутствии теллура. После выделения селена и

Таблица 2

Определение селена и теллура в искусственных смесях

№№	Взято в мг		Получено в мг		Примечания
	Se	Te	Se	Te	
1	0,1	0,2	0,1	0,2	
2	0,2	0,1	0,195	0,105	
3	0,3	0,15	0,295	0,15	
4	0,1	0,3	0,1	0,3	
5	0,2	0,15	0,2	0,15	
6	0,2	0,2	0,2	0,2	
7	0,3	0,3	0,3	0,305	
8	0,2	0,1	0,2	0,1	определение селена и теллура осуществлено после предварительного выделения их суммы коллектором
9	0,3	0,1	0,3	0,105	
10	0,2	0,2	0,195	0,195	
11	0,1	0,15	0,095	0,15	
12	0,1	0,2	0,1	0,2	
13	0,1	0,2	0,1	0,205	
14	0,3	0,15	0,3	0,15	

экстракции образовавшегося при этом иода* теллур определялся в водной фазе в виде его иодидного комплекса (см. таблицу 2, опыты 1—7).

Все вышеизложенное позволило разработать методику совместного определения селена и теллура иодидным методом в искусственных смесях. Определение селена и теллура выполняется за сравнительно короткий срок (3—4 часа) с применением значительно более чувствительной реакции при фотометрировании теллура. Разработанная методика была проверена на искусственных смесях, содержащих различные количества селена, теллура и элементов, обычно встречающихся в сульфидных рудах. Для предварительного отделения от последних суммы селена и теллура соосаждалась с коллектором (мышьяком) [8].

После растворения выделенной суммы в азотной кислоте и последующей за этим денитрации полученного раствора серной кислотой определение селена и теллура проводилось по вышеописанной методике. Результаты оказались вполне удовлетворительными (табл. 2, опыты 8—14). Аналогичным образом были проанализированы образцы сульфидных руд (табл. 3).

Ход определения. Навеску руды 0,5—1 г выдерживают несколько часов в присутствии 25—30 мл азотной кислоты (уд. вес=1,4). Разложение проводят на водяной бане, упаривают до объема в 5—10 мл,

* Для удаления иода достаточна однократная экстракция его смесью изоваловый спирт —уксусноэтиловый эфир (3:1).

приливают 10 мл (1:1) серной кислоты и упаривание продолжают до появления паров серного ангидрида. По охлаждении приливают 25—30 мл горячей воды, отфильтровывают нерастворимый остаток, промывают 2—3 раза горячей водой до объема 50 мл. Затем добавляют 50 мл соляной кислоты ($d=1,17$), 1 мл раствора мышьяковистой кислоты (1 мг/1 мл), 0,1 г сульфата меди, немного фильтробумажной массы, нагревают до 80—90° и восстанавливают полученный раствор, добавляя малыми порциями гипофосфит натрия до восстановления железа (III) и дают еще 1—2 г избытка. Нагревают до кипения, кипятят 10 минут, оставляют на 2—3 часа или до следующего дня. Осадок отфильтровывают, промывают 4—5 раз горячей 3%-ной соляной кислотой, 3—4 раза водой и растворяют на фильтре в 5—8 мл азотной кислоты в присутствии 3—4 капель соляной. Фильтр промывают горячей водой, приливают 2—4 мл серной кислоты (1:1), упаривают до появления паров SO_2 и, прилив 15 мл воды, нейтрализуют* гидроокисью аммония по лакмусовой бумаге. К раствору, объем которого не должен превышать 40 мл, приливают 5 мл концентрированной соляной кислоты, 5 мл 0,1 н. иодистого калия, и образовавшийся осадок отфильтровывают через час, промывая его 2 раза маленькими порциями горячей воды. Фильтрат нейтрализуют гидроокисью аммония, а выделившийся в процессе восстановления селена иод экстрагируют смесью изоамиловый алкоголь—уксусноэтиловый эфир (3:1). Водный раствор переносят в мерную колбу на 100 мл, нейтрализуют 2 н. соляной кислотой, приливают 10 мл ее избытка, 20 мл иодистого калия и доводят до метки водой. Светопоглощение теллурического комплекса измеряют через 10 минут** на фотометре типа ФЭК-Н-54 при длине волны в 360 мкм. Осадок селена растворяют на фильтре в 7 мл соляной кислоты (в присутствии 3 капель азотной), промывают фильтр горячей водой (7 мл), охлаждают, добавляют две капли 2%-ного раствора сульфата меди, 2 мл 1%-ного раствора желатин и 2 мл 10%-ного раствора хлористого олова. Объем полученного раствора доводят до метки водой и через 15 минут измеряют светопоглощение на фотометре Пульфриха при длине волны в 465 мкм.

Таблица 3

Результаты определения селена и теллура в сульфидных рудах

Обычный метод		Иодидный метод	
Se в %	Te в %	Se в %	Te в %
0,0050	0,0030	0,0050	0,0035
0,0115	0,0070	0,0110	0,0065
0,0135	0,0080	0,0140	0,0070
0,0140	0,0070	0,0135	0,0075
0,0140	0,0080	0,0135	0,0075
0,0080	0,0600	0,0090	0,0055

* Следует избегать избытка аммиака.

** В затемненном помещении, во избежание окисления иодистого калия.

В ы в о д ы

При фотометрическом определении теллура в виде его иодидного комплекса предварительное восстановление и отделение селена иодидом полностью не происходит. Для совместного определения селена и теллура иодидным методом следует отделить селен в условиях, при которых комплексообразование для теллура еще не имеет места. Поэтому найдена область концентрации иодида (0,02 н.) и соляной кислоты (0,5—1,0 н.), которая является порогом комплексообразования для теллура (при концентрациях теллура 0,05—6 мкг/мл). Одновременно показано, что в 0,01 н. растворе иодида восстановление селенистой кислоты (0,1—0,5 мг) в 1,0 н. растворе соляной кислоты количественно заканчивается за 1 час.

На основании полученных данных предложен новый вариант фотометрического определения селена и теллура, в ходе которого сначала восстанавливается селенистая кислота (0,01 н. иодидом калия). Теллур при взятой концентрации иодида не образует комплекса. После отделения селена создаются условия для фотометрического определения теллура в виде его иодидного комплекса. Основные преимущества метода: быстрота, хорошая воспроизводимость и повышение точности при определении теллура.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 3 IX 1962

Վ. Մ. Թառայան և Չ. Մ. Առստամյան

ՍՈՒԼՖԻԴԱՅԻՆ ՀԱՆՔԵՐՈՒՄ ՍԵԼԵՆԻ ԵՎ ՏԵԼՈՒՐԻ ԿՈԼՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՇՈՒՐՋԸ

Հաղորդում II

Ա մ ֆ ո ֆ ո ս մ

Տելուրի ֆոտոմետրիկ որոշման ժամանակ (լողիդալին կոմպլեքսի ձևով), սելենի նախնական վերականգնումը և բաժանումը լողիդով լրիվ չի կատարվում: Յողիդալին ևղանակով սելենի և տելուրի համատեղ որոշման համար անհրաժեշտ է անջատել սելենը ալկալիսի պայմաններում, որոնց դեպքում տելուրը կոմպլեքս չի առաջացնում: Հաստատված է լողիդի (0,02 մոլ) և աղաթթվի (0,5—1,0 ն.) կոնցենտրացիաների մարզը, որը հանդիսանում է տելուրի համար կոմպլեքսագոյացման շեմքը (տելուրի (0,05—6 միկրոգր/մլ կոնցենտրացիաների դեպքում): Միաժամանակ ցույց է տրված, որ լողիդի 0,01 մոլ լուծույթում սելենալին թթվի (0,1—0,5 մգ) վերականգնումը 1,0 ն. աղաթթվի լուծույթում քանակապես ավարտվում է 1 ժամում: Ստացված տվյալների հիման վրա առաջարկված է սելենի և տելուրի ֆոտոմետրիկ որոշման նոր վարիանտ, որի ընթացքում սկզբում վերականգնվում է սելենալին թթուն (0,01 ն. կալիումի լողիդով): Տելուրը լողիդի վերցրած կոնցենտրացիայի դեպքում կոմպլեքս չի առաջացնում: Սելենի անջատումից հետո

ստեղծվում են պայմաններ տեխնիկ ֆոտոմետրիկ որոշման համար՝ լողիղա-
լին կոմպլեքսի ձևով:

Մեթոդի հիմնական առավելություններն են՝ արագությունը, լավ վերար-
ապրիիլությունը և ճշտության բարձրագույնը տեխնիկ որոշման ժամանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тарян, Т. Т. Авакян, Зав. лаб. 27, 967 (1961).
2. R. A. Johnson, F. P. Kwan, Analyt. Chemistry 23, 651 (1951).
3. K. Geierberger, A. Durst, Z. f. analyt. Chem. 135, 11 (1952).
4. В. И. Мурашева, ЖАХ 17, 80 (1962).
5. E. G. Brown, Analyst 79, 50 (1954).
6. С. Т. Волков, Определение селена и теллура в рудах и концентратах, содержащих золото. Москва, Госгеолгиздат, 1945.
7. И. А. Блюм, А. Ф. Глазкова, Г. Л. Сысоева, Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций Министерства геологии и охраны недр СССР и ВИМС. Бюллетень № 8, 184 (1958).
8. А. И. Иванкова, И. А. Блюм, Зав. лаб. 27, 371 (1961).

А. И. Лебедева и И. В. Новожилова

К вопросу определения фосфора в мономерных и полимерных органических соединениях волюмометрическим методом

Большинство опубликованных за последнее время работ, посвященных определению фосфора в органических соединениях, основываются на методе Шенигера [1]. Образующийся после сжигания ион PO_4^{3-} определяется фотометрированием в виде молибденовой сини [2–5], прямым титрованием раствором азотнокислого свинца [6] или церия (III) [7, 8] с эриохромом черным Т в качестве индикатора, а также осаждением солями магния или хинолинмолибдатацетоном с последующим отфильтровыванием и титрованием растворенного осадка [9, 10]. Колориметрический метод, рекомендуемый для массовых определений, мало удобен для единичных анализов. Осаждению фосфора азотнокислым свинцом мешают многие ионы. Титрование раствором церия (III) невозможно в присутствии иона фтора. От части объемных методов нам пришлось отказаться из-за длительности операций фильтрования, промывания и растворения образующихся осадков.

Для наших целей: определения фосфора в присутствии галогенид-, сульфат- и нитрат-ионов, — наиболее подходящим оказался метод, предложенный Бенневицем и Тенцером [11]. Метод осаждения иона PO_4^{3-} раствором MgCl_2 в аммиачной среде и обратного оттитровывания избытка хлористого магния раствором комплексона (III) без отделения осадка был применен вышеуказанными авторами к микроанализу фосфорорганических соединений. Сжигание производилось обычным образом в колбе, наполненной кислородом. Продукты сжигания поглощались 10 мл HNO_3 (1:2). Титрование комплексоном (III) проводилось в среде 50%-ного этанола для уменьшения растворимости $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в комплексоне. Следы тяжелых металлов маскировались добавлением кристаллического цианистого калия.

Мы исследовали возможность применения метода Бенневица и Тенцера для определения фосфора в различных фосфорорганических соединениях, содержащих помимо фосфора другие гетероатомы, и внесли в данный метод некоторые изменения. Вместо цианистого калия для маскировки мешающих ионов нами использовалась сегнетова соль [12]. Во избежание неполноты сгорания вещества и образования на платиновой сетке «фосфороуглерода» к навеске добавлялся персульфат аммония [4].

Применяемый при титровании в качестве индикатора эриохром черный Т вносился не в виде порошка, как обычно, а в виде раствора

в триэтаноламине. Это имело то преимущество, что триэтаноламин являлся дополнительным связующим агентом для ионов некоторых тяжелых металлов. Кроме того, капля является более удобной формой дозирования индикатора. Было показано, что ионы галогенидов, SO_4^{2-} , NO_3^- не мешают определению. Результаты анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Вещество	Навеска в мг	Объем 0,02 н. MgCl_2 , по- шедший на осаждение (v')	Р в %		Ошибка в %
			найдено	вычис- лено	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_4$	7,520	1,131	9,34	9,49	-0,15
трифенилфосфат	10,300	1,544	9,29		-0,20
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3(\text{NH}_2)_2$	5,850	1,705	18,05	18,00	+0,05
диаминофенилфосфиновая кислота	7,650	2,208	17,88		-0,12
$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{P}$	4,960	1,554	19,41	19,59	-0,18
бензолфосфоновая кислота	5,570	1,735	19,30		-0,29
трифенилфосфат } дибромбензол* }	10,480 8,950	1,604 1,354	9,48 9,37	9,49	-0,01 -0,12
трифенилфосфат + } дифенилтиомочевина* }	7,330 8,360	1,100 1,270	9,38 9,41	9,49	-0,11 -0,08
трифенилфосфат + } фторацетиламид* }	10,920 8,600	1,684 1,322	9,55 9,52	9,49	+0,06 +0,03
трифенилфосфат + } 2,4,6-триод-3-ацетиламино- бензойная к-та* }	9,050 8,500	1,453 1,322	9,90 9,63	9,49	+0,41 +0,14
трифенилфосфат + } гексахлорбензол* }	7,350 8,660	1,151 1,330	9,71 9,51	9,49	+0,22 +0,02

При определении фосфора в полимерных соединениях правильность полученных нами результатов проверялась сжиганием образцов в трубке по Коршун [13]. Результаты помещены в таблице 2.

Таблица 2

Вещество	Найденно Р в %	
	Сожжением в колбе	Сожжением в трубке
полимер 1	5,21 5,56	5,70
полимер 2	6,49 6,30	6,67
полимер 3	16,98 16,81	16,90
полимер 4	2,09 2,10	1,93
полимер 5	12,04 12,01	12,05

Экспериментальная часть

Реагенты. 1. 0,02 м. раствор MgCl_2 ; 4,067 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л воды.

2. 0,02 м. раствор комплексона (III); 7,442 г $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л воды.

3. Индикатор; 0,2 г эриохрома черного Т растворяют в смеси 15 мл триэтанолamina и 5 мл этанола.

4. Буферная смесь рН = 10; 35 г NH_4Cl (чда) заливают 285 мл кон-

* Дибромбензол, дифенилтиомочевина и другие соединения прибавлялись к каждой навеске в количестве 3—5 мг.

центрированного раствора аммиака ($d = 0,90$) и разбавляют до 500 мл бидистиллятом.

5. Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (чда).
6. Этанол 96%.
7. Концентрированный HNO_3 хч ($d = 1,43$).
8. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ хч или чда.

Молярность раствора комплексона (III) устанавливают по точной навеске $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Навеску сернокислого магния (12—15 мг) помещают в коническую колбу, растворяют в 15 мл воды, добавляют 5 мл буфера и каплю индикатора. Приливают 20 мл спирта и титруют раствор комплексоном до перехода окраски из малиновой в голубую.

Молярность раствора MgCl_2 устанавливают по титрованному раствору комплексона (III). В коническую колбу из бюретки приливают последовательно точно 3,4 и 5 мл раствора MgCl_2 неизвестной молярности, прибавляют бидистиллят до объема 15 мл, затем 5 мл буфера, 0,5 г сегнетовой соли, каплю эриохрома черного Т, 20 мл спирта и титруют раствором комплексона определенной молярности до изменения окраски из малиновой в голубую.

Методика определения. К навеске образца (6—15 мг—в зависимости от содержания фосфора) добавляют на кончике шпателя ~5 мг персульфата аммония. Далее образец сжигают по Шенигеру в 250 мл колбе. Поглотитель состоит из 10 мл бидистиллата и 1 мл конц. HNO_3 . После поглощения продуктов сжигания пробку и стенки колбы ополаскивают ~30 мл бидистиллята. Содержимое колбы упаривают на электрической плитке до объема 15 мл (предварительно на колбе отмечается объем 15 мл). К охлажденному раствору добавляют 7 мл буферной смеси и ~0,5 г сегнетовой соли. После растворения сегнетовой соли вносят в колбу одну каплю индикатора и при энергичном перемешивании приливают определенный объем 0,02 м. раствора хлористого магния. Затем смешивают раствор с 20 мл этилового спирта и встряхивают 10 минут до полного выпадения в осадок $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Избыток магния оттитровывают 0,02 м. раствором комплексона (III) до перехода окраски раствора из малиновой через фиолетовую в явно голубую.

Расчет процентного содержания фосфора в образце производят по формуле:

$$\% \text{ P} = \frac{f \cdot v' \cdot 100}{a}$$

где $f = 0,6195$ —количество фосфора (в мг), которое осаждается 1 мл 0,02 м. раствора MgCl_2 , v' —объем точно 0,02 м. раствора MgCl_2 (в мл), пошедший на осаждение фосфора; a —навеска образца (в мг).

В ы в о д ы

1. В метод скоростного определения фосфора в фосфорорганических соединениях путем сжигания по Шенигеру и образного комп-

лексонометрического титрования [11] внесены некоторые изменения. Вместо цианистого калия для маскировки ионов тяжелых металлов, мешающих определению, предложена сегнетова соль. Ту же цель преследует внесение индикатора эриохрома черного Т в раствор триэаноламина.

2. Показана возможность применения данного метода для анализа полимерных фосфорорганических соединений.

3. Ионы галогенидов, SO_4^{2-} , NO_3^- не мешают определению. Точность определения $\pm 0,3\%$.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступило 19 VII 1962

Օ. Ի. ԼԵԲԵԴԵՎԱ և Ի. Վ. ՆՈՎՈՋԻԼՈՎԱ

ՄՈՆՈՍԵՐԱՅԻՆ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ՖՈՍՖՈՐԸ ԾԱՎԱԼԱԶԱՓԱԿԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ ՈՐՈՇԵԼՈՒ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հստ Շենիգերի՝ այրման միջոցով ֆոսֆորօրգանական միացություններում ֆոսֆորի արագ որոշման և կոմպլեքսամետրիկ տիտրման մեթոդի մեջ մտցրել ենք որոշ փոփոխություններ: Ծանր մետաղների իոնները քողարկելու համար կալիումի ցիանիդի փոխարեն առաջարկած է սեգնետյան աղը: Ֆոսֆորօրգանական միացության կշռանքը ամոնիումի պերսուլֆատի հետ միասին այրում են ըստ Շենիգերի: Կլանիչը՝ 10 մլ բիզիստիլատ + 1 մլ խիտ HNO_3 : Այրումից և կլանվելուց հետո կոլբայի խցանն ու պատերը լվանում են բիզիստիլատով, կոլբայի պարունակությունը գոյորշխացնում մինչև 15 մլ, հովացած լուծույթին ավելացնում են 7 մլ բուֆերային խառնուրդ և սեգնետյան աղ՝ վերջինիս լուծվելուց հետո ավելացնում են մեկ կաթիլ ինդիկատոր՝ էրիոքրոմ սև և եռանդուն խառնելով ավելացնում որոշակի ծավալով MgCl_2 -ի 0,02 մոլ լուծույթ, 20 մլ էթանոլ: խառնուրդը թափահարում են մոտ 10 րոպե՝ մինչև որ լրիվ նստի $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Մազնեկիումի ավելցուկը տիտրում են կոմպլեքսոն III-ի 0,02 մլ-անոց լուծույթով մինչև լուծույթի գույնը վարդագույնից մանուշակագույնի վրայով անցնի բացահայտ երկնագույնի:

Անալիզի այս մեթոդը գործադրելի է մոնոմերային և պոլիմերային ֆոսֆորօրգանական միացությունների համար: Հալոգենների, SO_4^{2-} և NO_3^- իոնները չեն խանգարում որոշմանը: Որոշման սխալը $\pm 0,3\%$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Schoniger, Mikrochim. Acta. 1, 123 (1955); 4—8, 869 (1956).
2. K. D. Fleischer, B. C. Southworth. J. H. Hodeck, M. M. Tukerman, Anal. Chem. 30, 152 (1958).
3. W. Merz, Mikrochim. Acta 3, 456 (1959).
4. A. Descherl, F. Erne, Mikrochim Acta 5—8, 775 (1960).

5. А. М. Рянина. Звн. лаб. **27**, 405 (1961).
6. E. Melor, Microchem. Acta **1**, 70 (1961).
7. E. Lassner, R. Püschel, R. Scharf, Z. anal. Chem. **170**, 412 (1959).
8. R. Püschel, H. Wittmann, Mikrochim. Acta **5-8**, 670 (1960).
9. H. Flaschka, A. Holasek, Mikrochem. **38**, 101, (1952).
10. S. Zechrer, V. Reppesam, Z. analyt. Chem. **183**, 423 (1958).
11. R. Bennowitz, J. Tonzer, Mikrochim. Acta **8**; 835 (1959).
12. K. L. Cheng, Anal. chem. **33**, 783 (1961).
13. М. О. Коршун, Е. А. Терентьева, ДАН СССР **100**, 707 (1955).

А. Т. Бабаян, Т. А. Азизян, Э. М. Аракелян, С. Б. Геворкян
 и М. К. Мирзоян

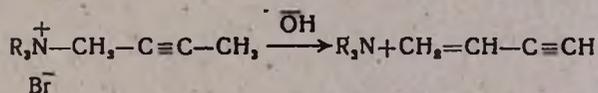
Реакции отщепления в четвертичных аммониевых соединениях

Сообщение I. Взаимодействие с водной щелочью солей, содержащих бутин-2-ильную группу

Проводимые в нашей лаборатории исследования в области не-предельных и галоидсодержащих четвертичных аммониевых солей привели к установлению ряда закономерностей относительно взаимосвязи между строением и прочностью связей в молекуле аммониевого соединения [1—7]. Эти исследования освещали интересующие нас вопросы лишь с качественной стороны. Для получения более точных сведений и составления количественной картины изучаемых явлений нами начаты кинетические исследования реакций отщепления в четвертичных аммониевых соединениях.

Ввиду сложности постановки исследований по механизму реакции двойного отщепления, которое имеет место при наличии галоида в группах, входящих в аммониевый комплекс, мы в первую очередь занялись изучением реакции щелочного расщепления β, γ -непредельных четвертичных аммониевых солей, не содержащих галоида.

Настоящее сообщение посвящено реакции взаимодействия с водной щелочью четвертичных солей аммония, содержащих бутин-2-ильную группу:



Изучались следующие соли: бромистый триметил-(бутин-2-ил)-аммоний (I), хлористый диметилбензил-(бутин-2-ил)-аммоний (II), бромистый диметилди-(бутин-2-ил)-аммоний (III), бромистый метилтри-(бутин-2-ил)-аммоний (IV) и бромистый аллилтри-(бутин-2-ил)-аммоний (V). Анализы этих солей и температуры плавления приведены в таблице 1.

Кинетика реакции изучена титрометрическим определением количества амина, образующегося при расщеплении соли. Определение порядка реакции проведено варьированием концентраций соли и щелочи в интервале 1—2 моль/л при постоянной температуре 40°.

Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 2. Как видно из этих данных, константы скорости реакции щелочного расщепления, вычисленные по уравнению реакции второго порядка, во всех сериях опытов для данной соли при постоянной температуре

Таблица 1
Синтезированные четвертичные аммониевые соли I—V

Аммониевая соль	Выход в %	Т. пл. в °С	Ионный галлоид в %		Азот в %	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	70	46—50	41,8	41,7	—	—
II	98	165—166	16,11	15,88	—	—
III	87	145—149	33,79	34,08	6,25	6,09
IV	70	стекло-видная масса	29,30	29,80	5,39	5,20
V	53	170—175	26,80	27,10	4,97	4,76

остаются постоянными независимо от начального соотношения концентраций компонентов.

По данным таблицы построены графики в координатах $\frac{C_0}{C} - 1 = f(t)$ для равных концентраций и в координатах $\frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = f(t)$ для неравных концентраций компонентов.

Полученные графические изображения показывают линейную зависимость и подтверждают наличие реакции второго порядка (рисунки 1 и 2).

Для наглядности приводим краткую сводную таблицу, иллюстрирующую зависимость величины константы скорости реакции щелочного расщепления от природы остальных входящих в аммониевый комплекс групп.

Аммониевая соль	K_2 л/мол. мин.
I. $(CH_3)_3N^+ - \underset{Br^-}{CH_2} - C \equiv C - CH_3$	0,95
II. $(CH_3)_3N^+ \begin{cases} CH_2 - C_6H_5 \\ CH_2 - C \equiv C - CH_3 \end{cases} Cl^-$	1,91
III. $(CH_3)_3N^+ - \underset{Br^-}{(CH_2 - C \equiv C - CH_3)_2}$	5,51
IV. $CH_3N^+ \underset{Br^-}{(CH_2 - C \equiv C - CH_3)_2}$	3,40
V. $CH_2 = CH - CH_2 - \underset{Br^-}{N^+} - (CH_2 - C \equiv C - CH_3)_2$	5,51

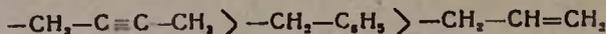
Из этих данных видно, что замена одной метильной группы на бензильную группу (соли I и II) ровно в два раза ускоряет реакцию. Замена одной метильной группы на бутин-2-ильную (соли I и III)

Таблица 2

время в минутах	C ₀ соли в 2-моль=0,001 C ₀ КОН в 2-моль=0,001			C ₀ соли в 2-моль=0,001 C ₀ КОН в 2-моль=0,002			C ₀ соли в 2-моль=0,002 C ₀ КОН в 2-моль=0,001		
	количество образовавшегося амина в 2-моль=x	$K_2 = \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C \cdot t}$ в л/мол. мин.	$\frac{C_0}{C} - 1$	количество образовавшегося амина в 2-моль=x	$K_2 = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ в л/мол. мин.	$\frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	количество образовавшегося амина в 2-моль=x	$K_2 = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ в л/мол. мин.	$\frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$
Соль I									
60	0,000054	0,9513	0,06	0,000105	0,95	22,43			
120	0,0001025	0,9517	0,1142	0,000195	0,952	49,01			
180	0,0001465	0,947	0,172	0,0002725	0,953	74,45			
240	0,0001865	0,954	0,23	0,00034	0,954	99,34			
300	0,0002235	0,959	0,29	0,00040	0,958	124,83			
Соль II									
60	0,0001025	1,9003	0,1142	0,0001975	1,9337	50,38			
120	0,0001863	1,9079	0,2289	0,0003438	1,9334	100,72			
180	0,0002563	1,9145	0,3447	0,000450	1,9052	149,00			
240	0,0003138	1,9048	0,4573	0,0005438	1,948	203,00			
300	0,0003638	1,9061	0,5718	0,0006125	1,9408	252,00			
360	—	—	—	0,0006675	1,9298	301,90			
Соль III									
60	0,00025	5,55	0,31	0,0004375	5,465	142,4	0,00043	5,342	139,2
120	0,0003937	5,41	0,64	0,0006625	5,592	296,7	0,000638	5,396	276,0
180	0,000500	5,55	1,00	0,0007715	5,493	429,4	0,000678	5,419	425,1
240	0,000575	5,63	1,35	0,0008563	5,542	588,1	0,000843	5,449	568,0
300	0,0006225	5,48	1,65	0,0008938	5,498	740,4	0,000887	5,327	694,0
360	0,0006625	5,46	1,91	0,0009058	4,92	768,6	0,000900	4,74	740,4
Соль IV									
60	0,000175	3,53	0,212	0,000315	3,45	89,6	0,0003125	3,41	88,9
120	0,00029	3,40	0,408	0,000485	3,21	164,0	0,00050	3,37	176,1
180	0,0003825	3,44	0,619	0,000625	3,37	263,2	0,000625	3,36	263,2
240	0,0004575	3,51	0,843	0,000715	3,39	353,4	0,000725	3,50	365,1
300	0,000505	3,40	1,02	0,00078	3,40	442,8			
360	0,0005475	3,36	1,209	0,000842	3,61	565,2			
Соль V									
60	0,00025	5,55	0,33	0,000425	5,23	136,4			
120	0,000405	5,67	0,67	0,0006375	5,25	273,9			
180	0,00050	5,55	1,00	0,000775	5,56	434,9			
240	0,0005752	5,64	1,35	0,000835	5,25	547,8			
300	0,0006187	5,4	1,62	0,000863	4,74	617,9			
360	0,0006562	5,309	1,908						

ускоряет реакцию более чем в 5,5 раз. Даже с учетом статистического эффекта (наличие двух бутин-2-ильных групп в соли III против одной бутин-2-ильной группы в соли I), ускоряющее влияние бутин-2-ильной группы остается значительным. Замена метильной группы на аллильную (соли IV и V) увеличивает скорость реакции в 1,6 раза.

Согласно этим данным, по своему влиянию на скорость расщепления аммониевой соли названные группы располагаются в следующем порядке:



Ряд этот понятен, если считать, что легкость протонизации водорода в отщепляющейся бутин-2-ильной группе должна увеличиваться с

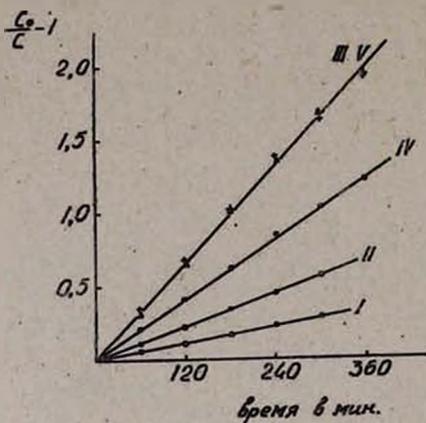


Рис. 1. График зависимости

$$\frac{C_0}{C} - 1 = f(t) \text{ для солей I-V}$$

(Δ III+V).

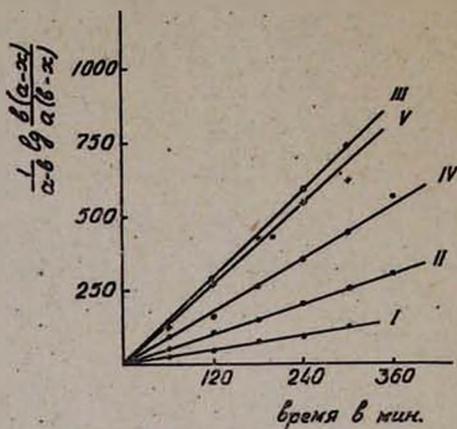


Рис. 2. График зависимости

$$\frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = f(t) \text{ для солей I-V.}$$

накоплением электрооакцепторных групп у азота. Эти данные согласуются с предположением о том, что при щелочном расщеплении аммониевой соли решающим фактором в реакции отщепления β, γ -непредельной группы является степень склонности к протонизации водорода δ -положения этой группы.

Сравнение констант скоростей реакций расщепления солей III и IV показывает, что замена второй метильной группы на бутин-2-ильную резко уменьшает константу скорости реакции расщепления от 5,5 до 3,4. С учетом статистического фактора скорость реакции отщепления винилацетилена в соли IV становится почти равной скорости его отщепления в соли I, лишь немногим превышая его. Все это свидетельствует о наличии и других факторов, имеющих влияние на скорость реакции отщепления в аммониевых соединениях.

Описание опытов

В круглодонную колбу емкостью в 200 мл, снабженную капилляром и шариковой насадкой, соединенной с небольшим нисходящим холодильником и системой поглотителей, содержащих титрованное количество кислоты, вносилось 0,5 мл титрованного раствора четвертичной аммониевой соли, затем другой микропипеткой добавлялось 0,5 мл титрованного раствора едкого кали, колба быстро соединялась с системой, закрывался зажим в капиллярной трубке, и реакционная

колба погружалась в термостат при 40° на определенное время. По истечении этого времени колба (не выключенная из системы) охлаждалась, и через капиллярную трубку добавлялось 100 мл воды. Капилляр закрывался зажимом, и реакционная колба вновь опускалась в термостат, и в вакууме при 40° отгонялась вода вместе с образовавшимся амином до половины общего объема. Затем колба охлаждалась, содержимое приемника и промывалок переносилось в мерную колбу, и обратным титрованием избытка кислоты определялось количество амина, образовавшегося в результате щелочного расщепления аммониевой соли. Отдельным опытом было установлено, что при таком разбавлении, которое имеется в наших опытах, при отгонке амина и воды в вакууме расщепление соли не имеет места.

В ы в о д ы

Реакция отщепления винилацетилена при щелочном расщеплении четвертичных аммониевых солей, содержащих бутин-2-ильную группу, протекает по бимолекулярному механизму E2.

Замена метильной группы на бутин-2-ильную, бензильную или аллильную группу, ускоряет реакцию щелочного расщепления солей триалкил-(бутин-2-ил)-аммония. Полученные данные согласуются с предположением о том, что при щелочном расщеплении аммониевой соли решающим фактором в реакции отщепления β,γ-непределельной группы является степень склонности к протонизации водорода δ-положения этой группы.

Институт органической химии
АН Арм ССР

Поступило 19 VII 1962

**Ս. Թ. Բաբայան, Ց. Ա. Ս. գիգյան, Է. Մ. Ս. Ուսթեյան,
Ս. Բ. Գևորգյան և Մ. Կ. Միրզոյան**

**ԱՆՋԱՏՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ**

Հաղորդում I: Բուտին-2-իլ խումբ պարունակող աղբրի փոխներգործությունը ջրային հիմքի նեո

Ա մ ֆ ո թ ո լ մ

Չհաջեցած և հալոգենալիլ խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղբրի բնագավառում մեր լաբորատորիայում կատարվող աշխատանքները հանգեցրին ամոնիումային միացութիւնների մոլեկուլներում կառուցվածքի և կապերի ամրութիւն միջև փոխադարձ կապի մի շարք օրինաչափութիւնների հայտնաբերմանը:

Հետազոտվող երևույթների մասին ավելի ճշգրիտ տեղեկութիւններ ստանալու և հարցերի քանակական պատկերը պարզելու համար սկսված են անջատման ռեակցիաների կինետիկայի ուսումնասիրութիւններ չորրորդային ամոնիումային միացութիւններում:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է ջրալին հիմքի հետ բուտին-2-իլ խումբ պարունակող չորրորդալին ամոնիումալին աղերի (1—V) փոխներգործման ուսկցիալին, որը հանգեցնում է համապատասխան երրորդալին ամինի և վինիլացետիլենի:

Ռեակցիալի կինետիկան ուսումնասիրել ենք աղի ճեղքման ժամանակ առաջացած ամինի քանակի տիտրամետրիկ որոշմամբ: Ռեակցիալի կարգի որոշումը կատարել ենք աղի և հիմքի կոնցենտրացիաների փոփոխմամբ՝ 1—2 մոլլ: սահմաններում և հաստատուն ջերմաստիճանում (40°):

Փորձական տվյալները բերված են 2 աղյուսակում: Այլ տվյալների հիման վրա կառուցվել են գրաֆիկներ, որոնք հաստատում են, որ բուտին-2-իլ խումբ պարունակող ամոնիումալին աղերի հիմնալին ճեղքման ժամանակ անշատման ուսկցիան ընթանում է բիմոլեկուլալին մեխանիզմով (E2):

Ցույց է արված նաև, որ մեթիլ խմբի փոխարինումը բուտին-2-իլ, լենզիլ կամ ալիլ խմբով արագացնում է տրիալիլ- (բուտին-2-իլ)-ամոնիումալին աղերի հիմնալին ճեղքման ուսկցիան: Ստացված տվյալները համապատասխանում են այն. կինետիկային, որ ամոնիումալին աղի հիմնալին ճեղքման ժամանակ β , γ -չհանգեցած խմբի պոլման ուսկցիալի որոշիչ դորժնը հանդիսանում է ալիլ խմբի ծղիբքում գանվող ջրածնի պրոտոնացման հակումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Կ. Բաբայան, Ա. Ա. Գրիգորյան, ԶՕԽ 29, 386 (1956).
2. Ա. Կ. Բաբայան, Ա. Ա. Գրիգորյան, Ա. Մ. Գրիգորյան, ԶՕԽ 27, 1827 (1957).
3. Մ. Գ. Ինձիկյան, Շ. Տարմանյան, Ա. Կ. Բաբայան, Իզվ. ԱՄ ԱրմՇՇՐ, ԽՄ 10, 213 (1957).
4. Ա. Կ. Բաբայան, Ա. Ա. Գրիգորյան, Գ. Կ. Մարտիրոսյան, ԶՕԽ 29, 386 (1959).
5. Ա. Կ. Բաբայան, Մ. Գ. Ինձիկյան, Գ. Բ. Բաղճարյան, ԴԱՄ ՇՇՇՐ 132, 1334 (1960).
6. Ա. Կ. Բաբայան, Մ. Գ. Ինձիկյան, Գ. Բ. Բաղճարյան, ԶՕԽ 31, 611 (1961).
7. Ա. Կ. Բաբայան, Մ. Գ. Ինձիկյան, Գ. Բ. Բաղճարյան, ԴԱՄ ԱրմՇՇՐ 34, 75 (1962).

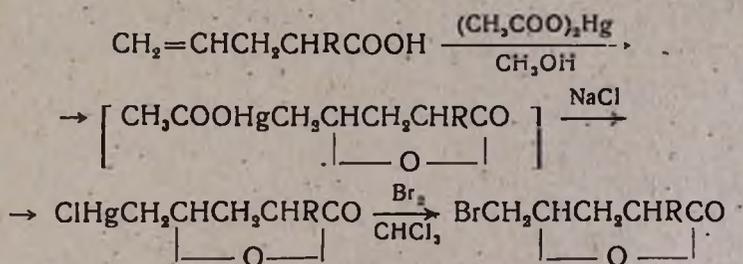
С. В. Аракелян, М. Т. Дангян и А. А. Аветисян

Взаимодействие аллилалкилукусусных кислот с ацетатом ртути

Нами показано [1], что аллилалкил-(алкоксибензил)-уксусные кислоты взаимодействуют с перекисью водорода в среде муравьиной или уксусной кислот с образованием соответствующих α -замещенных δ -окси- γ -валеролактонов с хорошими выходами.

Интересно было изучить реакцию γ, δ -непредельных кислот с ацетатом ртути, имея в виду также литературные данные [2] о том, что дифенилаллилуксусная кислота реагирует с ацетатом ртути, причем при последующей обработке продуктов реакции хлористым натрием и бромом получается δ -бром- γ -лактон.

В настоящей работе показано, что замещенные аллилукусусные кислоты реагируют с ацетатом ртути и при обработке продуктов присоединения раствором хлористого натрия образуют соответствующие α -замещенные δ -хлормеркур- γ -валеролактоны (табл. 1), которые при взаимодействии с бромом превращаются в соответствующие α -замещенные δ -бром- γ -валеролактоны (табл. 2) по схеме:



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

На примере лактона с $R = \text{C}_1\text{H}_3$ показано, что те же δ -бром- γ -лактоны образуются также при взаимодействии аллилалкилукусусных кислот с бромом в среде четыреххлористого углерода при -10° с последующей перегонкой под уменьшенным давлением.

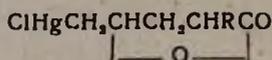
Экспериментальная часть

α -Алкил- δ -хлормеркур- γ -валеролактоны. В колбу, снабженную обратным холодильником, помещаются аллилалкилукусусная кислота, ацетат ртути, метиловый спирт и уксусная кислота. Смесь нагревается на кипящей водяной бане в течение 16 часов. Содержимое колбы после охлаждения фильтруется, и к фильтрату прибавляется в одный раствор хлористого натрия. Выделившийся осадок фильтру-

ется и перекристаллизовывается из метилового спирта. Данные о лактонах приведены в таблице 1.

α-Алкил-δ-бром-γ-валеролактоны. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и освещенную электрической лампой, помещается *α-алкил-δ-хлормеркур-γ-валеро-*

Таблица 1



R	Алкилаллил-уксусная кислота в г	Ацетат ртути в г	40%-ный метиловый спирт в мл	Уксусная кислота в мл	Хлористый натрий в г	Выход		Т. пл. в °С	Анализ Cl в %	
						в %	в г		найденно	вычислено
C ₂ H ₅	10	24,8	590	8	9,2	90	24	96—98	9,69	9,79
C ₃ H ₇	10	22,3	550	7,5	8,2	86,5	23,4	110—12	9,45	9,42
C ₄ H ₉	9	18,2	480	5,5	6,55	92,4	20,4	120—21	9,01	9,09
изо-C ₄ H ₉	7,8	16,2	425	5	5,8	92,2	18	118—19	9,02	9,09
изо-C ₅ H ₁₁	10	8,44	500	7	3,4	81,1	19,4	104—6	8,80	8,77

лактон, растворенный в хлороформе. Из капельной воронки медленно при перемешивании прибавляется хлороформный раствор брома. Затем содержимое колбы сначала трижды промывается 20%-ным водным раствором бромистого натрия, потом водой, высушивается над безводным сульфатом натрия. После отгонки хлороформа остаток перегоняется под уменьшенным давлением. Данные о полученных бромвалеролактонах приведены в таблице 2.

Получение α-бутил-δ-бром-γ-валеролактона. В ту же колбу наливается 7,5 г (0,048 моля) бутилаллилуксусной кислоты и 100 мл четыреххлористого углерода. Содержимое колбы охлаждается до -10° и при перемешивании из капельной воронки медленно прибавляется 2,4 мл (0,048 моля) брома, растворенных в 20 мл четыреххлористого углерода. По окончании реакции реакционная смесь промывается раствором бисульфита натрия, высушивается над безводным сульфатом магния и перегоняется под уменьшенным давлением. Т. кип. *α-бутил-δ-бром-γ-валеролактона* 150—151°/5 мм. Выход 3,65 г, что составляет 76,54% от теории; n_D^{20} 1,4840, d_4^{20} 1,330. M_{rD} найдено 50,79, вычислено 51,00.

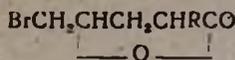
Найдено %: Br 34,30

C₉H₁₅O₂Br. Вычислено %: Br 34,05.

Титрование спиртового раствора *α-бутил-δ-бром-γ-валеролактона* едким натром в присутствии фенолфталеина: 0,3288 г вещества на холоду не взаимодействуют с едким натром. При нагревании расходуется 11,6 мл 0,0963 н. раствора едкого натра.

C₉H₁₅O₂Br. вычислено 11,9 мл 0,0963 н. едкого натра.

Таблица 2



R	Хлормеркур- лактон в г	Хлороформ. в мл	Бром в мл	Хлороформ для раств. лактона в мл	Выход лактона		Т. кип. в °С/мм	MP _D		Анализ Br в %		n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
					в г	в %		найдено	вычислено	найдено	вычислено		
C ₂ H ₅	15	500	4,8	200	6,15	72,6	145—47/4	41,97	41,87	38,45	38,55	1,4990	1,4377
C ₃ H ₇	10	400	2,8	150	4,2	72,4	129—131/3	46,23	46,36	36,23	36,19	1,4950	1,3863
C ₄ H ₉	11,2	400	2,8	150	4,82	71,6	155—57/6	50,29	51,0	29,68	30,04	1,4878	1,3460
изо-C ₄ H ₉	10	400	2,5	100	4,7	76,2	147—48/3	50,95	51,0	29,90	30,04	1,4890	1,3310
изо-C ₅ H ₁₁	6,5	300	1,7	50	3,1	79,5	147—50/3	55,12	55,59	32,52	32,53	1,4930	1,3128

В ы в о д ы

1. Замещенные аллилуксусные кислоты, реагируя с ацетатом ртути, образуют продукты присоединения, превращающиеся при взаимодействии с хлористым натрием в соответствующие α-замещенные δ-хлормеркур-γ-валеролактоны с высокими выходами.

2. Показано, что хлормеркурлактоны при взаимодействии с бромом образуют соответствующие бромлактоны с хорошими выходами.

3. На примере бутилаллилуксусной кислоты установлено, что те же бромлактоны получают при взаимодействии кислоты с бромом при -10° в среде четыреххлористого углерода.

4. Впервые описано пять α-замещенных δ-хлормеркур-γ-валеролактонов и пять соответствующих бромлактонов.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 2 VII 1962

Ս. Վ. Առաքելյան, Մ. Ց. Դանդյան և Ս. Ա. Ավետիսյան

ԱԼԼԻԼԱԼԿԻԼՔԱՑԱԽԱՔԹՈՒՆԵՐԻ ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՆԴԻԿԻ ԱՑԵՏԱՏԻ ՀԵՏ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում մենք ցույց ենք տվել, որ ալլիլալկիլ-(ալկոքսիբենզիլ)-քա-
ցալաթթուները ջրածնի պերօքսիդով օքսիդանում են և լավ ելքերով առա-
ջացնում համապատասխան α-փոխարինված-δ-օքսի-γ-վալերալակտոններ:

Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել γ,δ-չհագեցած թթուների և սնդիկի
ացետատի փոխազդեցության ռեակցիան լակտոններ ստանալու նպատակով:

Մինթեզն իրականացված է առանց անջատելու, γ , δ -չհագեցած թթվի և անդիկի ացետատի փոխադրեցության պրոդուկտը նատրիումի քլորիդի ջրալին լուծույթի հետ ունակցիայի մեջ դնելով: Ստացված քլորմերկուրակտոնները փոխադրեցության մեջ են դրված բրոմի հետ և այդ կերպ սինթեզված են բրոմակտոններ:

Մեկ օրինակի վրա ցույց է տրված, որ նման բրոմակտոն է ստացվում երբ γ , δ -չհագեցած թթուն -10°C -ում տետրաքլորածխածնի միջավայրում ունակցիայի մեջ է մտցվում բրոմի հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

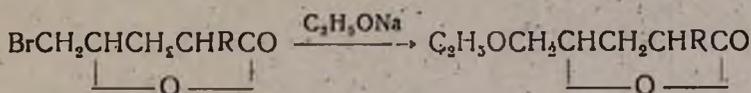
1. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Научные труды ЕГУ 44, 35 (1954); 53, 3 (1956); 60, 17 (1957); Изв. АН АрмССР, ХИ 12, 73 (1959).
2. R. L. Rowland, W. L. Perry, H. L. Friedman, J. Am. Chem. Soc. 73, 1040 (1951).

С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, М. Г. Залинян и С. А. Саркисян

Получение δ -алкокси-(арокси-, фталимидо)- γ -лактонов

Ранее нами было показано, что окислением γ,δ -непредельных кислот перекисью водорода получаются с хорошими выходами α -замещенные δ -окси- γ -лактоны [1]. В дальнейшем γ,δ -непредельные кислоты мы перевели через хлормеркурипроизводные в соответствующие δ -бром- γ -лактоны [2].

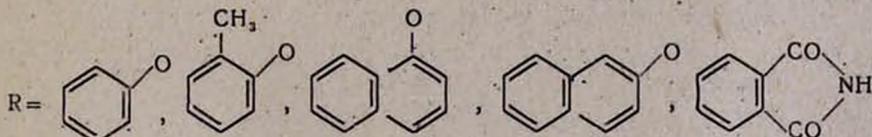
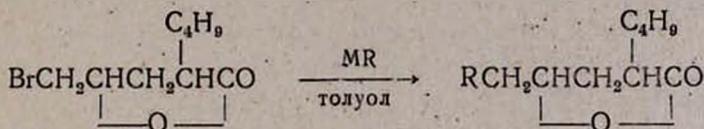
В настоящей статье рассматриваются некоторые реакции полученных нами δ -бром- γ -лактонов за счет атома галогена. Бромлактоны вводились в реакцию с этилатом натрия по схеме:



R = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, изо-C₄H₉, изо-C₅H₁₁

и получены соответствующие этоксилактоны с удовлетворительными выходами. Данные, касающиеся эфиrolактонов, приведены в таблице 1.

Один из бромлактонов, где R = C₄H₉, вводили в реакцию с натриевыми производными фенола, *o*-крезола, α - и β -нафтолов и, с целью получения аминоклактона,—фталимидом калия в среде абсолютного толуола по схеме:



M = Na или K

Полученные ароксиллактоны, кроме *o*-крезилоксилактона, кристаллические вещества с определенными температурами плавления, хорошо перекристаллизовывающиеся из бензина. Фталимидолактон перекристаллизовывается из этилового спирта. Остальные данные, касающиеся арокси-(фталимидо)-лактонов, приведены в таблице 2.

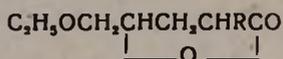
Ввиду общности методики получения как этокси-, так и ароксиллактонов и фталимидолактона, в экспериментальной части дается описание по одному общему примеру.

Этими опытами доказано, что в наших условиях лактонное кольцо не участвует в реакции [3], если в нем имеется атом галогена.

Экспериментальная часть

α-Алкил-δ-этоксиг-γ-валеролактоны. В колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещается 25 мл абсолютного этилового спирта и 0,02 г-ат. металлического натрия. К полученному алкоголяту добавляется 0,01 моля *α*-алкил-δ-бром-γ-валеролактона. Смесь нагревается на кипящей водяной бане в течение трех часов. Большая часть растворителя отгоняется, к остатку прибавляется вода и подкисляется соляной кислотой (по конго красному).

Таблица 1



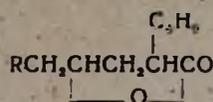
R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %			
							С		Н	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	58,7	105—6/3	1,4480	1,0146	45,44	45,42	64,17	63,85	9,32	9,30
C ₃ H ₇	73,0	113—15/3	1,4485	1,0078	49,48	50,04	64,99	64,51	9,46	9,67
C ₄ H ₉	76,0	126—28/3	1,4490	0,9919	54,08	54,09	66,28	66,00	10,7	10
нзо-C ₄ H ₉	69,3	131—33/3	1,4480	0,9920	53,94	54,09	66,12	66,00	10,4	10,0
нзо-C ₅ H ₁₁	79,3	139—40/3	1,4513	0,9793	58,70	58,7	66,91	67,28	10,4	10,3

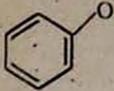
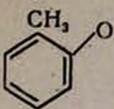
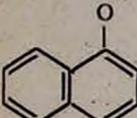
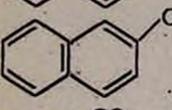
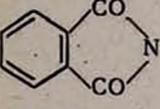
Выделившийся маслянистый слой несколько раз экстрагируется эфиром, эфирные вытяжки присоединяются к основному слою и высушиваются над безводным серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняется под уменьшенным давлением (табл. 1).

α-Бутил-δ-арокси-(фталимидо)-γ-валеролактоны. В колбу, снабженную обратным холодильником, помещается 20 мл абсолютного этилового спирта, 0,05 г-ат. металлического натрия и 0,05 моля соответствующего фенола. Смесь нагревается 0,5 часов на водяной бане, потом отгоняется спирт, добавляется абсолютный толуол и 0,05 моля *α*-бутил-δ-бром-γ-валеролактона. Смесь нагревается на сплаве Вуда при 140—150° 5—6 часов. Затем отгоняется толуол и прибавляется небольшое количество воды. Выделившийся маслянистый слой отделяется, водный экстрагируется несколько раз эфиром, эфирные вытяжки присоединяются к основному слою и высушиваются над безводным серноокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняется в вакууме. Полученные кристаллические соединения перекристаллизовываются из бензина (табл. 2).

Аналогично проведено взаимодействие бромлактона с фталимидом калия, с той разницей, что вместо спирта брался толуол. Полученное

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	Анализ в %				Титрование (фенолфталеин) 0,0963 н. NaOH		
				C		H		навеска в г	при нагре- вании най- дено в мл	вычислено в мл
				найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено			
	50	195—200/4	68	72,90	72,57	8,08	8,06	0,0424	1,6	1,7
	53,4	190—195/7	*	73,74	73,30	8,82	8,40	0,1501	6	5,9
	73,9	220/6	78	76,65	76,51	7,69	7,38	0,1164	4,1	4,05
	70,4	—	116	76,29	76,51	7,14	7,38	0,1660	5,6	5,7
	60,5	—**	105	67,55	67,74	6,45	6,31	0,1056	8	7,6

* Жидкость— n_D^{20} 1,5112; d_4^{20} 1,0648. M_{rD} найдено 73,72, вычислено 73,58.

** Найдено %: N 4,95, вычислено %: N 4,65.

кристаллическое соединение было перекристаллизовано из этилового спирта.

В ы в о д ы

1. α -Алкил- δ -бром- γ -лактоны конденсируются с этилатом натрия и образуют с удовлетворительными выходами соответствующие эфироллактоны.

2. При конденсации бромлактона, где $R=C_4H_9$, с натриевыми производными фенола, *o*-крезола, α - и β -нафтолами получают соответствующие ароксиллактоны.

3. Установлено, что α -бутил- δ -бром- γ -валеролактон, реагируя с фталимидом калия, образует α -бутил- δ -фталимидо- γ -валеролактон.

4. Доказано, что при вышеуказанных взаимодействиях лактонное кольцо в реакции не участвует.

Ս. Վ. Առաքելյան, Մ. Ց. Դանգյան, Մ. Գ. Զալինյան և Ս. Ա. Սարգսյան

ՃԱԼԿՕՔՍԻ-(ԱՐՕՔՍԻ-, ՖՏԱԼԻՄԻԴԱ)-Դ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո ւ ւ մ

Նախկինում ցույց ենք տվել, որ γ , δ -չհադեցած թթուներն օքսիդանում են շրածնի պերօքսիդով և առաջացնում δ -օքսի- γ -լակտոններ: Հետագայում γ , δ -չհադեցած թթուները սնդիկի ածանցյալների միջոցով վեր են ածվել համապատասխան δ -բրոմ- γ -լակտոններին:

Ներկա հոդվածը նվիրված է բրոմլակտոնների հետ հալոդենի ատոմի հաշվին կատարվող սեպտիկացման մի քանիսի ուսումնասիրմանը:

Այդ նպատակով մի շարք բրոմլակտոններ սեպտիկացրել ենք մտցրել նատրիումի էթիլատի հետ և ստացել էթօքսիլակտոններ: Բրոմլակտոններից մեկը փոխազդեցության մեջ ենք դրել ֆենոլի, օ-կրեզոլի, α - և β -նավթոլների նատրիումական ածանցյալների հետ և սինթեզել արօքսիլակտոններ:

Ամինալակտոն ստանալու նպատակով նույն բրոմլակտոնը սեպտիկացրել ենք մտցրել կալիումի ֆթալիմիդի հետ և ստացել ֆթալիմիդալակտոն:

Էթօքսիլակտոնները հեղուկներ են, արօքսիլակտոնները՝ բյուրեղական նյութեր որոշակի հալման կետերով: Լավ վերաբյուրեղանում են բենզինից:

Էթերալակտոնների և ֆթալիմիդալակտոնի զուցցումը ցույց է տալիս, որ մեր փորձերի պայմաններում լակտոնային օղակը փոփոխության չի ենթարկվում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Научные труды ЕГУ 44, 35 (1954); 53, 3 (1956); 60, 17 (1957); Изв. АН АрмССР, ХН 12, 73 (1959).
2. С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, А. А. Аветисян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 435 (1962).
3. В. Б. Песков, ЖОХ 31, 2937 (1961).

т. кип. 59° при 1 мм; n_D^{20} 1,5283; d_4^{20} 0,9374. M_{RD} найдено 52,70, вычислено 50,57.

Найдено %: С 81,52; Н 9,12

$C_{11}H_{14}O$. Вычислено %: С 81,48; Н 8,64.

Окисление 1-фенил-3-метоксибутена-1 (II). 6,5 г неопределенного эфира (II) смешано со 100 мл воды и при непрерывном перемешивании в течение 3,5 часов маленькими порциями внесено 20 г перманганата калия. Температура смеси поддерживалась в пределах $8-10^\circ$. На следующий день перекись марганца отфильтрована, многократно промыта горячей водой. Водный раствор солей выпарен досуха на водяной бане, и остаток подкислен соляной кислотой. Кислоты тщательно экстрагированы эфиром, и раствор высушен сульфатом магния. После отгонки большей части эфира выпали кристаллы бензойной кислоты [5] с т. пл. после перекристаллизации $120-121^\circ$ (т. пл. смешанной пробы не дает депрессии с известным образцом). Остаток перегнан в вакууме. Получена α -метоксипропионовая кислота с т. кип. 67° при 3 мм, n_D^{20} 1,4140. α -Метоксипропионовая кислота имеет т. кип. $108-110^\circ$ при 30 мм, n_D^{20} 1,4180 [6].

1-Фенил-1-ацетокси-3-метоксибутан (III). Смесь 60 мл ледяной уксусной кислоты, 10 г ацетата натрия и 13 г хлорида (I, $R=CH_3$) нагревалась в колбе с обратным холодильником в течение 36 часов при $108-110^\circ$. После охлаждения к реакционной смеси добавлено 15 мл воды, смесь экстрагирована эфиром, высушена сульфатом натрия, и после удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 11 г ацетата (III), т. кип. 97° при 2 мм; n_D^{20} 1,4870; d_4^{20} 1,0260. M_{RD} найдено 61,93, вычислено 61,16.

Найдено %: С 70,64; Н 8,31

$C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 70,27; Н 8,20.

1-Фенил-3-метоксибутанол-1 (IV). Смесь 60 мл 15%-ного водного раствора едкого кали и 15 г хлорида (I, $R=CH_3$) нагревалась в колбе с обратным холодильником в течение 36 часов при 100° . После охлаждения продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 12 г алкоксиспирта (IV), т. кип. 124° при 6 мм; n_D^{20} 1,5025; d_4^{20} 1,0140. M_{RD} найдено 52,56, вычислено 52,40.

Найдено %: С 73,66; Н 8,88

$C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 73,41; Н 8,91.

Гидролиз ацетата (III). Смесь 7 г ацетата (III) и 50 мл 5%-ного раствора едкого кали при перемешивании нагревалась в течение 50 часов при 90° . После соответствующей обработки получено 4,5 г 1-фенил-3-метоксибутанола-1 (IV), идентичного спирту, полученному гидролизом хлорида (I, $R=CH_3$), т. кип. 125° при 6 мм, n_D^{20} 1,5018.

1-Фенил-1-этокси-3-метоксибутан (V). К смеси 15 г порошкообразного едкого кали и 70 мл этилового спирта при перемешивании в течение 25 минут прибавлено по каплям 15 г хлорида (I, $R=CH_3$). Реакционная масса нагревалась на водяной бане при $65-70^\circ$ в течение 14 часов. Смесь экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 12,5 г ожидаемого эфира (V), т. кип. $70-71^\circ$ при 1 мм; n_D^{20} 1,5177; d_4^{20} 0,9526. MR_D найдено 61,82, вычислено 66,04.

Найдено %: С 75,37; Н 9,57
 $C_{13}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 75,00; Н 9,61.

1-Фенил-1-фениламино-3-метоксибутан (VI). Смесь 10 г хлорида (I, $R=CH_3$), 9 г свежеперегнанного анилина и 10 мл воды при непрерывном перемешивании нагревалась в течение 25 часов при $85-90^\circ$. Охлажденная реакционная смесь экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 12,5 г (84,34%) 1-фенил-1-фениламино-3-метоксибутана, т. кип. 162° при 1 мм; n_D^{20} 1,5438; d_4^{20} 1,0040. MR_D найдено 92,60, вычислено 93,26.

Найдено %: N 5,51
 $C_{20}H_{21}ON$. Вычислено %: N 4,71.

В ы в о д ы

Показано, что α -хлоралкиловые эфиры в присутствии хлористого цинка в растворе эфира присоединяются к стиrolу с образованием γ -хлорэфиров ароматического ряда, и изучены некоторые превращения 1-фенил-1-хлор-3-метоксибутана.

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 19 VI 1962

Ս. Հ. Վարդանյան և Ֆ. Վ. Դանգյան

α -ՔԼՈՐԱԼԿԻԼԵԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ՍՅԻՐՈՒՄԵՆ ԵՎ 1-ՖԵՆԻԼ-1-ՔԼՈՐ-3-ՄԵԹՕՔՍԻԲՈՒՏԱՆԻ ՓՈՒԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Աշխատանքի նպատակն է եղել իրականացնել α -քլորալկիլեթերների և ստիրոլի միացման ռեակցիան: Պարզված է, որ α -քլորալկիլեթերները ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում են ստիրոլին, առաջացնելով γ -քլորեթերներ (I): Քլորիդի (I, $R=CH_3$) կառուցվածքը ապացուցված է սպիրտալին լուծույթում, նատրիումի էթիլատի ներդրոծությամբ պոկելով քլորաջրածինը և ստացված պրոդուկտը օքսիդացնելով:

Յուլց է տրված, որ քլորիդ (I, $R=CH_3$) քացախաթթվի լուծույթում սկսկցիալի մեջ է մտնում նատրիումի ացետատի հետ, տալով ացետատ (III): Վերջինիս հիդրոլիզով ստացվել է սպիրտ (IV), որը իդենտիկ է քլորիդի (I, $R=CH_3$) հիդրոլիզից ստացված սպիրտին: Քլորիդ (I, $R=CH_3$) տաքացնելով էթիլալկոհոլի լուծույթում կծու կալիումի ներկալուծվածք առաջացել է 1-մեթօքսի-1-ֆենիլ-3-էթօքսիբուտան (V): Քլորիդը ռեակցիալի մեջ է մտնում անիլինի հետ, տալով γ -ամինոնիթեր (VI):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Англ. пат. 423.520 [С. 1935, II, 920]; Пат. США 2.024.749 [С. 1936, I, 4071]; Ш. Мамедов, ЖОХ 27, 1499 (1957).
2. F. Straus, W. Till, Lieb. Ann. 525, 151 (1936); Н. Пудовик, Б. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН 4, 427 (1946).
3. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 133 (1961); С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 63 (1962).
4. Ш. Мамедов, Д. Н. Хидиров, Азерб. хим. журнал 2, 29 (1961).
5. Словарь орг. соед. I. ИЛ, Москва, 1949, 224.
6. D. Gauthier, Ann. chim. Phys. 16, 315 (1909).

С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян и Ш. О. Баданян

Химия винилацетилена

Сообщение XXXVI. Конденсация винилацетилена и изопропенилацетилена с альдегидами и кетонами в присутствии порешкообразного едкого кали без растворителя

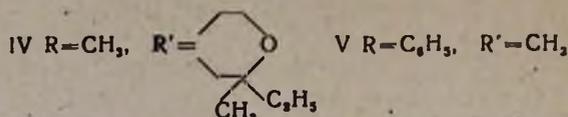
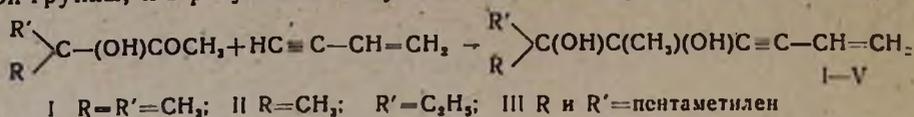
Винилацетиленовые спирты стали хорошими исходными веществами для органического синтеза: на их основе синтезирован ряд ценных продуктов и полупродуктов, нашедших практическое применение [1].

Из всех известных методов синтеза винилацетиленовых спиртов наиболее простым является метод Назарова [2], который однако обладает некоторыми существенными недостатками: он неприменим в синтезе вторичных винилацетиленовых спиртов. Поэтому синтез последних осуществляют или по методу Иоцича [3], или с применением щелочных металлов в жидком аммиаке. Неудобство этих методов заключается в исключительной чувствительности альдегидов к влаге, в присутствии которой резко снижается выход ожидаемых спиртов [4], а также в применении при этих методах больших количеств эфира, аммиака и т. д.

Исследования нашей лаборатории в области превращений винилацетиленовых спиртов вызвали необходимость разработки более простого метода синтеза этих соединений. Недавно в одном из сообщений нашей лаборатории был описан новый метод синтеза винилацетиленовых спиртов путем конденсации винилацетиленовых углеводородов с альдегидами и кетонами под влиянием порошкообразного едкого кали без растворителя [5]. Преимущество этого метода заключается в том, что в отсутствие растворителя сильно повышается скорость реакции, в результате чего становится возможным проведение реакции даже с кетонами, очень чувствительными к щелочам (тетрагидропиран-4-оны и др.). Кроме того, этот метод дает возможность синтезировать недоступные ранее вторичные винилацетиленовые спирты путем конденсации альдегидов с винилацетиленовыми углеводородами.

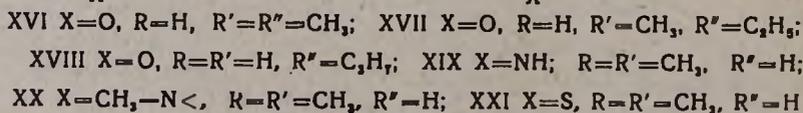
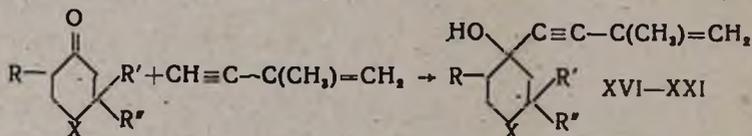
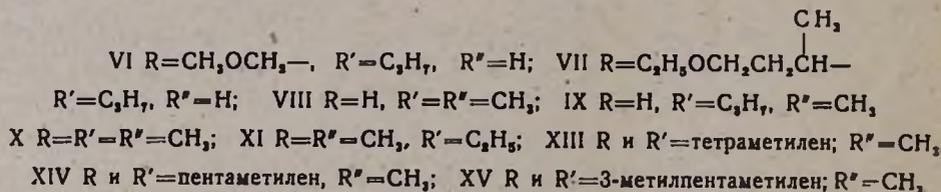
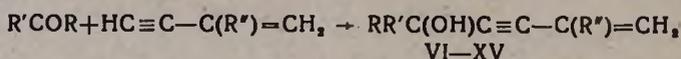
Нам казалось интересным изучить возможность конденсации винилацетилена и изопропенилацетилена с кетонами ароматического, алициклического и гетероциклического рядов, а также с кетонами, содержащими разные функциональные группы (окси-, алкокси-, ацетокси- и т. д.). Оказалось, что по этому методу винилацетилен конденсируется с α -кетонами с образованием ожидаемых гликолей винилацетиленового ряда (I—IV).

При конденсации ацетата α -кетола (фенилметилацетилкарбинола) с винилацетиленом в условиях реакции происходит гидролиз ацетатной группы, и в результате получается соответствующий гликоль (V):



Метил- β -алкоксиэтилкетоны оказались совершенно не способными вступать в конденсацию с винилацетиленом в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителя; по-видимому, под влиянием щелочи они уплотняются [6].

Интересно отметить, что, в противоположность β -алкоксикетонам, α - и γ -алкоксикетоны конденсируются с винилацетиленом в вышеописанных условиях и образуют алкоксивинилацетиленовые спирты (VI, VII). Показано также, что и изопропенилацетилен способен конденсироваться с альдегидами и кетонами вышеописанным методом с образованием ожидаемых винилацетиленовых спиртов (VIII—XI). Ациклические и гетероциклические кетоны конденсируются с изопропенилацетиленом аналогично, и образуются соответствующие карбинолы (XIII—XX):



Ацетофенон и бензофенон в вышеописанных условиях способны конденсироваться с винилацетиленом и изопропенилацетиленом, и при этом получают ожидаемые карбинолы (XXII—XXV):

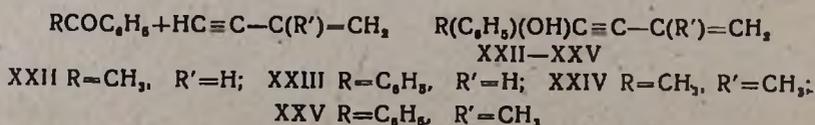
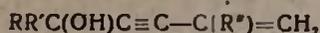
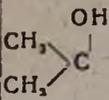


Таблица 1



R	R'	R''	Кол. исх. веществ в г			Время в часах	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	Литературная ссылка
			КОН	углеводород	альдегид или кетон					
CH ₃	H	CH ₃	12	6	10	24	42	68/12	1,4748	[8]
CH ₃	CH ₃	CH ₃	50	33	40	24	82	60/10	1,4738	[2]
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	50	33	40	24	90	60—61/6	1,4742	[2]
CH ₃		H	8	20	4—9	4	59	78—79/2	1,4932	[9]
CH ₃ OCH ₃	C ₆ H ₇	H	6	20	6	4	73	88—89/3	1,4750	[10]
—		CH ₃	40	25	34	4	70	*		[2]
—		CH ₃	40	22	38	24	79	**		[2]
CH ₃	C ₆ H ₅	H	50	50	35	24	62	120/5	1,5570	[11]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	40	40	35	24	64	168/3	—	[12]

* Т. пл. 58°.

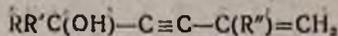
** Т. пл. 50—51°.

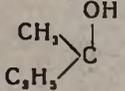
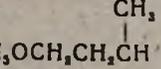
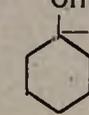
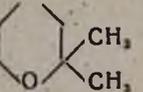
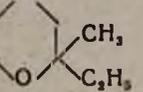
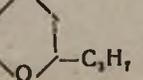
Экспериментальная часть

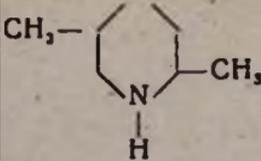
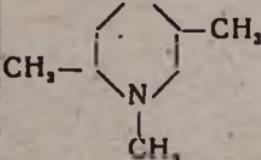
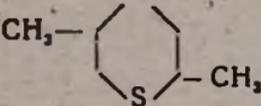
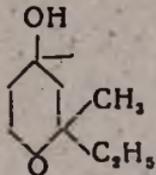
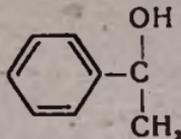
Исходные оксикетоны синтезированы известным способом [7].

Все опыты проводились в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой и термометром. В колбу загружалось необходимое количество порошкообразного едкого кали, и при охлаждении смесью соли и льда вносился углеводород (надо отметить, что увеличение количества углеводорода увеличивает выход карбинола). Затем при энергичном перемешивании в колбу вносился соответствующий альдегид или кетон с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше—5°. Перемешивание продолжалось от 2 до 5 часов. При охлаждении добавлялся эфир, и реакционная смесь обрабатывалась водой в двойном по весу количестве от взятой щелочи, и потом эфирный экстракт нейтрализовался разбавленной соляной кислотой. После высушивания эфирного экстракта и отгонки эфира остаток перегонялся в вакуумме. Все синтезы осуществлены по методу, описанному нами ранее [5]. Условия реакции и константы полученных винилацетиленовых спиртов, известных в литературе, приведены в таблице 1, а неизвестных спиртов—в таблице 2.

Таблица 2



R	R'	R''	Кол. исх. веществ в г				Время в часах	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %			
			КОН	углеводород	альдегид или кетон	найдено						вычислено	найдено		вычислено		
													С	Н	С	Н	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
H	C ₂ H ₅	CH ₃	20	11	13	24	44	98/12	1,4780	0,8910	43,86	40,81	72,04	10,21	71,42	9,52	
CH ₃		H	7	20	5	4	69	90-91*/4	—	—	—	—	71,80	9,28	71,42	9,52	
C ₂ H ₅		H	3	8	1	4	38,5	115/4	1,4750	0,9224	68,35	67,55	74,84	10,84	75,00	10,71	
—		CH ₃	30	22	30	24	80	105/4	1,5114	0,9866	—	—	79,86	9,92	80,00	9,33	
CH ₃		H	5	15	5	4	87,8	**	—	—	—	—	74,35	9,15	74,22	9,27	
—		CH ₃	40	22	40	24	65	122/5	1,4952	0,9952	56,85	56,11	74,12	9,40	74,22	9,26	
—		CH ₃	40	22	40	24	71	131-132/4	1,4972	0,9907	61,44	60,73	76,33	10,0	75,96	9,61	
—		CH ₃	20	11	20	24	67	118/2	1,4922	0,9914	60,87	60,73	76,10	9,89	75,96	9,61	

1	2	3	4	5	6	7	8
—		CH ₃	20	11	21	24	68
—		CH ₃	20	11	23	24	65
—		CH ₃	20	7	15	24	60
CH ₃		H	3	15	2,7	4	43,5
CH ₃		H	5	20	4,8	4	60
CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	15	5	12	24	57
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	15	5	12	24	55

* T. пл. 25—26°.

** T. пл. 94—95°.

9	10	11	12	13	14	15	16	17
135/6	1,5105	—	—	—	74,52	9,93	74,61	9,84
129/5	1,5020	—	—	—	75,46	10,16	75,36	10,14
140—111/3	1,5238	—	—	—	68,57	9,18	69,22	8,57
130	—	—	—	—	70,53	9,25	70,59	9,24
140/3	—	—	—	—	77,61	7,51	77,77	7,40
108—9/3	1,5520	—	—	—	83,84	7,41	83,87	7,50
162/1	1,5920	—	—	—	86,45	6,78	86,85	6,22

В ы в о д ы

Проведено дальнейшее изучение нового метода синтеза винил-ацетиленовых спиртов конденсацией альдегидов и алифатических, алициклических, ароматических и гетероциклических кетонов с винил-ацетиленом и изопропенилацетиленом в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителя.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 VIII 1962

Ս. Ն. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամագործյան և Շ. Ն. Բադանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXXVI: Վինիլացետիլենի և իզոպրոպենիլացետիլենի կոնդենսացումը կետոնների ու ալդեհիդների հետ առանց լուծիչի փաշիացրած կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ

Ա մ փ ո փ ու մ

Շարունակված է մեր մշակված մեթոդի ուսումնասիրությունը: Փոշիացրած կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ առանց լուծիչի վինիլացետիլենը կոնդենսավում է մի շարք ալդեհիդների ու կետոնների հետ, որոնք պարունակում են օքսի-և ացետօքսի խմբեր: Նույն պայմաններում վինիլացետիլենը և իզոպրոպենիլացետիլենը կոնդենսվել են ալիֆատիկ, ալիցիկլիկ, արոմատիկ և հետերոցիկլիկ կետոնների ու ալդեհիդների հետ: Ուսումնասիրության արդյունքները բերված են 1-ին և 2-րդ աղյուսակներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Несмьянов, Вестник АН СССР 22, 3, 8 (1952); И. Н. Назаров, Труды Всесоюзной инструментальной конференции 3, 22—27, III, 1943.
2. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 3, 683 (1938).
3. Ж. И. Иоцич, ЖРФХО 34, 239 (1902); Bull. Soc. Chim. France [3] 30, 208 (1913).
4. C. Furd, W. McPhee, J. Am. Chem. Soc. 69, 239 (1947).
5. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 108 (1959); С. А. Вартамян, Ш. Л. Шагбатын, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 577 (1961).
6. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 20, 1582, 1829 (1950); И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ 24, 1953 (1954); 25, 109 (1955).
7. С. Г. Мацоян, Г. А. Чухаджян, С. А. Вартамян, ЖОХ 30, 1202 (1960).
8. И. Н. Назаров, А. Н. Елизарова, Изв. АН СССР, ОХН 1940, 189.
9. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 129.
10. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 45 (1959).
11. H. Carothers, A. Jacobson, J. Am. Chem. Soc. 55, 1097 (1933).
12. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 347 (1957).

А. А. Дургарян, А. С. Григорян и О. А. Чалтыкян

Сополимеризация винилацетата с 1,3-дихлорбутеном-2 и превращения полученного сополимера

Химические свойства 1,3-дихлорбутена-2 довольно подробно исследованы с целью наиболее рационального использования этого побочного продукта некоторых производств [1]. 1,3-Дихлорбутен-2 под действием катализаторов Фриделя-Крафтса не полимеризуется, а подвергается поликонденсации [2]; под действием тех же катализаторов он теломеризуется с сопряженными диенами [3].

Как показали наши опыты, 1,3-дихлорбутен-2 один не полимеризуется по радикальному механизму. Поэтому интересно было исследовать его способность к радикальной сополимеризации.

Нами исследована сополимеризация 1,3-дихлорбутена-2 с винилацетатом в ампулах, а также в колбе с обратным холодильником. В качестве инициатора использована в основном перекись бензоила (2 мол. %).

Исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при 80°C (таблица 1), и по этим данным рассчитаны по формуле Майо и Льюиса [4] относительные активности винилацетата (M_1) и 1,3-дихлорбутена-2 (M_2):

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{[m_2]}{[m_1]} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right]$$

Найдены $r_1 = 4,8 \pm 0,9$; $r_2 = 0,0$. Согласно этим значениям, рассчитана кривая зависимости состава сополимера от состава исходной смеси (рис. 1) и сопоставлена с экспериментально найденными точками.

Нами исследована также зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси. Полученные данные приведены на рисунке 2. Как видно из него, с повышением относительного количества 1,3-дихлорбутена-2 в исходной смеси скорость сополимеризации уменьшается.

По этим данным и данным анализа на хлор в сополимере вычислен максимальный процент превращения винилацетата в зависимости от состава исходной смеси (рис. 3). Из

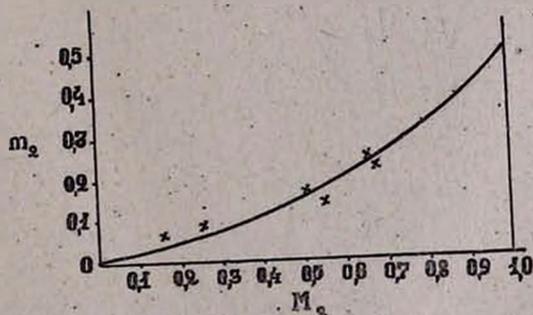


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от исходной смеси (сплошная кривая—теоретически рассчитанная; крестики—экспериментально найденные точки).

Таблица 1

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси для пары
винилацетат—1,3-дихлорбутен-2

№№	Мономеры	Молярная доля моно- мера в ис- ходной смеси	Процент превращения	Содержание хлора в сопо- лимере в %	Молярная доля моно- мера в сопо- лимере
1	M ₁ M ₂	0,35 0,65	11,2	17,5	0,77 0,23
2	M ₁ M ₂	0,33 0,67	4,2	16,8	0,78 0,22
3	M ₁ M ₂	0,5 0,5	6,9	12,05	0,84 0,16
4	M ₁ M ₂	0,75 0,25	4,8	6,8	0,91 0,09
5	M ₁ M ₂	0,45 0,55	5,1	10,08	0,87 0,13
6	M ₁ M ₂	0,85 0,15	6,6	5,03	0,94 0,06

(M₁—винилацетат, M₂—1,3-дихлорбутен-2)

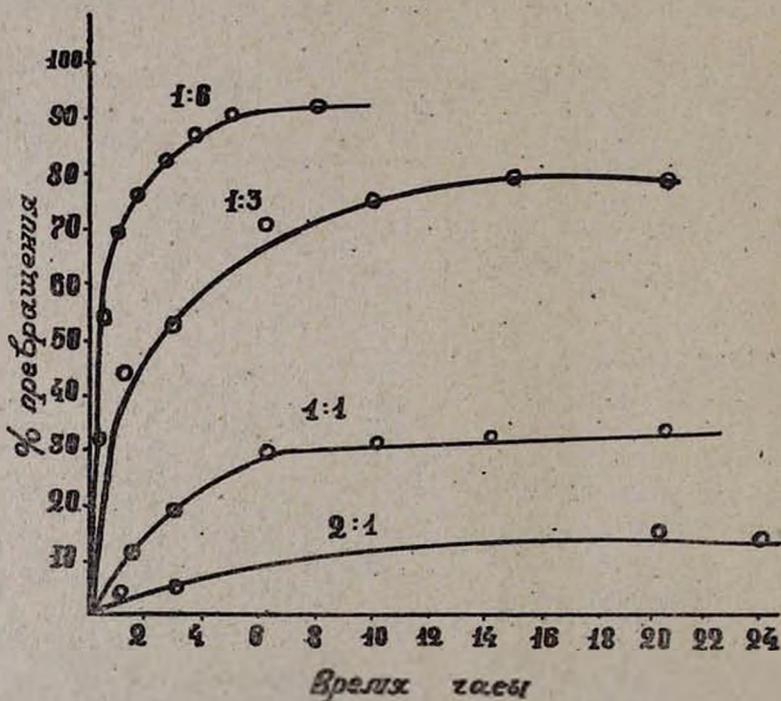


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси (цифры над кривыми показывают отношения молей 1,3-дихлорбутена-2 к винилацетату в исходной смеси).

графика следует, что, чем выше содержание 1,3-дихлорбутена-2 в смеси, тем ниже максимальный процент превращения винилацетата.

Как показывают данные таблицы 2, с повышением молярного процента 1,3-дихлорбутена-2 в исходной смеси характеристическая вязкость полученного сополимера уменьшается.

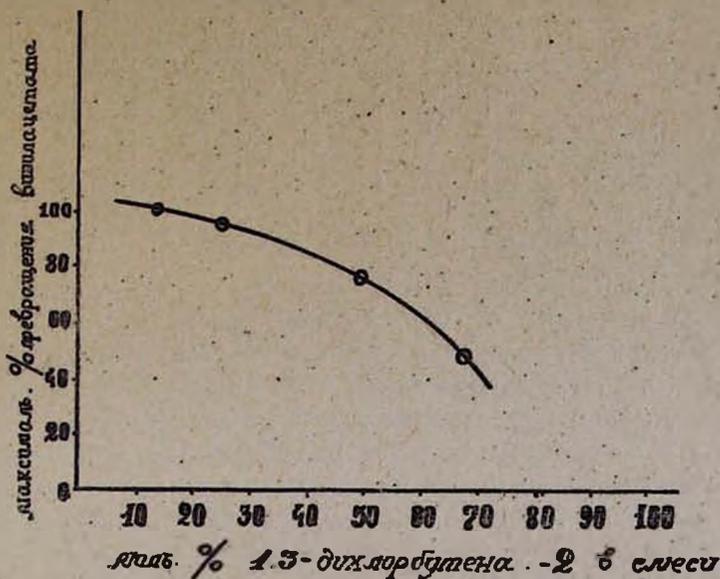


Рис. 3. Зависимость максимального процента превращения винилацетата в зависимости от состава исходной смеси.

Полученные закономерности изменения скорости сополимеризации и характеристической вязкости в зависимости от состава исходной смеси находятся в согласии с уже найденными закономерностями полимеризации и сополимеризации аллиловых соединений [5]. Эти закономерности объясняются переносом цепи 1,3-дихлорбутеном-2 с одновременным слабым ингибированием реакции. Так как вследствие переноса цепи 1,3-дихлорбутеном-2 молекулярные веса сополимеров низки, то мы попытались снижением температуры сополимеризации повысить молекулярный вес сополимера. Для этого сополимеризация 0,143 моль 1,3-дихлорбутена-2 и 0,85 моль винилацетата проведена при 80° (инициатор перекись бензоила), при 50 и 35° (инициатор перекись бензоила и муравьиная кислота с молярным отношением 1:1).

Как видно из таблицы 3, чем ниже температура сополимеризации, тем выше характеристическая вязкость, следовательно и молекулярный вес сополимера. Вместе с тем сильно снижается скорость сополимеризации.

Таблица 2
Зависимость характеристической вязкости сополимера от состава исходной смеси (сополимеризация проведена при 80°)

Моль. % 1,3-дихлорбутена-2 в исходной смеси	$[\eta]$ в бензоле при 30°
15	0,073
25	0,07
50	0,031
77	0,026

Таблица 3

Сополимеризация винилацетата (0,85 моль. %) с 1,3-дихлорбутеном-2 при разных температурах. Анализы и характеристические вязкости полученных продуктов

№	Инициатор (2 моль. %)	Т. реак- ции в °С	Продолжи- тельность в часах	Выход в %	Хлор в %	$[\eta]$ в бен- золе при 30°
1	перекись бензоила	80	0,5	56,0	5,62	0,073
2	перекись бензоила с муравьиной кислотой (1:1) .	50	29	59,3	5,38	0,112
3	перекись бензоила с муравьиной кислотой (1:1) .	35	28	12,6	4,59	0,157

Нужно отметить, что при 35° под действием последнего инициатора винилацетат один полимеризуется быстрее. Так как 1,3-дихлорбутен-2 является переносчиком цепи и малоактивным мономером, то могло бы возникнуть сомнение, что 1,3-дихлорбутен-2 не сополимеризуется с винилацетатом, а теломеризуется (крайний случай переноса цепи одним из мономеров), что действительно имеет место при катионном механизме реакции 1,3-дихлорбутена-2 с диенами [3]. В нашем случае в пользу сополимеризации говорят следующие данные:

1. С изменением температуры реакции состав сополимера изменяется незначительно, а характеристическая вязкость, следовательно и молекулярный вес, более резко (таблица 3).

2. У продукта [теломеризации только половина хлора должна быть активной при превращениях, а у полученного нами продукта при реакциях с диметиламином и тиомочевинной больше половины хлора удаляется из сополимера.

3. Для одного из сополимеров вышеприведенного ряда методом светорассеяния* найден молекулярный вес 11000, а по анализу на хлор, если считать, что в каждую макромолекулу входит одна молекула 1,3-дихлорбутена-2, вычисленный молекулярный вес был бы равен 1185.

Несмотря на то, что первый—средневесовой молекулярный вес, а последний—среднечисловой, такое большое различие говорит в пользу сополимеризации.

Как уже отмечалось, нами исследованы реакции полученных сополимеров с тиомочевинной и диметиламином. При взаимодействии сополимера с тиомочевинной образуется соль замещенной изотиомочевинины. Последняя под действием водно-спиртового раствора едкого натра омыляется. Одновременно подвергаются алкоголизу и ацетатные группы. Таким образом, получают соединения, содержащие хлор, меркаптоацетатные и гидроксильные группы; содержание меркаптогрупп изменяется от 3,5 до 9,0%. Эти данные приведены в таблице 4.

* Эту работу выполнила сотрудница лаборатории Р. В. Егоян, за что выражаем ей благодарность.

Таблица 4

Реакция сополимера с тиомочевинной

№	Реагенты	Количество в г	Состав сополи- мера в моль. %		Выход в г	Анализ продукта в %			Состав полученного продукта в моль. %			
			групп— C ₂ H ₃ Cl*	групп— C ₄ H ₅ O ₂		Cl	S	групп— C ₂ H ₃ O ₂	групп— C ₂ H ₃ Cl	групп— C ₄ H ₅ O ₂	групп— CH ₂ ·CH OH	групп— CH ₂ ·CH HS
1	тиомочевина едкий натр	2,4 1,2	15	86	5,2	4,34	3,27	11	6,2	9,6	79	5,2
2	тиомочевина едкий натр	3,1 2,0	23,4	76,6	6,3	4,67	5,2	19,5	6,8	11,9	73	8,45
3	тиомочевина едкий натр	4,2 2,6	32,4	67,6	5,5	3,7	8,23	7,2	5,3	5,5	76,5	12,3

* В реакциях сополимера в качестве самостоятельной единицы выступает группа C₂H₃Cl—половина молекулы 1,3-дихлорбутена-2.

Таблица 5

Реакция сополимера с диметиламином

Реагенты	Количество в г	Состав исходного сополимера в моль. %		Выход в г	Анализ продукта в %			Состав полученного продукта в моль. %				Продолжитель- ность реакции при комнатной температуре
		C ₂ H ₃ Cl*	C ₄ H ₅ O ₂		Cl	N	C ₂ H ₃ O ₂	C ₂ H ₃ Cl	C ₄ H ₅ O ₂	CH ₂ CH OH	C ₄ H ₅ N	
сополимер диметиламин спирт	9,0 3,55 30	23,4	76,6	7,25	7,8	0,72	40,0	10,7	41,6	44,5	3,4	24
сополимер диметиламин спирт	7,0 2,25 20	23,4	76,6	5,0	6,1	1,07	42,5	11,7	49,04	34,02	5,24	48
сополимер диметиламин спирт	15 9,9 80	23,4	76,6	13,0	8,54	2,32	34,4	15,72	38,51	33,86	11,61	71
сополимер диметиламин спирт	5,0 2,25 20	32,4	67,6	3,0	9,3	1,73	33,5	17,6	42,4	42,0	8,1	48
сополимер диметиламин спирт	6,0 3,55 30	32,4	67,6	4,0	6,01	1,07	30,5	11,1	30,8	53,5	4,65	24

* См. примечание к таблице 4.

Взаимодействие сополимеров с диметиламином сопровождается частичным удалением ацетатных групп, и получаются продукты, содержащие хлор, гидроксильные, ацетатные и аминогруппы. Содержание азота в продукте изменяется от 1,0 до 2,3% (см. таблицу 5).

Экспериментальная часть

Использованы ректификаты винилацетата и 1,3-дихлорбутена-2, которые подвергнуты тщательной сушке и повторной перегонке. Винилацетат — т. кип. $59^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,3656; 1,3-дихлорбутен-2 — т. кип. $125-126^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,4730. Перекись бензоила (технический продукт) очищена переосаждением хлороформного раствора метанолом. Сополимеризация проводилась в закрытых ампулах в термостате с регулированием температуры с точностью $\pm 0,2^{\circ}$. После открытия ампулы содержимое растворялось в бензоле, и полимер осаждался легкой фракцией бензина. Осадок полимера выделялся, высушивался, растворялся в бензоле и снова осаждался легким бензином (т. кип. до 100°). Эта операция повторялась два раза.

Взаимодействие сополимеров с тиомочевинной (получение политиола). Навески сополимера (10 г) и тиомочевины (различные количества, см. табл. 4) растворялись в 8 мл метанола и нагревались с обратным холодильником на кипящей водяной бане 10 часов. Затем добавлялся едкий натр (количество см. табл. 4), растворенный в 4 мл дистиллированной воды, и смесь нагревалась в атмосфере азота еще 2—3 часа. После подкисления раствора выделившийся осадок отсасывался, промывался эфиром и дистиллированной водой, высушивался на воздухе, а затем в вакуум-эксикаторе. Состав полученных продуктов приведен в таблице 4.

Взаимодействие сополимеров с диметиламином. Спиртовой раствор диметиламина и сополимера оставлялся при комнатной температуре в течение 1—3 дней. Затем реакционная смесь нагревалась с обратным холодильником 13—15 часов. После отгонки спирта остаток растворялся в бензоле и промывался 0,5 н. раствором едкого натра и водой. Из бензольного раствора продукт дважды переосаждался бензином. После высушивания в продукте определялись азот, хлор и ацетатные группы* (количественные данные приведены в таблице 5).

Выводы

1. Доказано, что 1,3-дихлорбутен-2 (M_2) сополимеризуется с винилацетатом (M_1) (относительные активности: $r_1 = 4,8 \pm 0,9$; $r_2 = 0,0$) и что при этом происходит передача цепи 1,3-дихлорбутеном-2 с ингибированием реакции.

2. При взаимодействии сополимеров (разного состава) 1,3-дихлорбутена-2 и винилацетата с тиомочевинной получены политиолполиспирты.

3. Средневесовые молекулярные веса сополимеров 1,3-дихлорбутена-2 с винилацетатом порядка 11000.

Ереванский государственный университет
Проблемная лаборатория физико-химии полимеров

Поступило 24 VII 1962

* Элементарные анализы выполнены сотрудницей лаборатории В. С. Кишоян, за что выражаем ей благодарность.

Ա. Հ. Դուրզարյան, Ա. Ս. Գրիգորյան և Հ. Հ. Ձալրիկյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՀԱՍԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ 1,3-ԴԻՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-Ի
ՀԵՏ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՀԱՍԱՊՈԼԻՄԵՐԻ ՓՈՒՍԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Կրականությունից հայտնի է, որ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը պոլիկոնդենսացում է Ֆրիդել-Կրաֆտսի կատալիզատորների ազդեցության տակ և նույն կատալիզատորների ներկայությամբ տեղումնրվում է 1,3-դիենների հետ:

Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի պոլիմերման և համապոլիմերման հնարավորությունը ռադիկալային մեխանիզմով: Մեր փորձերը ցույց տվեցին, որ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը չի պոլիմերվում՝ նրա վրա 80°-ում քինոդիլակրոքսիդով ազդելիս, սակայն համապոլիմերվում է վինիլացետատի հետ նույն պայմաններում:

Ուսումնասիրել ենք վինիլացետատի և 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի համապոլիմերի բաղադրության կախումը այդ մոնոմերների պարունակությունից, ելալին խառնուրդում՝ փոքր փոխարկումները դեպքում և ստացված տվյալներից հաշվել ենք այդ մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունները ($r_1 = 4,8 \pm 0,9$; $r_2 = 0,0$):

Ուսումնասիրելով համապոլիմերման արագության կախումը ելալին խառնուրդի բաղադրությունից, ապացուցել ենք, որ ինչքան շատ է 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի քանակությունը խառնուրդում, այնքան դանդաղ է ընթանում ռեակցիան, միաժամանակ փոքրանում է վինիլացետատի մաքսիմում փոխարկման սովորը:

1,3-Դիքլորբուտեն-2-ի քանակը ելալին խառնուրդում ավելացնելիս ստացված համապոլիմերի բնութագրական մածուցիկությունը փոքրանում է:

Նշված օրինաչափությունները բացատրվում են 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի կոդմից շղթայի փոխանցումով, որը կատարվում է միաժամանակյա ռեակցիայի թույլ ինհիբիցումով:

Ուսումնասիրելով ջերմաստիճանի ազդեցությունը ստացված համապոլիմերի մոլեկուլյար կշռի վրա, դտնված է, որ ինչքան ցածր է ջերմաստիճանը, այնքան մեծ է ստացված նյութի բնութագրական մածուցիկությունը, հետևաբար և մոլեկուլյար կշիռը:

Ուսումնասիրել ենք նաև ստացված համապոլիմերի ռեակցիան թիոմիզանյութի և դիմեթիլամինի հետ. ստացել ենք պոլիմերներ, որոնք պարունակում են թիոլ և ամինո խմբեր (պոլիթիոլներ և պոլիամինո-միացություններ):

Л И Т Е Р А Т У Р А

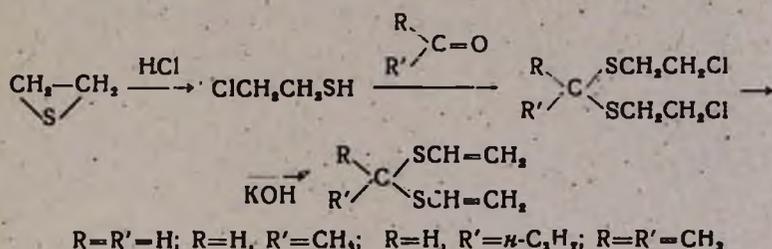
1. В. И. Исагулян, Г. Т. Татевосян, Г. Т. Есаян, Усп. химии 19, 744 (1950).
2. А. Л. Клебанский, А. Г. Саядян, М. Г. Бархударян, ЖОХ 28, 569 (1958).
3. А. Л. Клебанский, А. Г. Саядян, М. Г. Бархударян, ЖОХ 28, 881 (1958); А. А. Петров, Х. В. Балян, Л. И. Бунина-Криворукова, Т. В. Яковлева, ЖОХ 28, 2518 (1959).
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1594 (1944).
5. P. D. Bartlett, R. Altschul, J. Am. Chem. Soc. 67, 812, 816 (1945); P. D. Bartlett, F. Tate, J. Am. Chem. Soc. 75, 91 (1953).

С. Г. Мацюян и А. А. Саякян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

Сообщение XVIII. Синтез и изучение радикальной полимеризации дивинилмеркапталей и дивинилмеркаптолов

Ранее, в кратком сообщении, нами была отмечена возможность синтеза сернистых аналогов поливинилацеталей путем циклической полимеризации дивинилмеркапталей и дивинилмеркаптолов [1]. В настоящей работе описывается синтез и циклическая полимеризация дивинилмеркапталей формальдегида, ацетальдегида и *n*-масляного альдегида, а также дивинилмеркаптола ацетона. Синтез этих непредельных сернистых соединений производился по следующей схеме:



Первые две стадии синтеза—присоединение хлористого водорода к этиленсульфиду и конденсацию образующегося продукта с альдегидами или ацетоном осуществляли в одну операцию без выделения тиоэтиленхлоргидрина. Образующиеся β,β' -дихлордиэтилмеркапталей (и меркаптол) весьма токсичны* и разлагаются при разгонке, вследствие чего дальнейшую стадию синтеза проводили с сырыми продуктами. Реакцию дегидрохлорирования осуществляли в вакууме (60—50 мм) нагреванием сырого дихлормеркапталей с порошкообразным едким кали при 130—150° с одновременной отгонкой образующихся при этом мономера и воды. Следует указать, что процесс дегидрохлорирования β,β' -дихлордиэтилмеркапталей протекает сравнительно легче, в более мягких условиях, чем дегидрохлорирование β,β' -дихлордиэтилацеталей [2—5]. Все полученные таким образом дивинилмеркапталей исследуемых альдегидов и дивинилмеркаптол ацетона представляют собой бесцветные жидкости с неприятным запахом, перегоняющиеся в вакууме без разложения; выходы чистых мономеров в пересчете на этиленсульфид составляют 30—35%.

* β,β' -Дихлордиэтилмеркапталей (меркаптол) обладают сильным кожно-разрывным действием.

Исследование способности синтезированных мономеров к циклической полимеризации проводили в массе в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты. Оказалось, что в реакциях радикальной полимеризации дивинилмеркапталей проявляют близкую аналогию с дивинилацетатами. Блочная полимеризация полученных дивинилтиоацетатов, за исключением дивинилтиоформала, в условиях полимеризации изученных ранее дивинилацетатов (кеталей) [2—5] приводит к образованию линейных растворимых, эластичных полимеров. Растворимый полидивинилтиоформаль был получен лишь при термической полимеризации без инициатора или при длительном стоянии дивинилтиоформала на солнечном свете.

Для выяснения влияния продолжительности полимеризации на глубину превращения дивинилмеркапталей была проведена серия опытов при 60 и 80° в присутствии 1 мол % инициатора (рис. 1).

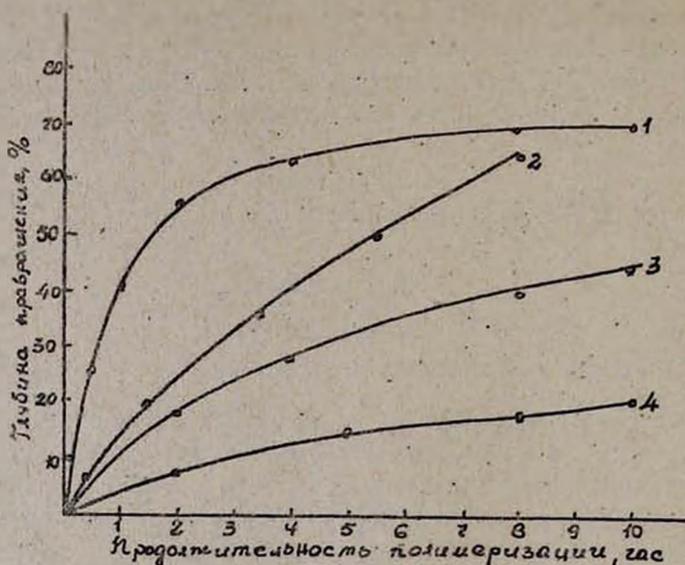


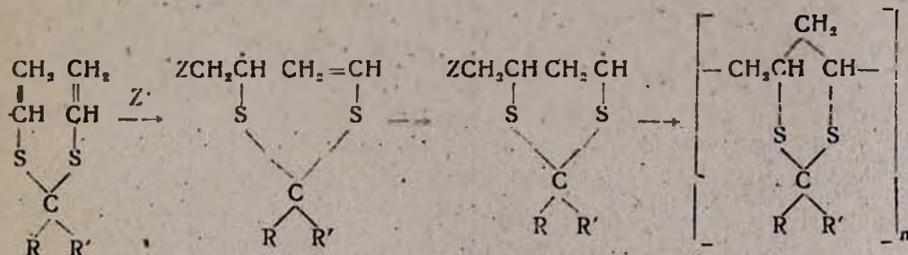
Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации от продолжительности реакции. Инициатор—1 мол. % динитрила азонизомасляной кислоты (от мономера). 1—Дивинилтиобутираль, 80°; 2—Дивинилтиоэтаналь, 60°; 3—Дивинилтиобутираль, 60°; 4—Дивинилтиокеталь ацетона, 60°.

Как видно из рисунка 1, увеличение альдегидного остатка дивинилтиоацетатов и понижение температуры реакции замедляют процесс полимеризации. Кинетические кривые полимеризации дивинилтиобутираля, дивинилтиоэтанала и дивинилтиокетала ацетона при 60° схожи, но заметно отличаются от кинетической кривой полимеризации дивинилтиобутираля при 80°. Глубина полимеризации последнего при 80°, как и в случае дивинилацетатов [3], вначале возрастает и через 4—6 часов становится практически постоянной, тогда как выход полимеров при 60° непрерывно возрастает по мере увеличения продол-

жительности реакции. Этот факт, по-видимому, можно объяснить легкостью разложения динитрила азоизомасляной кислоты при 80° в среде изучаемых мономеров, вследствие чего концентрация инициатора к концу первых 4—6 часов практически падает до нуля.

Продукты полимеризации дивинилмеркапталей представляют собой эластичные каучукообразные полимеры, растворимые в ароматических и хлорзамещенных углеводородах. Характеристическая вязкость очищенных образцов полидивинилмеркапталей колеблется от 0,1 до 0,2. В этих полимерах ИК спектры не обнаруживают заметного количества остаточной ненасыщенности. Так, на рисунке 2 приведены спектры поглощения в области валентного колебания двойной связи* полидивинилтиоформаля (б) и полидивинилтиобутиряля (г); для сравнения на рисунке даны ИК спектры соответствующих мономеров.

Растворимость полученных полимеров и незначительное содержание винильных групп свидетельствуют о том, что полимеризация дивинилмеркапталей протекает главным образом по циклическому механизму с образованием циклов в главной цепи полимера, аналогично радикальной полимеризации дивинилацеталей [2—5]. Образующиеся полимеры содержат в качестве элементарного звена преимущественно 1,3-дитиодиоксановые кольца, связанные метиленовыми мостиками:



Рост цепи происходит в результате межмолекулярного нарастания циклических радикалов, которые в свою очередь образуются с помощью инициатора взаимодействием двух винильных групп мономера по типу „голова к хвосту“.

Как было отмечено выше, при изучении полимеризации дивинилтиоформаля в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, в отличие от других дивинилмеркапталей, наблюдалась желатинизация с образованием трехмерного нерастворимого полимера. Интересно отметить, что аналогичное явление ранее наблюдалось также при изучении полимеризации первого представителя дивинилацеталей—дивинилформаля. Склонность этого мономера к реакциям поперечного сшивания нами объяснена наличием некоторого количества трансoidalного поворотного изомера (конфигурации) в мономере, что было констатировано спектрами комбинационного рассеяния.

* Как известно [6], атомы серы, непосредственно примыкающие к двойной связи, значительно понижают частоту этой связи (1580—1585 см⁻¹).

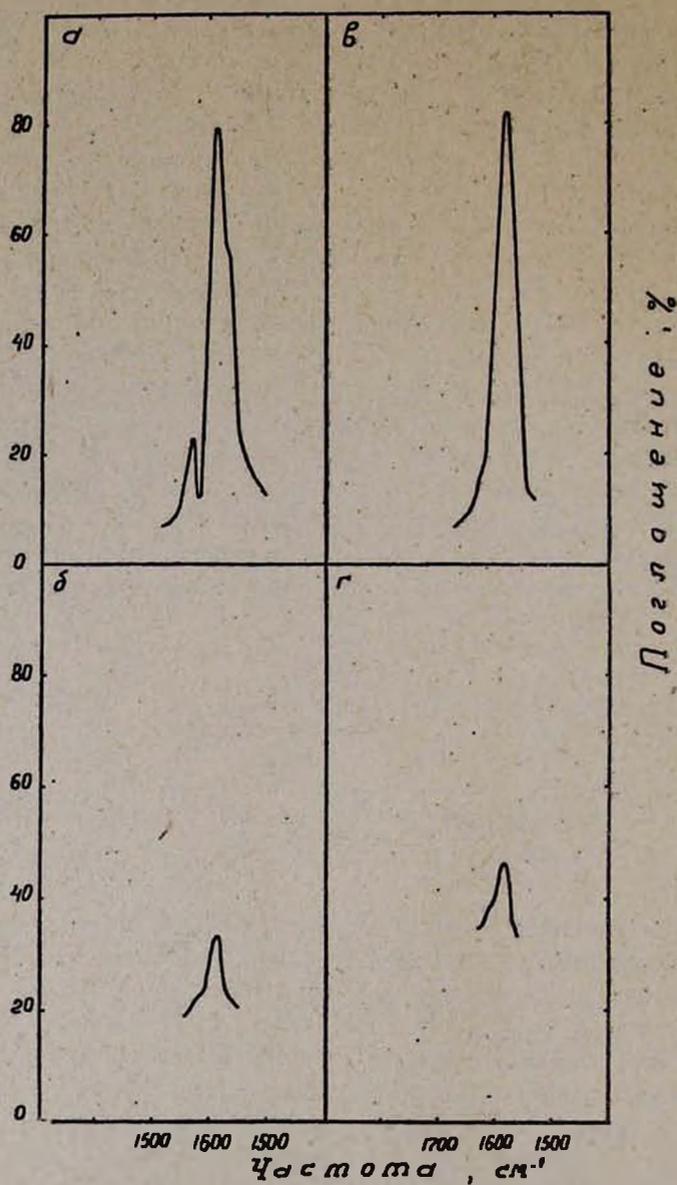
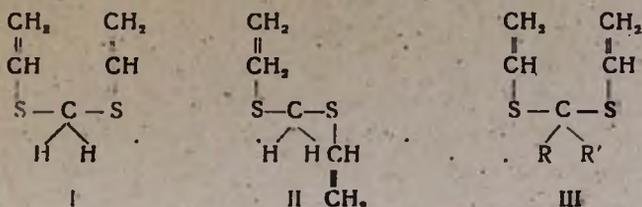


Рис. 2. ИК спектры поглощения в области валентных колебаний двойной связи: а—дивинилтиформаль, б—полидивинилтиформаль, в—дивинилтибутираль, г—полидивинилтибутираль.

Как и следовало ожидать, одновременное присутствие двух поворотных изомеров должно обуславливать появление дуплетов в спектрах. Действительно, для дивинилтиоформала в области двойной связи обнаружены две частоты— 1585 см^{-1} и 1630 см^{-1} , в то время как для двойной связи высших дивинилмеркапталей найдена одна частота— $1580\text{—}1585\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, а, в). Для дивинилмеркапталей формальдегида энергетически наиболее выгодными могут быть две формы: цис- (I) и транс-форма (II):

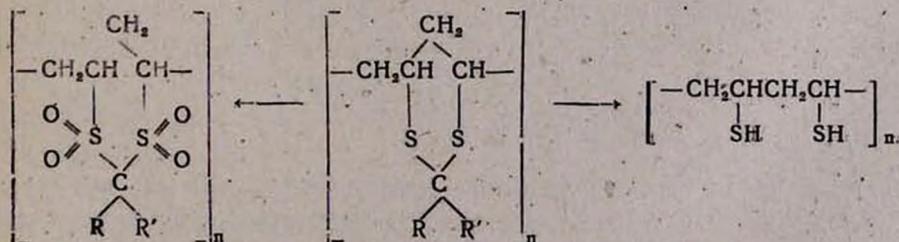


Алкиловые группы, по-видимому, стерически затрудняют внутреннее вращение вокруг связи С—S, вследствие чего для дивинилмеркапталей также как и для дизинилацеталей высших альдегидов, устойчивой конфигурацией является цис-форма (III).

Надо полагать, что линейно-циклической полимеризации может благоприятствовать лишь цисоидное положение двух винильных групп мономеров, тогда как трансоидный поворотный изомер будет способствовать реакции поперечного сшивания и, следовательно, трехмерной полимеризации.

Строение продуктов линейно-циклической полимеризации дивинилмеркапталей подтверждается также реакциями полимераналогичных превращений. Так, гидролиз полидивинилмеркапталей с помощью водно-спиртового раствора солянокислого гидросиламина приводит к образованию сернистого аналога поливинилового спирта—поливинилмеркаптана. Последний, в отличие от поливинилового спирта, не растворим в воде и с солями тяжелых металлов дает характерные осадки—меркаптиды.

При окислении поливинилмеркапталей (меркаптола) с помощью 28%-ного раствора перекиси водорода в среде уксусной кислоты образуются соответствующие сульфоны в виде тугоплавких растворимых порошков:



Экспериментальная часть

Этиленсульфид готовили по указаниям французского патента [7] пропускаем окиси этилена в водный раствор роданистого калия.

Дивинилмеркапталъ формальдегида. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и трубкой для пропуска газа, помещали раствор 44 г этиленсульфида в 300 мл сухого эфира. Смесь охлаждали до -10° и насыщали сухим хлористым водородом до привеса 29 г. К полученному тиоэтиленхлоргидрину по порциям добавляли 13 г параформы и нагревали при перемешивании до кипения эфира. Для полного реагирования компонентов растворитель отгоняли, к остатку приливали 300 мл сухого бензола и реакционную смесь кипятили на масляной бане еще 8 часов. После полной отгонки бензола (в вакууме) вес сырого продукта составлял 53 г.

В толстостенную колбу (или медный реактор), снабженную мешалкой и дефлегматором с прямым холодильником, помещали полученный сырой β, β' -дихлордиэтилмеркапталъ формальдегида и 54 г порошкообразного едкого кали. Смесь нагревали при $130-150^\circ$ таким образом, чтобы при остаточном давлении 70—50 мм в парах поддерживалась температура $60-90^\circ$. Отгонявшиеся продукты экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния, перегоняли в вакууме. После повторной перегонки дистиллята получено 15,4 г дивинилмеркапталя формальдегида (выход $31,8\%$ от теоретического в пересчете на этиленсульфид) с т. кип. $41-43^\circ$ при 0,5 мм; $69-71^\circ$ при 10 мм; n_D^{20} 1,5680; d_4^{20} 1,0900. MR_D найдено 39,68, вычислено 40,35.

Найдено %: S 48,80; 48,71

$C_8H_8S_2$. Вычислено %: S 48,48.

Дивинилмеркапталъ ацетальдегида синтезировали таким же методом. В раствор 36,2 г этиленсульфида в 300 мл эфира при -10° пропускали 26,3 г сухого хлористого водорода и затем нагревали при $30-40^\circ$ в течение двух часов. После охлаждения (-10°) к реакционной смеси по порциям добавляли 25 мл ацетальдегида и оставляли на ночь. После отгонки растворителя и избытка альдегида получено 42,6 г сырого β, β' -дихлордиэтилмеркапталя ацетальдегида. Часть полученного продукта перегнали в вакууме, т. кип. $114-117^\circ$ при 1,5 мм (с разложением); n_D^{20} 1,5489; d_4^{20} 1,2613. MR_D найдено 55,37, вычислено 55,64.

Найдено %: S 29,77; 30,08

$C_8H_{12}Cl_2S_2$. Вычислено %: S 29,22.

Реакцию дегидрохлорирования проводили аналогично предыдущему. Из 20,6 г сырого дихлормеркапталя и 29 г едкого кали получено 7,3 г дивинилмеркапталя ацетальдегида ($35,3\%$ в пересчете на этилен-

сульфид) с т. кип. 69—71° при 9 мм; n_D^{20} 1,5458; d_4^{20} 1,0338. MR_D найдено 44,70, вычислено 44,97.

Найдено %: S 44,14; 43,95

$C_6H_{10}S_2$. Вычислено %: S 43,83.

Дивинилмеркапталъ масляного альдегида. Опыт проводили аналогично синтезу дивинилмеркапталя ацетальдегида. Из 49,5 г этиленсульфида, растворенного в 350 мл эфира, 30 г хлористого водорода и 31 г *n*-масляного альдегида получено 54,2 г сырого β,β' -дихлордиэтилмеркапталя масляного альдегида. При дегидрохлорировании 25 г этого дихлорида с помощью 29 г едкого кали при 140—160° в вакууме 60—40 мм получено 10,1 г дивинилмеркапталя масляного альдегида (выход 30,5% в пересчете на этиленсульфид) с т. кип. 95—97° при 10 мм; n_D^{20} 1,5318; d_4^{20} 0,9918. MR_D найдено 54,37, вычислено 54,21.

Найдено %: S 36,90; 37,25

$C_8H_{14}S_2$. Вычислено %: S 36,74.

Дивинилмеркаптол ацетона. Опыт проводили аналогично синтезу дивинилмеркапталей. Из 21 г этиленсульфида в 200 мл эфира, 14 г хлористого водорода и 12 г сухого ацетона получено 24,02 г сырого β,β' -дихлорэтилмеркаптола ацетона. При дегидрохлорировании полученного дихлормеркаптола с помощью 25 г едкого кали при 130—150° в вакууме 60—50 мм получено 8,8 г дивинилмеркаптола ацетона (выход 31,4% в пересчете на этиленсульфид) с т. кип. 64—66° при 10 мм; n_D^{20} 1,5346; d_4^{20} 1,0102. MR_D найдено 49,34, вычислено 49,59.

Найдено %: S 40,40; 40,35

$C_6H_{14}S_2$. Вычислено %: S 39,95.

Полимеризация полученных мономеров. Полимеризацию проводили в тщательно вымытых стеклянных ампулах, в которые помещали навески (0,5—1 г) свежеперегнанного мономера и динитрила азоизомаляной кислоты (1 мол. % от мономера). Ампулы охлаждали (—10°), продували азотом и после вакуумирования запаивали и нагревали в термостате при определенной температуре. После окончания полимеризации ампулу быстро охлаждали и вскрывали. Образовавшийся полимер освобождали от непрореагировавшего мономера перегонкой с водяным паром и пересаживанием из бензольного раствора петролейным эфиром. Полученный полимер сушили в вакууме (10—20 мм) при 54° до постоянного веса. Результаты опытов по влиянию продолжительности полимеризации на степень превращения мономеров представлены на рисунке 1.

Во всех случаях, за исключением полидивинилтиоформаля, получены каучукообразные светло-желтые полимеры с высокой эластичностью, растворимые в бензоле, хлороформе, диоксане и др. Линейный растворимый полидивинилтиоформаль получили лишь после освещения

продукта самопроизвольной полимеризации дивинилтиоформала на солнечном свете (8 месяцев).

Измерение характеристической вязкости полученных полимеров проводили в вискозиметре Оствальда при 20° для растворов в бензоле.

Гидролиз полидивинилтиобутирала. К раствору 0,85 г полимера в 25 мл диоксана добавили раствор 0,45 г солянокислого гидроксил-амина в 3 мл 90%-ного спирта. Смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 4 часов. Выделившийся осадок промывали водой, растворяли в бензоле и переосаждали метанолом. Продукт отделяли центрифугированием и сушили в вакууме (2 мм). Получено 0,51 г поливинилмеркаптана (выход 85% от теоретического) в виде коричневой стекловидной массы, растворимой в бензоле, но не растворимой в воде.

Найдено %: S 50,75; 50,5
(C₂H₄S)_n. Вычислено %: S 53,35.

Как видно из данных анализов, степень гидролиза составляет 95%. Полученный полимер давал характерные реакции на сульфид-рильную группу: с азотистой кислотой дает цветную реакцию, а с уксуснокислым свинцом образует меркаптид желтого цвета (температура размягчения около 250°).

Аналогичный гидролиз полидивинилтиоэтанола также приводит к образованию с хорошим выходом полидивинилмеркаптана.

Окисление полидивинилтиоацеталей в сульфоны. В двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и холодильником, помещали навеску полимера 0,3—0,6 г, растворенную в 15 мл смеси бензола и уксусной кислоты (1:2 по объему), и 2—4 мл 28%-ной перекиси водорода. Реакционную смесь энергично перемешивали сначала при комнатной температуре (2—4 часа), затем при 50° в течение 5 часов. Сульфоны полидивинилтиоацеталей после охлаждения и разбавления водой выпадали в виде мелкодисперсного порошка (выход 60—75% от теоретического). Полученные сульфоны, в отличие от исходных полимеров, растворимы в низших спиртах. Степень окисляемости полимеров на основании данных анализов составляет 90—96%. Сульфоны полидивинилтиоэтанола и полидивинилтиобутирала при нагревании в капилляре размягчаются около 190—250°, темнеют и не плавятся. Сульфон полидивинилтиокетала ацетона размягчается при 230° и полностью плавится при 270°.

В ы в о д ы

1. Синтезированы и охарактеризованы дивинилмеркаптали формальдегида, ацетальдегида и масляного альдегида, а также дивинилмеркаптол ацетона.

2. Исследована полимеризация указанных мономеров в присутствии динитрила азоизомаляной кислоты и изучены некоторые свойства образующихся полимеров.

3. Показано, что радикальная полимеризация дивинилмеркапталей (меркаптола) протекает подобно полимеризации кислородсодержащих аналогов по циклическому механизму с образованием 1,3-дигиодиоксиновых циклов в главной цепи полимера. Склонность дивинилтиоформала к трехмерной полимеризации объяснена нами наличием трансoidного поворотного изомера в мономере.

4. Изучены полимераналогичные превращения полученных полимеров: окислением с помощью перекиси водорода получены соответствующие сульфоны, а реакцией гидролиза синтезирован поливинилмеркаптан с 1,3-тиогликолевой структурой.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 14 VI 1962

Ս. Գ. Մացոյան և Հ. Ս. Սահակյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորում XVIII: Գիվինիմերկապտ սւների և դիվինիմերկապտալիների սինթեզը
ու ռադիկալ պոլիմերացման ռևուսմետաիզմը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցիկլիկ պոլիմերացման միջոցով պոլիվինիլացետալների ծծմբային անալոգներ ստանալու նպատակով սինթեզել և բնորոշել ենք մրջնալիզինի, քացախալիզինի ու կարագալիզինի դիվինիլմերկապտալները և ացետոնի դիվինիլմերկապտոլը: Սինթեզը կատարել ենք տեքստում բերված սխեմայի համաձայն դեհիդրոքլորելով β,β' -դիքլորդիվինիլմերկապտալները (մերկապտոլը), որոնք իրենց հերթին ստացվել են էթիլենսուլֆիդի հիդրոքլորման պրոդուկտի և ալիլհիդրների ու ացետոնի փոխազդմամբ:

Ուսումնասիրել ենք ստացված մոնոմերների պոլիմերացումը բլոկում ազդիզոկարագաթթվի դինիտրիլի ներկալուծվածք 60 և 80° ջերմաստիճաններում: Պարզվել է, որ բացառությամբ մրջնալիզինի դիվինիլմերկապտալի մնացած սինթեզած մոնոմերները նշված պայմաններում գոյացնում են ցիկլոդծային պոլիմերներ: Ստացված պոլիմերներն էլաստիկ կառուցվածք ունենալով են, որոնք լուծվում են օրգանական լուծիչներում (բենզոլ, քլորոֆորմ) և գործնականորեն չեն պարունակում չհագեցվածություն (կրկնակի կապեր):

Յուրջ է տրված, որ հետազոտվող պոլիմերացումն ընթանում է ցիկլիկ մեխանիզմով, պոլիմերի գլխավոր շղթայում գոյացնելով գլխավորապես 1,3-դիթիոդիօքսանային օղակներ: Մրջնալիզինի դիվինիլմերկապտալի ցանցային պոլիմերացման հակումը բացատրվել է մոնոմերի մեջ պատման իզոմերի տրանսիզմային ձևի ներկալուծվածք, որի գոյությունը հաստատվել է սպեկտրոսկոպիկ եղանակով:

Ուսումնասիրել ենք ստացված պոլիմերների պոլիմեր անալոգիական փոխարկումները՝ 280/-ոց ջրածնի սերոքսիդով օքսիդացնելիս ստացվել են

համապատասխան սուլֆոններ՝ դժվարահալ փոշու ձևով: Ինչպես և կարելի էր սպասել, պոլիդիֆինիլմերկապտաները ադաթթվական հիդրոֆսիլամինի լուծույթի հետ տաքացնելիս տեղի է ունենում պոլիմերի հիդրոլիզ, և գոյունում է 1,3-դիթիոդիկոլալին կառուցվածքով պոլիդիֆինիլմերկապտան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, Высокомолек. соед. **3**, 1755 (1961).
2. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомолек. соед. **3**, 362 (1961).
3. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, Л. М. Акопян, М. Г. Восканян, Н. М. Морлян, М. А. Элиазян, Высокомолек. соед. **3**, 1010 (1961).
4. С. Г. Мацюян, Л. М. Акопян, Высокомолек. соед. **3**, 1311 (1961).
5. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, Высокомолек. соед. **3**, 1317 (1961).
6. П. П. Шарыгин, М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Т. Н. Шкурин, Л. Г. Столяров, А. П. Генич, Изв. АН СССР, ОХН **1381**, 1517.
7. Франц. пат. 797, 621 (1936) [С. А. **30**, 7122 (1936)].

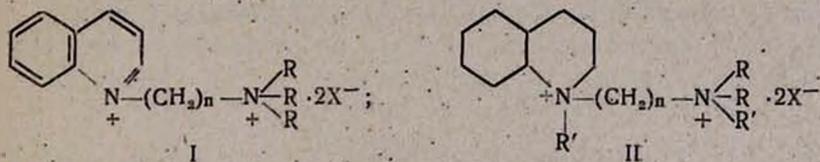
А. Л. Миджоян, А. С. Азарян и А. А. Ароян

Исследования в области производных хинолина

Сообщение III. Синтез некоторых симметричных и несимметричных полиметиленаминов

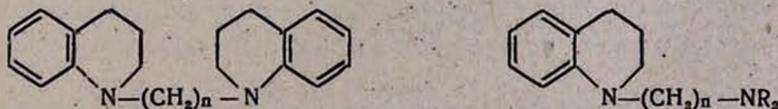
С целью получения новых, более активных гипотензивных средств в последние годы были проведены многочисленные работы по синтезу симметричных и несимметричных бисчетвертичных аммониевых соединений, содержащих различные простые и конденсированные гетероциклические системы [1].

В 1955 г. Грейем и сотрудниками [2] синтезирован ряд соединений, которые в качестве большой катионной части содержат кольца изохинолина, тетрагидроизохинолина, декагидроизохинолина, бензо-[f]-хинолина, 2,3-дигидро-1-бензо-[d,e]-изохинолина, а также хинолина (I) и декагидрохинолина (II):



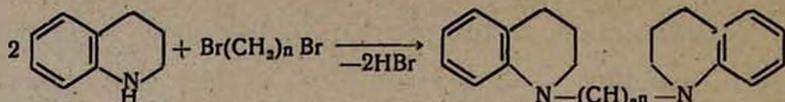
Испытание фармакологических свойств синтезированных соединений показало, что самыми интересными представителями этих рядов являются тетрагидропроизводные (тетрагидроизохинолин, бензотетрагидроизохинолин), которые по сравнению с невосстановленными производными более активны [3].

Однако 1,2,3,4-тетрагидрохинолин, входящий в состав различных физиологически активных соединений [4], почти не использован для синтеза полиметиленабисчетвертичных аммониевых соединений. В литературе из несимметричных производных этого ряда описан только 1-(2-диметиламиноэтил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолин [5] и 1-(3-диэтиламинопропил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолин [6], а из симметричных— α,ω -бис-(1,2,3,4-тетрагидрохинолил-1)-этан [7] и α,ω -бис-(1,2,3,4-тетрагидрохинолил-1)-пентан [8]. Но эти соединения не изучены в отношении гипотензивной активности. Поэтому мы нашли целесообразным синтезировать ряд диаминов с общими формулами:

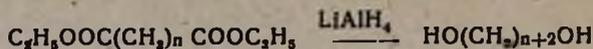


Это дало бы возможность проследить за изменениями гипотензивной активности с увеличением полиметиленовой цепи.

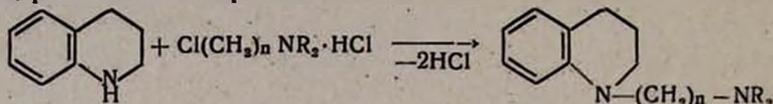
Синтез α, ω -бис-(1,2,3,4-тетрагидрохинолил-1)-алканов нами осуществлен взаимодействием тетрагидрохинолина [9] с дибромалканами в среде абсолютного бензола:



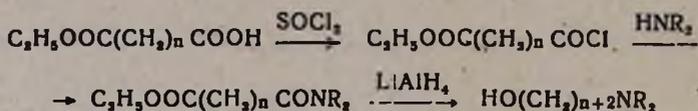
α, ω -Дибромалканы получены взаимодействием бромистого водорода с алкандиолами [10], синтезированными в свою очередь восстановлением диэтиловых эфиров дикарбоновых кислот алюмогидридом лития [11]:



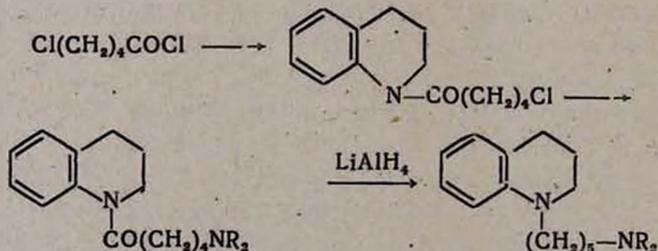
Синтез 1-(ω -диалкиламиноалкил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов осуществлен конденсацией хлоргидратов диалкиламиноалкилхлоридов с тетрагидрохинолином при 140–150°:



Для получения хлоргидратов диалкиламиноалкилхлоридов нами синтезированы ω -диалкиламиноалканола по следующей схеме [12]:



Однако вышеуказанным способом нам не удалось получить 1-(4-диалкиламинобутил)- и 1-(5-диалкиламиноамил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолины. Поэтому синтез их осуществлен восстановлением алюмогидридом лития 1-(ω -диалкиламиновалероил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолина, полученного взаимодействием 1-(ω -хлорвалероил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолина с диалкиламинами:



Полученные нами симметричные и несимметричные диамины ряда 1,2,3,4-тетрагидрохинолина представляют собой желтые флуоресцирующие густые жидкости, которые при хранении окрашиваются в красный цвет.

Данные элементарного анализа, выходы и некоторые физико-химические константы синтезированных α, ω -бис-(1,2,3,4-тетрагидрохино-

лил-1)-алканов и 1-(ω -диалкиламиноалкил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов приведены в таблицах 1 и 2.

Для фармакологических исследований получены растворимые в воде соли: хлоргидраты, йодметилаты и йодэтилаты. Большинство из них гигроскопичны.

Экспериментальная часть

α,ω -Алкандиолы получены восстановлением диэтиловых эфиров дикарбоновых кислот алюмогидридом лития [11].

α,ω -Дибромалканы получены взаимодействием α,ω -алкандиолов с бромистым водородом [10].

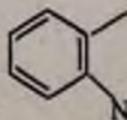
α,ω -Бис-(1,2,3,4-тетрагидрохинолил-1)-алканы. Смесь 0,2 моля 1,2,3,4-тетрагидрохинолина, 0,05 моля α,ω -дибромалкана и 50 мл абсолютного бензола нагревают на водяной бане в течение 18 часов. После охлаждения содержимое колбы подкисляют 10%-ным раствором соляной кислоты до кислой реакции (конго). Бензольный слой отделяют от водного. Последний подщелачивают 20%-ным раствором едкого натра, экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт высушивают над сернистым натрием, отгоняют бензол, а остаток перегоняют в вакууме (таблица 1).

ω -Диалкиламиноалканола получены по описанному в литературе способу [12].

1-(ω -Диалкиламиноалкил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолины. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 0,05 моля ω -диалкиламиноалкана в 35 мл абсолютного бензола. При охлаждении колбы льдом и перемешивании прибавляют 0,065 моля хлористого тионила и 30 мл абсолютного бензола.

После нагревания смеси на водяной бане в течение 3—4 часов отгоняют бензол, остаток 2—3 раза промывают абсолютным эфиром и нагревают с 0,1 моля 1,2,3,4-тетрагидрохинолина на металлической бане при 140—150° в течение 14 часов. Содержимое колбы подщелачивают 10%-ным раствором едкого натра и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают над безводным сернистым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (таблица 2).

1-(ω -Хлорвалероил)-1,2,3,4-тетрагидрохиолин. К смеси 26,6 г (0,2 моля) 1,2,3,4-тетрагидрохинолина и 50 мл абсолютного эфира при охлаждении приливают 15,5 г (0,1 моля) хлорангидрида ω -хлорвалериановой кислоты в 30 мл абсолютного эфира. Содержимое колбы нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов. После охлаждения прибавляют 30 мл воды, и раствор подкисляют 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции (конго). Эфирный слой отделяют от водного, водный экстрагируют эфиром, эфирные экстракты высушивают над безводным сернистым натрием. После отгонки эфира остаток пере-

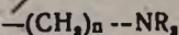


R	n	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MRD	
						найдено	вычислено
*CH ₃	2	66,2	152—153/5	1,0055	1,5587	65,56	64,31
C ₂ H ₅	2	63,7	159—160/6	0,9818	1,5400	74,24	73,27
CH ₃	3	40,3	160—161/8	0,9924	1,5475	69,85	70,45
**C ₂ H ₅	3	52,0	191—193/10	0,9786	1,5380	78,75	79,69
CH ₃	5	50,4	158—160/3	0,9791	1,5375	78,65	79,69
C ₂ H ₅	5	57,6	168—171/3	0,9619	1,5300	88,13	88,92
CH ₃	6	52,3	196—198/4	0,9699	1,5355	83,65	84,31
C ₂ H ₅	6	71,8	213—215/10	0,9536	1,5255	92,77	93,54
CH ₃	7	45,6	195—197/4	0,9740	1,5350	87,72	88,92
C ₂ H ₅	7	59,7	198—200/3	0,9534	1,5245	97,17	98,16
CH ₃	8	44,3	186—188/1	0,9703	1,5350	92,54	93,54
C ₂ H ₅	8	50,2	199—201/5	0,9499	1,5250	102,11	102,78
CH ₃	9	52,7	195—197/3	0,9602	1,5260	96,68	98,16
C ₂ H ₅	9	65,1	219—221/4	0,9406	1,5170	106,47	107,39
CH ₃	10	70,0	213—214/4	0,9560	1,5243	101,35	102,78
C ₂ H ₅	10	58,4	213—215/2	0,9559	1,5305	111,44	112,01

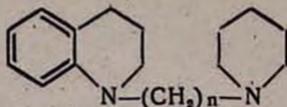
* По литературным данным, т. кип. 152—153°/10 мм [5].

** По литературным данным, т. кип. 192°/10 мм [6].

Таблица 1



А н а л и з в %						Т. пл. солей в °С		
С		Н		N		хлоргидраты	йодиметиллаты	йодтилаты
найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
76,39	76,42	9,50	9,86	13,53	13,71	179—180	209—210	143—144
77,31	77,53	10,60	10,41	12,39	12,05	145—146	—	—
77,26	77,00	10,07	10,11	12,61	12,83	—	—	—
77,76	77,99	10,39	10,64	11,00	11,37	84—85	—	—
78,25	77,99	10,80	10,64	11,70	11,37	—	—	—
78,76	78,81	10,90	11,02	10,00	10,21	—	—	—
78,37	78,43	10,97	10,84	10,83	10,42	—	—	—
79,23	79,11	11,37	11,18	9,91	9,71	163—164	—	—
78,63	78,81	10,90	11,02	9,90	10,21	—	—	—
79,22	79,37	11,00	11,03	9,60	9,26	97—98	172—173	—
79,15	79,11	10,69	11,18	9,45	9,71	—	—	—
79,39	79,71	11,22	11,46	8,88	8,85	—	162—163	—
79,23	79,37	10,93	11,03	8,69	9,26	—	—	—
79,52	79,93	11,34	11,53	8,46	8,41	138—139	—	—
79,80	79,71	11,16	11,46	8,49	8,85	—	—	—
80,00	80,17	11,26	11,70	8,13	8,39	—	—	—

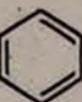


п	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		А н	
					найдено	вычислено	С	
							найдено	вычислено
*2	79,5	220—222/3	т. пл. 148°		—	—	82,74	82,15
3	65,7	260—262/3	1,0997	1,6150	97,24	98,59	82,64	82,30
4	40,0	267—269/2	т. пл. 89—90°		—	—	82,49	82,45
**5	46,7	246—248/1	т. пл. 76°		—	—	82,67	82,58
6	50,5	270—272/3	т. пл. 78°		—	—	82,50	82,71
7	50,8	261—263/2	1,0527	1,0855	115,48	116,97	83,03	82,82
8	58,3	269—271/2	1,0580	1,5820	118,81	121,58	82,99	82,92
9	57,9	281—283/2	1,0355	1,5750	124,65	126,20	82,64	83,02
10	62,4	280—282/1	1,0310	1,5710	128,92	130,82	82,98	83,11

* По литературным данным, т. пл. 146—147° [7].

** По литературным данным, т. пл. 76° [8].

Таблица 2



а л н з в %				Т. пл. солей в °С		
Н		N		хлорид- раты	йодмет- латы	йодэт- латы
найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			
8,30	8,27	9,58	9,58	195—196	—	—
9,06	8,55	9,07	9,10	164—165	141—142	163—164
8,94	8,80	8,93	8,76	201—202	—	—
8,80	9,03	8,70	8,37	—	—	—
8,89	9,25	7,97	8,03	222—233	—	—
9,60	9,45	7,62	7,72	—	—	—
9,65	9,63	7,45	7,44	197—198	199—200	128—129
9,46	9,80	7,20	7,17	—	—	—
9,72	9,96	7,27	6,92	—	—	—

гоняют в вакууме. Выход 20 г (79,6%), т. кип. 190—192°/4 мм; d_4^{20} 1,1619; n_D^{20} 1,5661. MR_D найдено 70,71, вычислено 69,73.

Найдено %: С 66,97; Н 6,97; N 5,30; Cl 13,93.
 $C_{14}H_{18}ClNO$. Вычислено %: С 66,77; Н 7,24; N 5,56; Cl 14,09.

1-(ω-Диалкиламиновалероил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолины. В запаянной трубке помещают 0,05 моля 1-(ω-хлорвалерил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолина, 0,1 моля диалкиламина и 30 мл абсолютного бензола. Смесь нагревают на водяной бане в течение 14—16 часов. Затем содержимое трубки подкисляют 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции (конго). Бензольный слой отделяют, а к водному прибавляют 10%-ный раствор едкого натра и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают над безводным серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 1-(ω-диметиламиновалероил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолина 71,3% теории, т. кип. 176—178°/3 мм; d_4^{20} 1,0573; n_D^{20} 1,5435. MR_D найдено 77,67, вычислено 77,45.

Найдено %: С 74,05; Н 9,32; N 10,37
 $C_{16}H_{24}N_2O$. Вычислено %: С 73,80; Н 9,29; N 10,75.

Выход 1-(ω-диэтиламиновалероил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолина 72,1%, т. кип. 179—182°/2 мм; d_4^{20} 1,0304; n_D^{20} 1,5330. MR_D найдено 86,87, вычислено 86,68.

Найдено %: С 75,28; Н 9,53; N 10,00
 $C_{18}H_{28}N_2O$. Вычислено %: С 74,96; Н 9,78; N 9,71.

1-(5-Диалкиламиноамил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолины. 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 1-(ω-диалкиламиновалероил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолина в 70 мл абсолютного бензола. Смесь нагревают на водяной бане в течение 12—14 часов. Затем при охлаждении колбы водой приливают 50 мл воды, отфильтровывают осадок, промывают эфиром. Фильтраты высушивают над безводным серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 1-(5-диметиламиноамил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолина 50,4%, т. кип. 158—160°/3 мм; d_4^{20} 0,9791; n_D^{20} 1,5375. MR_D найдено 78,65, вычислено 79,68.

Найдено %: С 78,25; Н 10,80; N 11,70
 $C_{16}H_{26}N_2$. Вычислено %: С 77,99; Н 10,64; N 11,37.

Выход 1-(5-диэтиламиноамил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолина 57,6%; т. кип. 168—170°/3 мм; d_4^{20} 0,9619; n_D^{20} 1,5300. MR_D найдено 88,13, вычислено 88,92.

Найдено %: С 78,64; Н 10,90; N 10,00
 $C_{18}H_{30}N_2$. Вычислено %: С 78,76; Н 11,02; N 10,21.

Выводы

1. Взаимодействием α, ω -дибромалканов с 1,2,3,4-тетрагидрохинолином синтезировано девять α, ω -бис-(1,2,3,4-тетрагидрохинолил-1)-алканов, из которых 7 описываются впервые.

2. Взаимодействием хлоргидратов ω -диалкиламиноалкилхлоридов с 1,2,3,4-тетрагидрохинолином получено четырнадцать 1-(ω -диалкиламиноалкил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов.

3. Восстановлением 1-(ω -диалкиламиновалероил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов алюмогидридом лития синтезировано два 1-(ω -диалкиламиноалкил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолина.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 IV 1962

Ս. Լ. Մեջոյան, Զ. Ս. Ազարյան և Զ. Ս. Հաբոյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԽԻՆՈՒԽՆԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում III: Մի բանի սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ պոլիմերիկեղիամիցների սինթեզը

Ա մ վ ռ փ ու մ

Նոր, ավելի ակտիվ հիպոթեզերի միացութլուցներ ստանալու նպատակով վերջին տարիների ընթացքում սինթեզված են մի շարք սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ բիս-չորրորդային ամոնիումական միացութլուցներ, որոնք պարունակում են պարզ և կոնդենսված հետերոցիկլիկ սիստեմներ:

Այդ միացութլուցների ֆարմակոլոգիական հետազոտութլուցները ցույց են տվել, որ համեմատաբար ավելի ակտիվ միացութլուցները պարունակում են վերականգնված հետերոցիկլիկ ռադիկալներ (տետրահիդրոթիոֆենոլին, տետրահիդրոբենզոթիոֆենոլին): Պոլիմեթիլեն բիս-չորրորդային ամոնիումական միացութլուցների սինթեզի նպատակով համարյա չի օգտագործվել տետրահիդրոթիոֆենոլը, որը մտնում է ֆիզիոլոգիայես ակտիվ բաղամթիվ միացութլուցների բաղադրության մեջ:

Այդ բացը լրացնելու համար մենք սինթեզեցինք մի շարք α, ω -բիս-(1,2,3,4-տետրահիդրոթիոֆենոլիլ-1)-ալկաններ և 1-(ω -դիալիլիլամինալիլիլ)-1,2,3,4-տետրահիդրոթիոֆենոլներ:

Առաջին տրայե միացութլուցների սինթեզն իրականացրել ենք տետրահիդրոթիոֆենոլի և α, ω -դիբրոմալկանների փոխադրեցութլան միջոցով բացարձակ բենզոլի միջավայրում: Անհրաժեշտ α, ω -դիբրոմալկանները ստացել ենք հրկվարոնաթթուների էսթերներից՝ նրանց լիթիումի ալյումահիդրիդի միջոցով վերականգնելով մինչև համապատասխան դիոլները և վերջիններս բրոմաջրածնական թթվի հետ փոխադրեցութլան մեջ դնելով:

1-(ω -Դիալիլիլամինալիլիլ)-1,2,3,4-տետրահիդրոթիոֆենոլները ստացել ենք դիալիլիլամինալիլիլքլորիդների քլորաջրածնական աղերը տետրահիդրոթիոֆենոլի հետ 140—150° կոնդենսելով: Դիալիլիլամինալիլիլքլորիդների քլորաջրած-

նական աղերն ստացել ենք համապատասխան ամուլաէսթերները լիթիումի ալլումահիդրիդով վերականգնելով: Այս կերպ մեզ չհաջողվեց ստանալ 1-(4-դիալկիլամինարուտիլ)- և 1-(5-դիալկիլամինամալիլ)-1,2,3,4-տետրահիդրոինոլիններ: Վերջիններս սինթեզել ենք 1-(ω-դիալկիլամինավալերոիլ)-1,2,3,4-տետրահիդրոինոլինը լիթիումի ալլումահիդրիդի միջոցով վերականգնելով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. D. Libman, D. L. Paln, R. Slack, J. Chem. Soc. 1952, 2305; L. M. Rice, C. H. Grogan, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. 75, 4911 (1953); W. E. Rosen, V. P. Toohey, A. C. Shabica, J. Am. Chem. Soc. 79, 3167 (1957); A. P. Gray, E. E. Spinner, D. C. Schlleper, C. J. Cavallito, J. Am. Chem. Soc. 77, 3533 (1955).
2. A. P. Gray, W. L. Archer, D. C. Schlleper, E. E. Spinner, C. J. Cavallito, J. Am. Chem. Soc. 77, 3536 (1955); A. P. Gray, D. E. Helmeier, C. J. Cavallito, J. Am. Chem. Soc. 81, 728 (1959).
3. T. B. O'Dell, C. Luna, M. D. Napoli, J. Pharmacol. Exptl. Therap. 114, 319 (1955).
4. R. Landi-Vittory, Gazz. chim. 85, 1438 (1955).
5. S. Ohki, J. Pharm. Soc. Japan. 70, 92 (1950) [C. A. 44, 5868a (1950)].
6. H. King, T. S. Work, J. Chem. Soc. 1940, 1315.
7. B. Wedekind, Ber. 36, 3799 (1903).
8. A. Braun, Ber. 41, 2163 (1908).
9. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, А. С. Азарян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 267 (1960).
10. Синтезы орг препаратов 3. ИЛ, Москва, 1952, 111.
11. R. F. Nystrom, W. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 69, 1197 (1947).
12. А. Л. Мнджоян, М. А. Калдрикян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 85 (1962).

щения выделения углекислого газа. Продукт отделен, промыт водой и высушен сульфатом натрия. Хлороформ отогнан в вакууме водоструйного насоса, а остаток перегнан под давлением 5 мм; собрана фракция, перегоняющаяся при 78—84° (80—82°). Выход 9,7 г (50,6%); n_D^{20} 1,4500; d_4^{20} 1,0907. M_{RD} найдено 46,04, вычислено 45,82.

Найдено %: Cl 18,03

$C_9H_{13}ClO_3$. Вычислено %: Cl 18,44.

2. *Диэтиловый эфир 3-хлор-2,3-эпоксибутилмалоновой кислоты*. К 13,9 г (0,056 моля) диэтилового эфира 3-хлор-2-бутилмалоновой кислоты добавлено 117 мл хлороформного раствора надбензойной кислоты, содержащего 8,5 г (0,062 моля) надбензойной кислоты. Окисление проводилось при 17° и контролировалось йодометрическим титрованием. По окончании реакции окисления, продолжавшейся 30 часов, реакционная смесь обработана аналогично обработке 1 опыта; собрана фракция, перегоняющаяся при 130—137°/6,5 мм. Выход 7,9 г (53,7%); n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 1,1389. M_{RD} найдено 62,6, вычислено 61,34.

Найдено %: Cl 13,70

$C_{11}H_{17}ClO_3$. Вычислено %: Cl 13,42.

3. *Этиловый эфир β-[5-(2-амино-4-метилтиазил)]-пропионовой кислоты*. В 100 мл круглодонную колбу, соединенную с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, помещена смесь 4,5 г этилового эфира 4-хлор-3,4-эпоксикапроновой кислоты и 1,3 г тиомочевины в 15 мл абсолютного спирта. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 18 часов. Далее основная масса спирта отогнана, а к оставшейся массе прилита вода и небольшое количество соляной кислоты. Выделившийся масляный слой отделен, а водная часть обработана раствором щелочи. Затем вода отогнана в вакууме водоструйного насоса, а остаток растворен в спирте. Спирту дали испариться, а полученный этиловый эфир β-[5-(2-амино-4-метилтиазил)]-пропионовой кислоты перекристаллизован из *n*-бутилового спирта. Получено желтое кристаллическое вещество с т. пл. 168°. Выход 2,4 г (48,4%).

Найдено %: N 13,23

$C_9H_{14}O_2N_2S$. Вычислено %: N 13,08.

4. *β-[5-(2-амино-4-метилтиазил)]-пропионовая кислота* получена аналогично предыдущему опыту, но в водном спирте. Взято 4,75 г этилового эфира 4-хлор-3,4-эпоксикапроновой кислоты и 2 г тиомочевины в 15 мл спирта и 20 мл воды. При добавлении воды выделения маслянистого слоя не наблюдалось, а при обработке смеси щелочью выпало кристаллическое вещество, представляющее собой смесь β-[5-(2-амино-4-метилтиазил)]-пропионовой кислоты и негидролизованного этил-β-[5-(2-амино-4-метилтиазил)]-пропионата. Осадок

отфильтрован и промыт *n*-бутиловым спиртом для отделения кислоты от эфира (кислота не растворима в *n*-бутиловом спирте).

Получено белое кристаллическое вещество с т. пл. 253°. По литературным данным [5], 3-[5-(2-амино-5-метилтиазил)]-пропионовая кислота плавится при 253—257°. При этом получено 1,7 г (37,7%) кислоты и 0,5 г (9,8%) ее этилового эфира.

5. *Диэтиловый эфир 5-(2-амино-4-метилтиазил)-метилмалоновой кислоты*. Опыт был поставлен аналогично 3 опыту. Взято 4,1 г диэтилового эфира 3-хлор-2,3-эпоксибутилмалоновой кислоты и 1,3 г тиомочевины в 20 мл абсолютного этилового спирта. После обработки щелочью продукт извлечен путем многократного экстрагирования эфиром. Эфиру дали испариться. Получено 3,2 г (72,7%) вязкого, некристаллизующегося диэтил-5-(2-амино-4-метилтиазил)-метилмалоната. Для идентификации последнего путем пропускания хлористого водорода через бензольный раствор малоната получена его соль. Получено кристаллическое вещество с т. пл. 153—157°.

Найдено %: Cl 11,34

$C_{12}H_{16}ClN_2O_4S$. Вычислено %: Cl 11,00.

6. *Получение 4(5)-метил-5(4)-бензилимидазола из а) 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутана и формамида*. Смесь 4 г (0,022 моля) 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутана и 20 мл формамида кипятилась с обратным холодильником в течение 13 часов. Содержимое колбы разбавлено водой и экстрагировано эфиром. Водный раствор подщелочен 10%-ным раствором едкого натра; отделился масляный слой, который потом затвердевал. Получено 3,5 г продукта, который после перекристаллизации из хлористого этилена весил 2 г (54,1%) и плавился при 144°.

Это вещество при перекристаллизации из смеси петролейного эфира и бензола плавилось при 135—137°, а при перекристаллизации из четыреххлористого углерода при 132—133°.

Найдено %: N 16,24; 16,16

$C_{11}H_{13}N_2$. Вычислено %: N 16,28.

По литературным данным, 4(5)-метил-5(4)-бензилимидазол плавится при 132° [2] или 153° [3].

б) *Из 4-фенил-3-хлорбутанона-2 и формамида*. Смесь 1,7 г 4-фенил-3-хлорбутанона-2 (получение см. 6) и 15 мл формамида слабо кипячена с обратным холодильником в течение 3 часов.

Продукт реакции после обработки и перекристаллизации из хлористого этилена плавился при 141—142°, а его смесь с продуктом, полученным методом а), при 141—142°.

7. *4(5)-Метил-5(4)-(2,5-диметилбензил)-имидазол*. Смесь 9 г (0,043 моля) 1-(2,5-диметилфенил)-3-хлор-2,3-эпоксибутана и 50 мл

* Получение эфиров эпоксикислот и их превращение в тиазолы выполнены Л. В. Огановой в качестве дипломной работы.

формамида кипятилась с обратным холодильником в течение 13 часов. Под вакуумом водоструйного насоса отогнано около 10 мл формамида, остаток разбавлен водой, подщелочен, полученный осадок отсосан. Получено 7,5 г продукта, который после перекристаллизации из хлористого этилена весил 1,7 г (20,2%) и плавился при 146°.

Найдено %: N 13,78
 $C_{13}H_{16}N_2$. Вычислено %: N 14,00.

В ы в о д ы

1. Получены этиловый эфир 3-хлор-2,3-эпоксибутилуксусной кислоты и диэтиловый эфир 3-хлор-2,3-эпоксибутилмалоновой кислоты и из них β -[5-(2-амино-4-метилтиазил)]-пропионовая кислота, ее этиловый эфир и диэтиловый эфир [5-(2-амино-4-метилтиазил)-метил]-малоновой кислоты.

2. Исследовано взаимодействие 1-хлор-1,2-эпоксидов с амидами карбоновых кислот и доказано, что продуктами этой реакции являются имидазолы. При взаимодействии 1-арил-3-хлор-2,3-эпоксибутанов с формамидом получены 4(5)-метил-5(4)-арилметилимидазолы.

Ереванский государственный университет
 Проблемная лаборатория физико-химии полимеров

Поступило 27 VI 1962

Ս. 2. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

1-ՔԼՈՐ-1,2-ԷՊՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Հաղորդում IV: Մի քանի բիագոլային և իմիդազոլային միացությունների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ու մ

Շարունակելով 1-քլոր-1,2-էպօքսիդների ստացման և հատկությունների ուսումնասիրման ուղղութիւնով մեր կատարած աշխատանքները, ուսումնասիրել ենք 3-քլոր-2-բուտենիլէքսախաթթի և մալոնաթթի էսթերների օքսիդացումը պերբենդոաթթվով և ստացել 3-քլոր-2,3-էպօքսիբուտիլէքսախաթթի և 3-քլոր-2,3-էպօքսիբուտիլմալոնաթթի էսթերներ: Այդ էպօքսիդների և թիամիդանյութի փոխադրմամբ ստացել ենք β -[5-(2-ամինա-4-մեթիլթիազիլ)]-պրոպիոնաթթի և [5-(2-ամինա-4-մեթիլթիազիլ)մեթիլ]մալոնաթթի էսթերներ, իսկ առաջինի հիդրոլիզով համապատասխան թթուն:

Ուսումնասիրել ենք նաև ֆորմամիդի ռեակցիան 1-ֆենիլ- և 1-(2,5-դիմեթիլֆենիլ)-3-քլոր-2,3-էպօքսիբուտանների հետ ու ստացել համապատասխանաբար 4(5)-մեթիլ-5(4)-բենզիլ- և 4(5)-մեթիլ-5(4)-(2,5-դիմեթիլբենզիլ)-իմիդազոլներ: 4(5)-Մեթիլ-5(4)-բենզիլ իմիդազոլը ստացել ենք նաև 4-ֆենիլ-3-քլորբուտանոն-2-ի ու ֆորմամիդի փոխազդեցութեամբ, որով սպացուցել ենք մեր ստացած իմիդազոլների կառուցվածքը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, С. А. Титакян, Р. А. Казарян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 165 (1961).
2. A. Sonn, Ber. 40, 4666 (1907).
3. H. Bredereck, K. Gompper, F. Reelich, Ber. 93, 723 (1960).
4. H. Bredereck, G. Theilig, Ber. 86, 88 (1953).
5. N. F. Albertson, J. Am. Chem. Soc. 70, 669 (1948).
6. T. N. Ghosh, S. Dutta, J. Ind. Chem. Soc. 30, 863 (1953) [C. A. 48, 4580e (1955)].

Л. В. Гюльбудагян, Р. Ш. Аршакян, И. М. Ростомян и Ж. П. Манукян

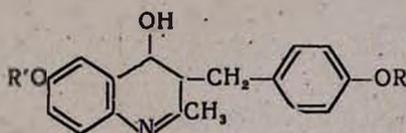
Новые производные 4-хинальдинола

Сообщение VII. 6-Алкоксипроизводные 3-(*n*-метоксибензил)- и 3-(*n*-этоксibenзил)-4-хинальдинолов

Производные 4-хинальдинола давно заинтересовали химиков своей биологической активностью [1], а также возможностью использования в качестве исходных веществ для получения 4-аминохинальдина и его производных, многие из которых биологически активны, обладая, в частности, антималярийными свойствами. Кроме того, обнаружено, что антибиотики группы пиосоединений являются 2-алкильными производными 4-оксихинолина [2].

Одним из нас описаны 6-амино- [3] и 6 (8)-метилпроизводные [4] 3-(*n*-алкоксибензил)-4-хинальдинолов, а также 6-алкоксипроизводные 3-(хлор-2-бутенил)-4-хинальдинола [5].

В продолжение предыдущих исследований нами получены 6-алкоксипроизводные 3-(*n*-метоксибензил)- и 3-(*n*-этоксibenзил)-4-хинальдинолов:



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

Синтез осуществлен термическим методом Конрада-Лимпаха [6], исходя из *n*-алкоксибензилацетоуксусных эфиров и соответствующих *n*-алкоксифениламинов. Сперва образуются β -(*n*-алкоксифениламино)- α -(*n*-алкоксибензил)-кротоновые эфиры, которые при нагревании переходят в соответствующие 3-(*n*-алкоксибензил)-4-хинальдинолы. *n*-Алкоксифениламины получены алкилированием и последующим диацетилированием *n*-ацетаминофенола, приготовленного ацетилированием *n*-аминофенола уксусным ангидридом.

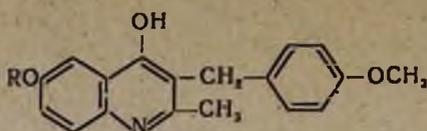
Экспериментальная часть

*Эфиры α -(*n*-алкоксибензил)- β -(*n*-алкоксифениламино)-кротоновых кислот.* В 250 мл круглодонную колбу, соединенную при помощи водоотделителя с обратным холодильником, помещалось 0,1 моля *n*-алкоксифениламина, 0,1 моля эфира α -(*n*-алкоксибензил)-ацетоуксусной кислоты, 100 мл бензола и 1 мл ледяной уксусной кислоты. За-

тем смесь нагревалась на водяной бане до выделения ожидаемого количества воды, бензол отгонялся под уменьшенным давлением, а оставшаяся масса использовалась как эфир α -(*n*-алкоксибензил)- β -(*n*-алкоксифениламино)-кротоновой кислоты для дальнейшей циклизации в соответствующий 2-метил-4-окси-3-(*n*-алкоксибензил)-6-алкоксихинолин.

3-(*n*-Алкоксибензил)-6-алкокси-4-хинальдинолы. В трехтубусной круглодонной колбе с механической мешалкой, воздушным холо-

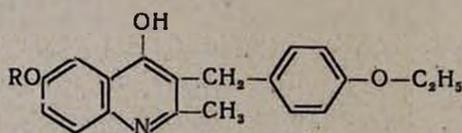
Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ в %					
			С		Н		N	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	74,0	269—270	73,78	73,62	6,15	6,31	4,53	4,80
C ₂ H ₅	83,5	282—283	73,99	73,78	6,50	6,39	4,33	4,52
C ₃ H ₇	77,0	271	74,77	74,93	6,82	6,97	4,15	4,34
C ₄ H ₉	73,1	251	75,21	75,02	7,11	7,23	3,99	4,08
изо-C ₄ H ₉	72,8	273	75,21	75,43	7,11	7,32	3,99	3,81
изо-C ₅ H ₁₁	74,6	258	75,61	75,82	7,39	7,24	3,83	3,99

дильником, термометром, погруженным в реакционную смесь, и капельной воронкой нагревались 100 мл вазелинового масла до 240—245°. Затем, поддерживая данную температуру, через капельную воронку

Таблица 2



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ в %					
			С		Н		N	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	74,8	252	73,99	73,75	6,50	6,73	4,33	4,57
C ₂ H ₅	78,2	256	74,77	74,94	6,82	6,98	4,15	4,23
C ₃ H ₇	76,0	253	75,21	75,03	7,11	7,01	3,99	4,09
C ₄ H ₉	81,6	241	75,61	75,87	7,39	7,62	3,83	3,98
изо-C ₄ H ₉	85,0	268	75,61	75,83	7,39	7,24	3,83	4,06
изо-C ₅ H ₁₁	83,4	257	75,98	76,11	7,91	8,73	3,69	3,47

прибавлялось 0,1 моля эфира α -(*n*-алкоксибензил)- β -(*n*-алкоксифениламино)-кртоновой кислоты. Смесь нагревали еще 5 минут. После охлаждения прибавлялось 50 мл петролейного эфира, и смесь отфильтровывалась. Осадок 2—3 раза промывался петролевым эфиром и перекристаллизовывался из спирта. Полученные 3-(*n*-алкоксибензил)-6-алкокси-4-хинальдинолы — белые блестящие кристаллы, данные о которых приведены в таблицах 1 и 2.

В ы в о д ы

n-Алкоксифениламины при взаимодействии с α -(*n*-метоксибензил)-ацетоуксусным эфиром, а также с α -(*n*-этоксисбензил)-ацетоуксусным эфиром образуют соответственно α -(*n*-метоксибензил)- β -(*n*-алкоксифениламино)-кртоновые эфиры и α -(*n*-этоксисбензил)- β -(*n*-алкоксифениламино)-кртоновые эфиры. При нагревании в вазелиновом масле до 240—245° они, выделяя спирт, превращаются в соответствующие 3-(*n*-алкоксибензил)-6-(алкокси)-4-хинальдинолы, описываемые впервые.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 26 VI 1962

Լ. Վ. Գյուլբուրգյան, Հ. Շ. Արսակյան, Ի. Ս. Ռոստոմյան
և Ճ. Պ. Մանուկյան

4-ԽԻՆԱԼԴԻՆՈԼԻ ՆՈՐ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

Հազորում VII: 3-(պ-Մեթօքսիբենզիլ)- և 3-(պ-էթօքսիբենզիլ)-
-4-խինալդինոլների 6-ալկօքսի ածանցյալները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

4-Խինալդինոլի ածանցյալները վաղուց հետաքրքրել են քիմիկոսներին, ոչ միայն իրենց բիոլոգիական ակտիվության տեսակետից, այլև այն պատճառով, որ նրանցից հեշտությամբ ստացվում են 4-ամինախինոլիններ, որոնցից շատերը որոշակի արտահայտված բիոլոգիական ակտիվ հատկություններ ունեն։ Հայտնաբերվել է, որ մի խումբ անտիբիոտիկներ, որոնք կոչվում են պիոմիացոլիններ, հանդիսանում են 4-օքսիխինոլինի 2-ալկիլալին ածանցյալները:

Մեզանից մեկը նախկինում նկարագրել է 3-(պ-ալկօքսիբենզիլ)-4-խինալդինոլի 6-ամինա-, 6(8)-մեթիլ-ածանցյալները ինչպես և 3-(3-քլոր-2-րուտենիլ)-4-խինալդինոլի 6-ալկօքսի ածանցյալները:

Որպես նախորդ աշխատանքների շարունակությունը, այս հոդվածում ներկայացված են 3-(պ-մեթօքսիբենզիլ)-և 3-(պ-էթօքսիբենզիլ)-4-խինալդինոլների 6-ալկօքսի ածանցյալները, որտեղ ալիլիններն են՝ CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , *իզո*- C_4H_9 , *իզո*- C_5H_{11} :

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Salzer, H. Timmler, *Andersag*. Ber. 12—19, (1948).
2. H. Wells, *Fed. Proc.* 10, 268 (1951); *J. Biol. Chem.* 198, 331 (1952).
3. Л. В. Гюльбудагян, Л. М. Акопян, С. М. Маркарян, *Изв. АН АрмССР, ХН* 15, 191 (1962).
4. Л. В. Гюльбудагян, Р. В. Карапетян, *Изв. АН АрмССР, ХН* 12, 145 (1959).
5. Л. В. Гюльбудагян, Х. В. Абовян, *Научные труды ЕГУ (хим. серия)* 80, 59 (1957).
6. Синтезы орг. препаратов 4. ИЛ, Москва, 1953, 320, 592.

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

Синтез двутретичных ацетиленовых γ -гликолей из насыщенных метилкетонов и четырехатомного ацетиленового спирта из диацетонового спирта в среде бензола

Бензол как растворитель при синтезе ацетиленовых гликолей из кетонов и ацетилена был применен ранее [1].

Нами была установлена [2] пригодность бензола как растворителя для получения ацетиленовых γ -гликолей из ацетилена и ацетона и метилэтилкетона, к которым метод Петрова и сотрудников (конденсация кетонов с ацетиленом в отсутствие растворителей [3]) оказался неприменимым из-за имеющей место при этой реакции дегидратационной конденсации метилкетонов.

Было установлено также, что в ряде опытов по синтезу этим способом 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 образуется также большое количество кристаллического вещества — продукта конденсации пяти молекул ацетона с отщеплением трех молекул воды, чего не было наблюдается в опытах с метилэтилкетонном.

Интересно было выяснить пригодность бензола как растворителя для синтеза ацетиленовых γ -гликолей также из других метилкетонов, поведение метилкетонов при этих синтезах, а также возможность синтеза этим способом многоатомных ацетиленовых спиртов.

В реакцию конденсации с ацетиленом были введены метилпропил-, метилбутил-, метилизобутил-, метилтретичнобутил-, метиламил- и метилгексилкетоны, диацетоновый спирт и (с целью выяснения возможности повышения выхода ранее полученного этим способом с 64,1%-ным выходом 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6) метилэтилкетон. При этом было соблюдено ранее установленное соотношение КОН: кетон (3:1). Соотношение бензола к кетону в разных опытах составляло 15—25:1 (оптимальное соотношение пока не установлено).

Дегидратационной конденсации при синтезе гликолей в случае какого-либо из упомянутых метилкетонов не наблюдалось. Таким образом оказалось, что в ряду насыщенных кетонов CH_3COR , где $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{изо-C}_4\text{H}_9$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ и $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, дегидратационная конденсация при синтезе ацетиленовых гликолей в среде бензола при комнатной температуре имеет место лишь в случае ацетона.

Достигнутые выходы соответствующих гликолей и тетраола составили: 3,6-диметилэтиленгликоль-4-диола-3,6 — 74,12% (ранее [2] — 64,1%); 5,8-диметилдодециленгликоль-6-диола-5,8 — 73%; 2,4,7,9-тетраметилдодециленгликоль-5-диола-4,7 — 69%; 2,2,3,5,6,7-гексаметиленгликоль-4-диола-3,6 — 49,5%; 7,10-диметилгексадециленгликоль-8-диола-7,10 — 88,1%; 2,4,7,9-тетраметилдодециленгликоль-5-тетраола-2,4,7,9 — 85%* теоретического количества. С низкими выходами были получены 4,7-диметилдодециленгликоль-5-диола-4,7 и 6,9-диметилтетрадециленгликоль-7-диола-6,9, что следует приписать или небольшому числу (3 и 5 соответственно) опытов по их синтезу, или же нечетному числу атомов углерода в R в случае метилпропил- и метиламилкетонных, что требует специальной проверки.

В. Д. Азатян и М. В. Василян

Институт органической химии
АН Арм ССР

Поступило 20 IX 1962

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. W. Johnson, Chemistry of the Acetylenic Compounds 1, 14 (1946).
2. В. Д. Азатян, Р. С. Гюли-Кевхян, Н. Г. Мушгян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 101 (1959).
3. А. Д. Петров, Е. М. Митрофанова, М. В. Лесючевская, ДАН СССР 18, 183 (1949).
4. Л. Э. Казарян, С. Г. Аветикян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 129 (1960).

* Этот тетраол был получен ранее Казаряном и Аветикян с выходом 45,1% теоретического количества действием диацетонного спирта на суспензию порошкообразных CaC_2 и КОН в абсолютном эфире [4].

Профессор О. А. Чалтыкян

(К 60-летию со дня рождения)

4-го декабря с. г. научная общественность Еревана отметила 60-летие со дня рождения и 35-летие научно-педагогической деятельности заслуженного деятеля науки, доктора химических наук, профессора О. А. Чалтыкяна.

Всестороннее и количественное изучение динамики химических процессов, протекающих в растворах, выяснение тайны элементарных актов, предшествующих химическим реакциям, выявление количественной связи между структурами реагентов и механизмов их химического взаимодействия с целью разумного управления химическими реакциями и направления их по желаемому пути — вот одна из основных задач современной химической науки. Разрешению этой важнейшей проблемы посвящена тридцатипятилетняя научная деятельность О. А. Чалтыкяна. С неисчерпаемым энтузиазмом и страстью он и ныне продолжает искать ключ к этой интересной энигме.



Чем обусловлено специфическое действие ионов одновалентной меди на реакционную способность непредельных углеводородов вообще, ацетилена в частности, каков механизм присоединения двух молекул ацетилена друг с другом? Выявлению кинетики механизма димеризации ацетилена, имеющей большое народнохозяйственное значение, посвящена одна серия работ проф. Чалтыкяна, завершенная монографией «Кул-рокатализ», которая выйдет в свет в 1963 г.

Вторую серию работ Оганес Акопович начал еще в 1925 г. под руководством проф. С. П. Гамбаряна. Цель этих работ — выяснить механизм распада перекисей под действием азотсодержащих соединений, в основном аминов. Работы эти, которые продолжаются и сейчас под его руководством, привели к интересному выводу, что реакции перекись — амины начинаются с акта образования комплекса между реагентами. В этом комплексе перекись может распасться одновременно по двум механизмам: гетеролитически и гомолитически. Выяснено, что вероятность того или иного механизма зависит от строения амина, от рН среды и от нали-

чия в среде ионов переменной валентности. Практическим следствием этих работ явился разумный подбор целой серии инициаторов полимеризации ряда мономеров, в том числе винилацетата, представляющего большой интерес для химической промышленности нашей республики. Самое интересное то, что при помощи одной из систем перекись—амин удалось не только ускорить полимеризацию винилацетата в растворе более чем в два раза, но и полностью регулировать скорость выделения тепла при полимеризации до глубоких конверсий.

Работы, проведенные О. А. Чалтыкяном и его сотрудниками, привлекают большой научный интерес как со стороны ученых нашей страны, так и со стороны зарубежных ученых.

Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիւիա

Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Գ. Եղանյան—Գալատային լուծույթներից դալիումի կատոդային բևեռացումը զալիումի հալման ջերմաստիճանից բարձր ջերմաստիճանում: Հաղորդում III 411

Ֆնտրգամական և անալիտիկ բիւիա

Վ. Մ. Թառայան, Ժ. Մ. Առստամյան—Սուլֆիդային հանքերում սելենի և տելուրի կալորիմետրիկ որոշման շուրջը: Հաղորդում II 415
Ա. Ի. Լեբեդևա, Ի. Վ. Նովոսիլով—Մոնոմերային և պոլիմերային օրգանական միացություններում ֆոսֆորը ծափալաչափական մեթոդով որոշելու մասին 423

Օրգանական բիւիա

Ա. Բ. Բարայան, Տ. Ա. Ազիզյան, Է. Մ. Առաքելյան, Ս. Բ. Գևորգյան, Մ. Կ. Միրզոյան—Անջաման ակադեմիաները շորըորգային ամոնիումային միացություններում: Հաղորդում I: Բուտիլ-2-իլ խումբ պարունակող ազերիլ ֆոսֆորատ-ձուլյունը ջրային հիմքի հետ 429

Ս. Վ. Առաքելյան, Մ. Տ. Դանդյան, Ա. Ա. Ավետիսյան—Ալիլալիլիլաքացախաթթուների փոխազդեցությունը սնդիկի ացետատի հետ 435

Ս. Վ. Առաքելյան, Մ. Տ. Դանդյան, Մ. Գ. Ջալիլյան, Ս. Ա. Սարգսյան—Ն-Ալիօքսի- (արօքսի- ֆտալիմիդատ)-լուսկտանների ստացումը 439

Ս. Հ. Վարդանյան Ֆ. Վ. Դանդյան—2-Քլորալիլիլթերերի միացումը ստիրոլին և 1-ֆենիլ-1-ըլոը-3-մեթօքսիբուտանի փոխազդեցությամբ 443

Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամազարդյան, Շ. Հ. Բաղդոնյան—Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XXXVI: Վինիլացետիլենի և իզոպրոպիլենիլացետիլենի կոնյունսայումը կետոնների ու ալդեհիդների հետ առանց լուծիչի. փոշիացրած կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ 449

Ա. Հ. Դուրգարյան, Ա. Ս. Գրիգորյան, Հ. Հ. Ջալիլյան—Վինիլացետատի համապոլիմերումը 1, 3-դիբրօբուտան-2-ի հետ և ստացված համապոլիմերի փոխազդեցությունը 453

Ս. Գ. Մացոյան, Հ. Ա. Սահակյան—Հետադոտություններ ցիկլիկ պոլիմերացման և սուպրիմերացման բնագավառում: Հաղորդում XVIII: Դիվինիլմերկապտալենների և դիվինիլմերկապտալենների սինթեզն ու ազդիկայ պոլիմերացման ուղղման օրոկությունը 453

Ա. Լ. Մեջայան, Հ. Ս. Ազարյան, Հ. Ա. Հարոյան—Հետադոտություններ խինոլինի ամալեցայունների բնագավառում: Հաղորդում III: Մի ըանի սինտերիկ և ոչ սինտերիկ պոլիմեթիլենդիամիդիներին սինթեզը 473

Ա. Հ. Դուրգարյան—1-Քլօք-1, 2-էպօքսիդների ստացումը և ակադեմիաները: Հաղորդում IV: Մի ըանի թիազոլային և իմիզազոլային միացությունների սինթեզը 481

Լ. Վ. Դյուրուզադյան, Հ. Շ. Արշակյան, Ի. Մ. Ռոստամյան, Ժ. Գ. Մանուկյան—4-Նիտալիլիալի նոր ամալեցայուններ: Հաղորդում VIII: 3-(պ-Մեթօքսիբենզիլ)-և 3-(պ-էթօքսիբենզիլ)-4-խինալիլիլենների Թ-ալիօքսի ամալեցայունները 489

Նամակ իմբազդությանը 493
Նրոնիկա 495

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

- М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян*—Катодная поляризация галлия из галлатных растворов при температурах, выше температуры плавления галлия. Сообщение III 411

Неорганическая и аналитическая химия

- В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян*—К колориметрическому определению селена и теллура в сульфидных рудах. Сообщение II 415
- А. И. Лебедева, И. В. Новожилова*—К вопросу определения фосфора в мономерных и полимерных органических соединениях волюмометрическим методом 423

Органическая химия

- А. Т. Бабаян, Т. А. Азизян, Э. М. Аракелян, С. Б. Геворкян, М. К. Мирзоян*—Реакции отщепления в четвертичных аммониевых соединениях. Сообщение I. Взаимодействие с водной щелочью солей, содержащих бутин-2-ильную группу 429
- С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, А. А. Аветисян*—Взаимодействие аллилдальки-уксусных кислот с ацетатом ртути 435
- С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, С. А. Саркисян*—Получение δ -азокси-(арокси-, фгалимидо)- γ -лактонов 439
- С. А. Вартамян, Ф. В. Дангян*—Присоединение α -хлоралкиловых эфиров к стиролу и превращения полученного 1-фенил-1-хлор-3-метоксибутана 443
- С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Баданян*—Химия винилацетилена. Сообщение XXXVI. Конденсация винилацетилена и изопропенилацетилена с альдегидами и кетонами в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителя 449
- А. А. Дургарян, А. С. Григорян, О. А. Чалтыкян*—Сополимеризация винилацетата с 1,3-дихлорбутеном-2 и превращения полученного сополимера 455
- С. Г. Мацюян, А. А. Саакян*—Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. Сообщение XVIII. Синтез и изучение радикальной полимеризации дивинилмеркапталей и дивинилмеркаптолов 463
- Л. Л. Мнджоян, А. С. Азарян, А. А. Ароян*—Исследования в области производных хинолина. Сообщение III. Синтез некоторых симметричных и несимметричных полиметиленаминамов 473
- Л. А. Дургарян*—Получение и реакции 1-хлор-1,2-эпоксидов. Сообщение IV. Синтез некоторых триазоловых и имидазоловых соединений 481
- Л. В. Гюльбудагян, Р. Ш. Аршакян, И. М. Ростомян, Ж. П. Манукян*—Новые производные 4-хинальдинола. Сообщение VII. 6-Алкоксипроизводные 3-(*n*-метоксибензил)- и 3-(*n*-этоксibenзил)-4-хинальдинолов 489
- Письмо в редакцию 493
- Хроника 495.