

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԻՅԱ

Վ. Գ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Հ. Ալուշյան,
Հ. Գ. Բարայան, Գ. Տ. Քաղևայան (պատ. խմբագիր),
Վ. Մ. Քաաայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ.
Մանվելյան, Հ. Հ. Զարիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Լ. Ն.
Տեր-Մինասյան (գրա. քարտուղար), Տ. Վ. Բրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24:

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24.



Сдано в производство 30/V 1963 г. Подписано к печати 19/VII 1963 г. ВФ 07161.

Заказ 252, изд. 2310, тираж 850, объем 7,37 п. л.

Типография Издательства Академии наук Армянской ССР, Ереван, Барекамутян 24

А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян и А. М. Айказян

Исследование смешанных адсорбционных катализаторов дегидрирования

Сообщение I. Pd/SiO₂ как катализатор дегидрирования циклогексана

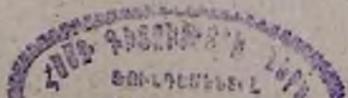
Исследование взаимосвязи магнитных и каталитических свойств вещества привлекало внимание многих каталитиков в течение последних 20—25 лет. Несмотря на противоречивые взгляды по этому вопросу, такая связь, несомненно, существует, так как поведение катализатора определяется его электронным состоянием, а катализ—возможностью электронного взаимодействия реагирующих веществ с катализатором.

С целью накопления экспериментального материала, способствующего выяснению указанной связи, нами была начата серия работ по изучению активности смешанных кристаллических и адсорбционных (на SiO₂) катализаторов, содержащих Pd—Ag [1, 2], Pd—Cu, Pd—Au [1, 3], Pt—Ag [1, 4], Pt—Cu, Pt—Au, Pd—Pt [1, 5], на примере реакции гидрирования бензола.

Целесообразно было исследовать поведение изученных катализаторов и в реакции дегидрирования циклогексана. Настоящая работа излагает результаты такого изучения адсорбционных катализаторов.

Методика экспериментов и опытные данные

Активность всех адсорбционных катализаторов дегидрирования, применявшихся в данной серии, определялась измерением скорости дегидрирования циклогексана, осуществленного струйным методом, и выражалась в процентах дегидрирования циклогексана в бензол. Периодически определялся коэффициент преломления катализата, и по таблице „состав бензол-циклогексановой смеси—коэффициент преломления“ Введенского [6] рассчитывался процент дегидрирования. Для равномерной подачи C₆H₁₂ в змеевиковый испаритель-реактор использовался шприц, из которого жидкость вытеснялась стеклянным поршнем, равномерно опускающимся при помощи часового механизма [7]. Изменение скорости подачи циклогексана достигалось изменением диаметра шкива, закреплённого на оси механизма. Для восстановления катализаторов в реактор подавался тщательно очищенный [1] электролитический водород. Примененный циклогексан был для гарантии испытан на содержание серы в виде тиофена (изатиновая проба) и



других соединений (пробы докторская, на медную пластинку и ртутная). Результаты, как и следовало ожидать, оказались отрицательными. Циклогексан был дважды перегнан с дефлегматором над натрием. Хотя температура кипения с самого начала практически установилась на постоянном уровне $76,0^{\circ}\text{C}$ (680 мм), все же была взята только средняя часть отгона. Циклогексан имел: n_{D}^{20} 1,4266; d_4^{20} 0,778. Носитель и метод приготовления адсорбционных катализаторов аналогичны описанным ранее [2]. Поверхность силикагеля, определенная по адсорбции паров азота при -195° , была равна $380 \text{ м}^2/\text{г}$. Для приготовления Pd/SiO_2 адсорбционных катализаторов использовался раствор аммиака палладия с титром T_{Pd} 0,00296 г/мл. Активность катализаторов изучалась при одинаковых условиях дегидрирования циклогексана: при 320° и скорости подачи C_6H_{12} 0,2 мл/мин., за исключением оговоренных случаев.

Хотя изучением поведения палладиевых катализаторов при дегидрировании циклогексана занимались многие авторы, но в связи с предстоящим исследованием смешанных $\text{Pd}-\text{Ag}$, $\text{Pd}-\text{Au}$, $\text{Pd}-\text{Pt}$ на SiO_2 адсорбционных катализаторов необходимо было изучить поведение Pd/SiO_2 адсорбционного катализатора при малых заполнениях палладия, что, насколько нам известно, не исследовалось.

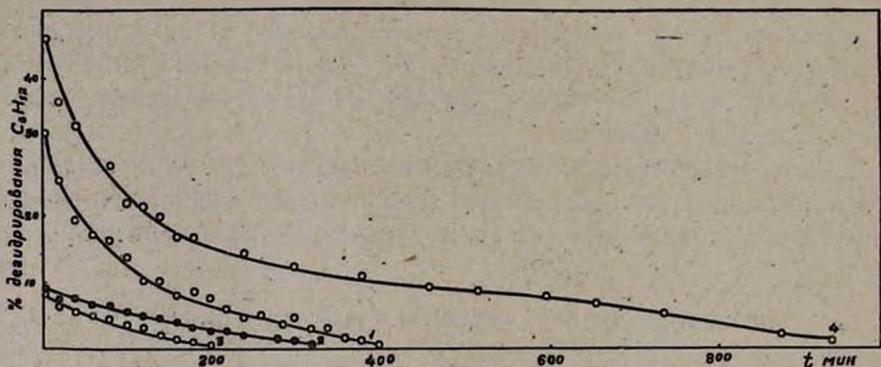


Рис. 1. Зависимость скорости дегидрирования C_6H_{12} на Pd/SiO_2 -катализаторе от времени. Навеска 3 г в расчете на силикагель. Условия дегидрирования: $V_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 0,2 \text{ мл/мин.}$; $t. 320^{\circ}$.

Изученный Pd/SiO_2 адсорбционный катализатор содержал 0,2% Pd от веса SiO_2 , со степенью заполнения поверхности 0,01074. Навеска катализатора равнялась 3 г в расчете на силикагель, кроме оговоренных случаев. Опытные данные по изучению этого катализатора представлены в виде кривых на рисунках 1, 2 и 3. Кривая 1 рисунка 1 выражает изменение активности свежеприготовленного катализатора во времени. Как видно из этой кривой, с течением времени скорость дегидрирования на катализаторе с первоначальной активностью, выражающейся 32% дегидрирования C_6H_{12} , постепенно понижается и в течение почти 6,5 часов достигает нуля. Такое понижение активности

катализатора, вероятно, является следствием отравления активных мест катализатора участниками реакции.

С целью выяснения возможности восстановления начальной активности катализатора последний обрабатывался струей водорода ($V_{H_2} = 1,48$ л/ч) при комнатной температуре в течение 24 часов: Такая обработка лишь частично восстановила активность катализатора, которая в процессе дегидрирования вновь уменьшалась и наконец достигла нуля (кривая 2, рис. 1). Аналогичная обработка водородом уже при температуре реакции и скорости струи $V_{H_2} = 2,58$ л/ч в течение 5 часов тоже не привела к полному восстановлению активности. Кривая 3 рисунка 1, полученная вслед за такой обработкой, показывает, что обработкой полностью дезактивированного катализатора водородом практически удается восстановить активность, хотя и частично, но примерно в одинаковой степени. Обработка же при температуре реакции воздухом в течение 2 часов (а затем водородом в течение одного часа, $V_{H_2} = 2,58$ л/ч для удаления кислорода из системы и поверхности катализатора) привела не только к полному восстановлению активности катализатора, но и к ее повышению (46% вместо 32). Активность такого катализатора в процессе дегидрирования также понижалась, но значительно медленнее и только в течение примерно 16 часов достигла нуля (кривая 4, рис. 1).

То, что катализатор в процессе обработки воздухом становится более активным, чем непосредственно после восстановления его водородом (ср. начальные активности по кривым 1 и 4, рис. 1), следует объяснить тем, что в процессе восстановления катализатор поглощает водород, снижающий активность. При обработке дезактивированного катализатора воздухом с его поверхности удаляются все адсорбированные вещества (C_6H_6 , C_6H_{12}), катализатор оказывается свободным также от водорода*, в результате чего начальная активность катализатора оказывается повышенной. Таким образом, водород в какой-то мере дезактивирует изученные нами катализаторы при дегидрировании C_6H_{12} . Резкая дезактивация палладиевых катализаторов водородом в отношении гидрирования бензола установлена многократно [8]. Действие водорода на изученные нами Pd/SiO₂-катализаторы зависит от предистории катализатора. Кроме уже приведенных примеров, укажем еще некоторые.

1) Катализатор активирован воздухом вышеописанным способом. Затем на нем начато дегидрирование C_6H_{12} , и когда активность частично снизилась (кривая 1, рис. 2), процесс прерван и катализатор оставлен в струе водорода при комнатной температуре в течение 24 часов. Кривая 2 рисунка 2, полученная вслед за обработкой водородом, указывает, что она не привела к существенному изменению активности катализатора.

* После обработки воздухом катализатор недолго обрабатывался водородом, что, по-видимому, не приводит к существенному снижению активности.

2) Свежевосстановленный катализатор сразу был обработан воздухом, как описано выше. Начальная активность катализатора оказалась значительно выше, чем непосредственно после восстановления водородом (ср. по кривым 3 и 5, рис. 2). После значительной дезактивации этого катализатора дегидрированием на нем C_6H_{12} (кривая 3, рис. 2) процесс прерван, катализатор обрабатывался струей водорода.

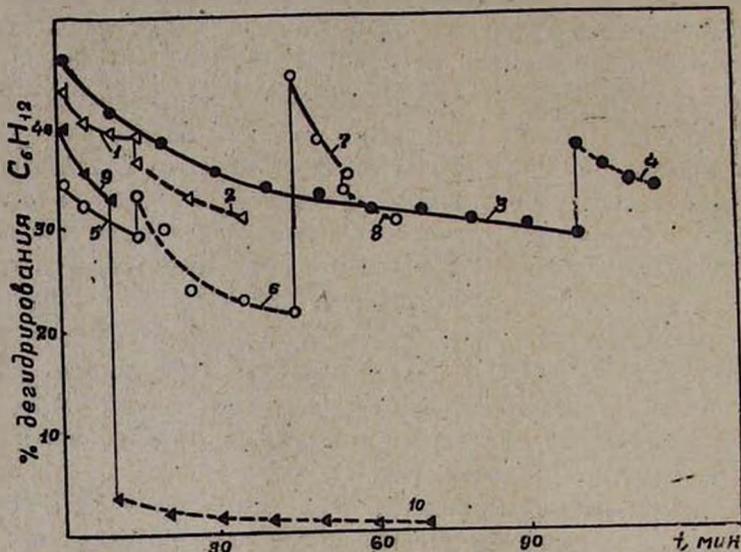


Рис. 2. Влияние компонентов реакции на активность Pd/SiO_2 -катализатора. Навеска 3 г в расчете на силикагель. Условия дегидрирования: $V_{C_6H_{12}} = 0,2$ мл/мин.; $t = 320^\circ$.

в течение 5 часов при температуре реакции и затем испытан. Из кривой 4 рисунка 2 видно, что в этом случае активность катализатора восстановилась в значительной степени.

3) Свежевосстановленный катализатор в небольшой степени дезактивирован дегидрогенизацией C_6H_{12} (кривая 5, рис. 2) и затем в течение 5 часов при температуре реакции обрабатывался струей водорода, в результате чего активность была практически полностью восстановлена (кривая 6, рис. 2). Затем этот катализатор активирован воздухом, обработан водородом в течение 15 минут и вновь частично дезактивирован (кривая 7, рис. 2). После этого катализатор обрабатывался водородом при 320° в течение 5 часов, что существенно не изменило его активности (кривая 8, рис. 2).

Всю эту картину можно объяснить так. В процессе восстановления катализатора водородом последний поглощается и частично дезактивирует его. При дегидрировании циклогексана катализатор адсорбирует C_6H_6 и C_6H_{12} , что приводит к резкому и полному дезактивированию катализатора. Часть C_6H_6 и C_6H_{12} адсорбируется прочно и дезактивирует катализатор необратимо. Другая часть их адсорбируется непрочно и дезактивирует катализатор обратимо в том смысле, что

струей водорода эта часть C₆H₆ и C₆H₁₂ десорбируется и поэтому активность катализатора при этом частично восстанавливается. Прочно адсорбированные C₆H₆ и C₆H₁₂ удается удалить воздухом, причем катализатор освобождается и от водорода. Вследствие всего этого активность катализатора полностью восстанавливается и даже превышает активность свежеприготовленного катализатора, так как в этом случае он не содержит водорода, дезактивирующего катализатор.

Чтобы выяснить действие бензола, активированный воздухом катализатор частично дезактивирован дегидрированием C₆H₁₂. Когда проценты дегидрирования снизились с 40 до 33% (кривая 9, рис. 2), процесс был прекращен и катализатор обработан парами бензола при температуре реакции и V_{C₆H₁₂} = 0,3 мл/мин. в течение 30 минут, что привело к резкому снижению активности (кривая 10, рис. 2).

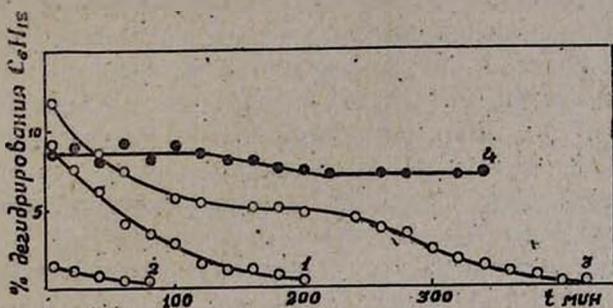


Рис. 3. Зависимость скорости дегидрирования C₆H₁₂ на Pd/SiO₂-катализаторе от времени. Навеска 4 г в расчете на силикагель. Условия дегидрирования: V_{C₆H₁₂} = 0,2 мл/мин.; 1,2,3—t 265°, 4—t 320° (хранение 20 дней).

Полагая, что дезактивация Pd/SiO₂-катализатора может быть вызвана разрушением C₆H₆ и C₆H₁₂ с образованием угля, углеродистого палладия и карбонидов при сравнительно высокой температуре (320°), дегидрирование циклогексана было проведено также при 265°C. Для этого взято 4 г свежего образца Pd/SiO₂-катализатора. Как видно из кривой 1 рисунка 3, и при этой температуре активность Pd/SiO₂-катализатора постепенно снижается и в течение 3,5 часов становится равной нулю. Обработка этого катализатора водородом при 265° в течение 23 часов ~ на 20% восстановила активность катализатора (см. кривую 2, рис. 3). Обработка воздухом при температуре реакции в течение 2 часов (и водородом в течение одного часа для удаления воздуха) привела к восстановлению активности (кривая 3, рис. 3). Таким образом, снижение температуры дегидрирования циклогексана на 55° не привело хотя бы к некоторой стабилизации катализатора.

Мы полагали, что наблюдаемая резкая дезактивация катализаторов в процессе дегидрирования циклогексана вызывается адсорбцией бензола и циклогексана. Учитывая, однако, что полная дезактивация происходила за очень короткое время, необходимо было провести дополнительное исследование, результаты которого приведены ниже.

Обсуждение результатов

Из приведенных данных видно, что каталитическая активность Pd/SiO₂ адсорбционного катализатора с малым содержанием Pd (0,2 вес. %) на поверхности носителя при дегидрировании C₆H₁₂ с течением времени непрерывно уменьшается и в конце концов достигает нуля. Зелинский в своих ранних работах [9] указывал, что при дегидрогенизации C₆H₁₂ на Pt/асбест (25% Pt) и Pd/асбест (49% Pd) при температурах 407—408° практически не происходит распада циклогексана с образованием углистых веществ и активность этих катализаторов является достаточно стабильной. Однако на Pd/C и Pd/SiO₂ [10] при 300°, в случае заполнения Pd выше 2% от веса носителя, на рентгенограммах катализаторов, полученных после проведения реакции, обнаружены лишние слабые линии, приписываемые углеродистому палладию или карбоидам как продуктам возможного распада углеводородов. Дезактивация палладия связывается с образованием указанных веществ. При малом же содержании Pd на угле (от 2 до 0,05%) таких линий обнаружено не было и катализаторы с содержанием палладия в пределах от 2 до 0,25% обладали высокой активностью, которая все же медленно снижалась со временем [11]. В случае высокопроцентного палладированного угля образуется богатый водородом твердый раствор Pd—H, что сопровождается деформацией решетки [10] и образованием углистых веществ [10, 11], неблагоприятно влияющих на активность катализатора при дегидрировании. При малых же содержаниях палладия на угле водород слабо деформирует его. Каган и Флид [12] указали, что на Pd/SiO₂-катализаторе при больших заполнениях палладия эта реакция тормозится бензолом и не тормозится водородом. Фростом и Лапиным [13] установлено, что при дегидрировании C₆H₁₂ происходит падение активности Pd/C-катализаторов, содержащих от 1,19 до 0,017% Pd (аналогично и в случае Pd/MgO-катализаторов).

Обнаружено также падение активности платиновых катализаторов при дегидрировании циклогексана [14] и реакции диспропорционирования водорода при превращениях циклогексена (4% Pt/пемза) [15]. В обоих случаях обработка катализаторов водородом не восстанавливала их активности, а обработка воздухом приводила к положительным результатам. Рубинштейн, Миначев и Шуйкин [16] установили, что при дегидрогенизации C₆H₁₂ на Pt/C устойчивость катализаторов зависит от содержания платины на угле и резко падает при содержании Pt ниже 0,5%. Это также объясняют образованием углеродистых веществ на катализаторе, что связывается с увеличением дисперсности и в связи с этим увеличением дефектности кристалликов платины, усилением деформации решетки и, таким образом, возможным появлением качественно новых активных центров, способствующих расщеплению шестичленного кольца углеводородов. В работах [17, 18] указывается, что скорость дегидрирования циклогексана на Pt-пленке, полученной

возгонкой, снижается, видимо, вследствие блокировки каталитически активных центров бензолом.

Зелинским [9] показано, что при дегидрировании C₆H₁₂ (в пределах 160—360°) на Ni/асбест (76% Ni) происходит отложение угля или углеродистых веществ, что и приводит, по мнению авторов, к снижению активности катализатора. Однако четко не установлена температура, при которой эти процессы становятся заметными. Согласно [13], активность Ni/MgO (40% Ni) падает. Такое же явление наблюдалось на катализаторе Ni/C (2 и 4% Ni) [19]. В работе [20], исходя из изучения кинетики дегидрирования циклогексана при 293° на Ni/Al₂O₃ (23,6% Ni) заключается, что реакция тормозится бензолом и что торможение является обратимым.

Фрост с сотрудниками [21] установил, что при предварительной обработке металлического никелевого катализатора бензолом или циклогексаном в течение 40—50 минут при температуре реакции гидрирования бензола (230°) катализатор резко дезактивируется, однако при последующей обработке водородом активность катализатора постепенно восстанавливается, что происходит легче после дезактивации бензолом, чем циклогексаном. При изучении гидрирования бензола на металлической палладиевой губке при 200 и 224° предварительная обработка катализатора парами бензола в течение 30 минут приводила к некоторому снижению активности катализатора, более сильному при 224°. Это снижение является обратимым. Обработка катализатора циклогексаном при 200° в течение 45 минут в меньшей степени и также обратимо дезактивирует катализатор [22]. В случае гидрирования бензола при 240°, как указано в работе [23], циклогексан тормозит реакцию, что главным образом связывается с приближением реакции к состоянию равновесия. В случае Pd/асбест-катализаторов (16% Pd при обычном давлении) циклогексан не тормозит реакцию в областях, далеких от равновесия [24].

Из вышесказанного можно заключить, что и при гидрировании бензола или дегидрировании циклогексана катализатор может дезактивироваться одним или несколькими участниками реакции. Это зависит от условий приготовления, рода катализатора, характера носителя, степени заполнения его поверхности и от температуры реакции. В случае больших заполнений носителя катализирующим веществом влияние носителя можно считать исключенным и принять, что наблюдаемые при этом закономерности будут такими же, как в случае катализаторов без носителей. Сама дезактивация может быть вызвана адсорбцией участников реакции, а при высоких температурах разрушением C₆H₆ и C₆H₁₂ с образованием угля и карбоидов (в случае Ni). Оба эти процесса могут происходить одновременно в различных степенях. В зависимости от этого дезактивация катализатора струей водорода может быть практически вполне обратимой или практически необратимой.

Часто наблюдается частично обратимая дезактивация. В случае сильной или практически полной необратимой дезактивации катализатор легко регенерируется обработкой кислородом (воздухом), что легче всего объяснить сжиганием угля и карбонидов, которые могли бы образоваться при распаде углеводородов, хотя, по нашему мнению, в большинстве случаев это не так. Соответствующие данные, иллюстрирующие высказанные соображения, приведены в кратком обзоре литературы.

В нашей работе показано, что дезактивация свежеприготовленных* Pd/SiO_2 -катализаторов происходит при небольшой степени заполнения SiO_2 палладием. При этом водород, как показано многократно (кривые 2, 3, рис. 1; 1—8, рис. 2), если не считать дезактивацию водородом, захваченным катализатором в процессе его восстановления, не оказывает существенного дезактивирующего действия. Как было указано, в случае Pd/C -катализаторов [10, 11] дезактивация происходит только при больших заполнениях поверхности носителя палладием, при малых же заполнениях дезактивация происходит очень слабо. В первом случае на рентгенограммах обнаружены лишние линии, что пытаются связать с образованием карбонидов, которые и вызывают дезактивацию, во втором случае такие линии не обнаружены. В случае Pd/SiO_2 -катализаторов при больших заполнениях поверхности носителя происходит дезактивация и на рентгенограммах обнаружены лишние линии, приписываемые карбоидам. Нами показано, что и при малых заполнениях поверхности SiO_2 палладием также происходит дезактивация катализатора при дегидрировании C_6H_{12} .

Мы были склонны полагать, что дезактивация катализаторов при дегидрировании циклогексана как в случае изученных нами катализаторов, так и в большинстве других случаев обуславливается адсорбцией бензола и циклогексана, а не образованием угля и карбонидов. В особенности это должно относиться к палладию. В связи с этим возник вопрос, происходит такая дезактивация палладия в условиях небольшого заполнения им поверхности SiO_2 или это может иметь место, например, и в случае металлического палладия без носителей. В литературе мы не нашли данных о поведении металлического палладиевого катализатора без носителей и добавок в условиях дегидрирования циклогексана. Мы провели несколько опытов в данном направлении.

Чистый палладиевый катализатор готовился прибавлением к раствору аммиаката палладия формалина в качестве восстановителя в сильно-щелочной среде при комнатной температуре. Полученная чернь многократно промывалась дистиллированной водой на фильтре, а затем 5%-ным раствором уксусной кислоты. Окончательная промывка водой велась до исчезновения кислой реакции. Высушивание черни производилось при температурах не выше 110° .

* Об этом см. дальше.

0,2 г этого катализатора предварительно обрабатывались водородом в течение 20 минут при температуре дегидрирования (320°). Реакция проводилась пропусканием циклогексана со скоростью 0,2 мл/мин. Начальный процент дегидрирования 19,5. Активность этого катализатора также неуклонно снижалась и в течение 90 минут достигла нуля (см. кривую 1, рис. 4).

Для самоконтроля на другой порции палладиевого катализатора дегидрированию подвергался другой образец циклогексана (импортный). Этот циклогексан также был испытан на содержание серы как в виде тиофена, так и других соединений. Результат оказался отрицательным. И этот образец циклогексана был тщательно разогнан. Коэффициент преломления n_D^{20} 1,4272, что, видимо, связано с содержанием небольшого количества бензола. При дегидрировании этого циклогексана при 320° катализатор, как и в предыдущих случаях, неуклонно и быстро терял активность. После регенерации воздухом дегидрированию подвергли основной образец циклогексана. Результат оказался тем же, как и в только что указанном случае. Наконец, на металлическом палладии (0,4 г) предварительно обработанном воздухом при 240°, было произведено дегидрирование C₆H₁₂ при 240°. Несмотря на снижение температуры на 80°, активность катализатора непрерывно снижалась и в течение 160 минут достигла нуля (см. кривую 2, рис. 4). Эти данные указывают, что дезактивация палладиевого катализатора связана не с распадом углеводородов и образованием угля, углеродистого палладия или карбонидов, так как в этом случае при снижении температуры дегидрирования на 80° активность катализатора в процессе дегидрирования должна была быть хотя бы в какой-то степени устойчивой, чего не наблюдается. Значит, снижение активности палладиевого катализатора связано с адсорбцией бензола и циклогексана. Частичное восстановление активности происходит при обработке катализатора струей водорода, а полное восстановление—при обработке катализатора воздухом, что, по-видимому, связано с окислением прочно адсорбированных бензола, циклогексана и, может быть, промежуточных продуктов дегидрирования циклогексана. Что бензол на палладии может адсорбироваться с различной силой, показано, например, в работе Ягодковского [26]. Сильная адсорбция бензола, по-видимому, связана с взаи-

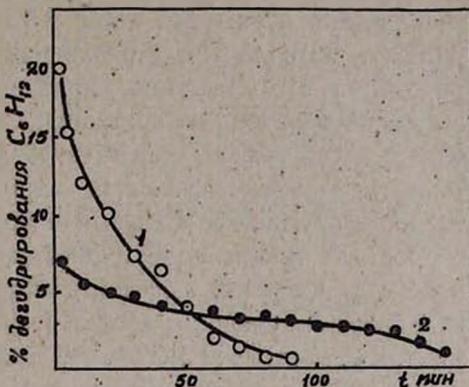


Рис. 4. Зависимость скорости дегидрирования C₆H₁₂ на металлическом палладиевом катализаторе от времени. Условия дегидрирования V_{C₆H₁₂} = 0,2 мл/мин.: 1—навеска 0,2 г, t 320°; 2—навеска 0,4 г, t 240°.

действием π - d -электронов бензола и металла, что вытекает из работы [25].

Чтобы выяснить еще некоторые стороны изучаемого нами вопроса, один из образцов Pd/SiO₂-катализаторов, хранившийся в запаянной ампуле в течение 20 дней, подвергся активированию воздухом, а затем на нем произвели дегидрирование C₆H₁₂. Результаты оказались неожиданными. Как видно из кривой 4 рисунка 3, активность этого катализатора оказалась достаточно устойчивой. Таким образом, дезактивирование изученных нами Pd/SiO₂-катализаторов, а также, по-видимому, металлических палладиевых катализаторов, в случае дегидрирования C₆H₁₂, видимо, присуще нашим катализаторам только в свежеприготовленном состоянии. Хранение адсорбционного катализатора с очень малым заполнением поверхности палладием приводит к таким изменениям состояния катализатора, в результате которых активность становится достаточно стабильной. Поведение катализаторов в процессе катализируемых ими реакций, конечно, зависит от конкретного состояния их, и разноречивые данные о поведении катализаторов гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана, с этой точки зрения, объясняются легко. Не лишне указать, что в свое время нами показано, что характер протекания гидрирования бензола на палладиевой черни и губке совершенно различен [8].

В ы в о ы

1. Показано, что активность свежеприготовленных Pd/SiO₂ адсорбционных и металлического палладиевого катализаторов в процессе дегидрирования циклогексана резко снижается и в течение сравнительно короткого времени достигает нуля.

2. Установлено, что водород, образующийся в процессе дегидрирования, практически не дезактивирует изученные Pd/SiO₂ адсорбционные катализаторы в отношении этой реакции. Однако начальная активность свежевосстановленных катализаторов оказывается на 20—25% ниже, чем начальная активность обработанных воздухом катализаторов. Это объяснено тем, что катализатор в процессе его восстановления в струе водорода захватывает последний, что и дезактивирует его.

3. Исходя из изучения дезактивации свежеприготовленных палладиевых катализаторов при 320, 265 и 240°, высказано мнение, что дезактивация происходит не вследствие отложения угля и образования карбонидов, а вследствие адсорбции бензола и циклогексана или продуктов дегидрогенизации последнего, что, по-видимому, обычно и имеет место при дегидрировании C₆H₁₂ на палладиевых и платиновых катализаторах.

4. Показано, что при полной или значительной дезактивации катализаторов в процессе дегидрирования струей водорода можно восстановить их активность лишь частично. При обработке дезактивиро-

важных катализаторов воздухом активность полностью восстанавливается и катализатор приобретает даже более повышенную активность.

5. Обнаружено, что в то время как свежеприготовленные адсорбционные Pd/SiO₂-катализаторы при дегидрировании C₆H₁₂ за короткое время полностью дезактивируются, эти же катализаторы после длительного хранения (20 дней) приобретают достаточно стабильную активность.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 19 IV 1963

Ա. Հ. Ալլուջյան, Մ. Հ. Մանուկյան և Ա. Մ. Հայկազյան

ԳԵՇԻԴՐՄԱՆ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԽԱՌԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հազարդում I: Pd/SiO₂ որպես ցիկլոհեքսանի դեհիդրման կատալիզատոր

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է 0,2⁰/₁₀ պալադիում պարունակող և SiO₂-ի մակերեսի 0,00174 ժածկման աստիճանով Pd/SiO₂ ադսորբցիոն և մետաղական պալադիումի կատալիզատորների ակտիվությունը, ցիկլոհեքսանի դեհիդրման պրոցեսում և ցուլց է տրված, որ այդ պրոցեսում այն խիստ նվազում է ու կարճ ժամանակամիջոցում հասնում զերոյի: Դեհիդրման պրոցեսում լրիվ կամ մասամբ դեզակտիվացված կատալիզատորների ակտիվությունը ջրածնի հոսանքով մշակելիս կարելի է վերականգնել միայն մասնակիորեն, իսկ օդով մշակելիս՝ լրիվ: Վերջին դեպքում նկատված ակտիվության աճը բացատրվում է կատալիզատորի վերականգնման ժամանակ կլանված ջրածնի հեռացման ազդեցությամբ: 320, 265, 240C°-ում ցիկլոհեքսանի դեհիդրման պրոցեսի կատալիզատորների ուսումնասիրության տվյալների համաձայն ենթադրվում է, որ նրանց ակտիվության նվազումը բննգոյի, ցիկլոհեքսանի և կամ վերջինի դեհիդրման պրոցեսում առաջացած նյութերի ադսորբցիայի հետևանք է, ըստ որում նրանց մի մասը համեմատաբար թույլ է ադսորբցվում, մյուսը՝ ուժեղ: Ջրածնով հեռացվում է միայն թույլ ադսորբցված մասը և այդ պատճառով ակտիվությունը վերականգնվում է մասամբ: 20 օր պահելուց հետո Pd/SiO₂ ադսորբցիոն կատալիզատորները ձեռք են բերում բավականաչափ կալուն ակտիվություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, М. А. Инджикян, М. А. Мантикян, Ю. П. Симапов, Катализ в высшей школе, вып. I, часть вторая. МГУ, Москва, 1962, 128; Юбилейный сборник научных трудов ЕПИ им. К. Маркса, 1961, 251.
2. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ 33, 780, 1691 (1959).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 153 (1959).

4. А. А. Алчуджан, А. М. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 233 (1959).
5. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 307 (1960).
6. А. А. Введенский, Бюлл. ГИВД 1933, 4.
7. А. М. Левит, Л. Х. Фрейдлин, Зав. лаб. 16, 244 (1950).
8. А. А. Алчуджан, ЖФХ 28, 1600, 1730 (1952).
9. Н. Д. Зелинский, Г. Павлов, Изв. Росс. АН, сер. 6, 17, 191 (1923).
10. С. С. Новиков, А. М. Рубинштейн, Н. И. Шуйкин, Э. Я. Мельникова, ДАН СССР 68, 1049 (1949).
11. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, А. М. Рубинштейн, ДАН СССР 78, 89 (1951).
12. М. Я. Казан, Р. М. Флид, ЖФХ 20, 503 (1946).
13. А. В. Фрост, Ю. П. Лапин, Вестник МГУ 1, 95 (1946).
14. М. Я. Казан, Н. А. Щеглова, ЖФХ 23, 1203 (1949).
15. Н. А. Щеглова, М. Я. Казан, ЖФХ 23, 1083 (1949).
16. А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, ДАН СССР 67, 287 (1949).
17. В. М. Грязнов, В. И. Шимулис, Кинетика и катализ 2, 894 (1961).
18. В. М. Грязнов, В. И. Шимулис, ДАН СССР, 139, 870 (1961).
19. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, И. Д. Рождественская, ДАН СССР 72, 911 (1950).
20. Р. М. Флид, М. Я. Казан, ЖФХ 24, 1409 (1950).
21. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, А. В. Фрост, ЖОХ 18, 268 (1948).
22. А. А. Алчуджан, ЖФХ 26, 1591 (1952).
23. А. А. Введенский, Р. К. Добронравов, А. В. Фрост, ЖОХ 16, 71 (1946).
24. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, В. Р. Жаркова, А. В. Фрост, ЖОХ 4, 1168 (1934).
25. P. W. Setwood, J. Am. Chem. Soc. 79, 4637 (1957).
26. В. Д. Ягодовский, ДАН СССР 122, 437 (1958).

А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян и А. М. Айказян

Исследование смешанных адсорбционных катализаторов дегидрирования

Сообщение II. Pd—Ag/SiO₂ как катализатор дегидрирования циклогексана

Накопление экспериментальных данных, способствующих выяснению возможной связи между магнитными и каталитическими свойствами катализаторов, представляет большой теоретический и практический интерес. Изменение магнитных свойств легко осуществляется введением в систему подходящих добавок, и поэтому для исследования вышеуказанной связи особенно пригодны смешанные катализаторы. Исследование каталитических свойств таких сложных систем нами проведено, в частности, для металлического Pd—Ag-[1, 2] и адсорбционного Pd—Ag/SiO₂-[1, 3, 4] катализаторов на примере гидрирования бензола. Как в первом случае, так и при относительно большой концентрации палладия (1,0 вес. %) на поверхности SiO₂, во втором, серебро практически только снижает каталитическую активность основного вещества, что находится в полном соответствии с уменьшением магнитной восприимчивости при введении серебра в палладий [5, 6]. Однако в случае разбавленных слоев (0,1 и 0,2% палладия от веса SiO₂) по мере увеличения содержания серебра активность катализатора резко возрастает, при 20,0 ат. % серебра достигает максимума и затем уменьшается. Отсутствие достаточных данных о магнитной восприимчивости указанных адсорбционных катализаторов не дает пока возможности сделать какие-либо определенные выводы. Имеющиеся в литературе данные не вносят ясности в этот вопрос.

Первые исследования каталитических систем Pd—Ag относятся к тридцатым годам, когда Гинзбург и Иванов проводили гидрирование бензилзугенола на палладии, нанесенном на мелкораздробленное серебро. В присутствии этого катализатора указанная реакция протекала значительно труднее, чем в случае, когда в качестве носителя применялся никель [7]. В том же году Тамман изучал действие сплавов Pd—Ag на гремучий газ. На чистом палладии реакция начиналась при 150°; охлаждение вызывало замедление процесса, и реакция прекращалась при 35—50°. У сплавов с малым содержанием серебра обе температуры незначительно возрастали, однако при содержании 80% серебра наблюдался резкий скачок до 370—380° для начала реакции и 270—275° для прекращения ее [8]. Эммет и Скау [9] исследовали гидрирование бензола на Pd, Ag и сплавах Pd—Ag, содержащих 20 и 55% серебра. Авторы обнаружили, что каталитическая активность этих сплавов резко уменьшается с увеличением содержания серебра.

Шваб и Хольц [10] установили, что каталитическая активность палладия при разложении паров муравьиной кислоты уменьшается с увеличением содержания серебра в нем. Однако значение энергии активации E реакции на сплаве, содержащем до 50% серебра, мало отличается от E на чистом палладии. Энергия активации на сплаве с 90% серебра имеет значение, промежуточное между E_{Pd} и E_{Ag} . Аналогичные результаты получены Швабом. В работе [11] показано, что сплавы серебра с палладием обладают заметно большей активностью при гидрировании муравьиной кислоты, чем чистое серебро. Кинетика гидрирования этилена на палладии и Pd—Ag-сплавах изучена Ковача [12]. Им показано, что по мере увеличения содержания серебра в сплаве константа скорости реакции сначала уменьшается, затем растет, проходит через максимум при 35 ат. % серебра и затем падает до нуля при содержании ≥ 65 ат. % серебра. Энергия активации реакции не меняется с изменением состава сплавов до 60% серебра, затем резко возрастает. Аналогичные закономерности получены для скорости и энергии активации поглощения водорода на этих сплавах. Каталитическая активность сплавов как в предыдущих, так и в этом случае связывается с наличием в них незаполненных d -оболочек. Этот же автор [13] изучил кинетику окисления водорода на Pd, Ag и Pd—Ag-сплавах. Энергия активации реакций постоянна для сплавов, содержащих 10—60 ат. % серебра, а затем повышается. Гидрогенизацию ацетилена на палладиевом катализаторе, нанесенном на Al_2O_3 (5 мол. %), и таких же палладиевых катализаторах, содержащих до 30% серебра (по отношению к палладию), исследовали Бонд, Доуден и Маккензи [14]. Ими показано, что активности палладиевых катализаторов, содержащих 0; 10; 20 и 30% серебра, относятся как 10:1:15:5. Действие примесей серебра авторы приписывают уменьшению вакантных мест в d -электронной полосе палладия. На серебре, палладии и их сплаве с содержанием 95% серебра Швабом и Госнером [15] определены энергии активации E и кинетика реакции окисления CO. На серебре E равна 13,9 ккал/моль, на палладии—22,2 ккал/моль, а на сплаве Pd—Ag 11,6 ккал/моль. По мнению авторов, в этой реакции активирование молекул происходит в результате электронных переходов между ними и катализатором. Прочность ковалентных связей, образованных при хемосорбции CO на изученных системах, особенно велика для палладия в связи с наличием в его d -зоне дырок, число которых уменьшается при добавлении серебра. Твердовский и Верт показали, что константа скорости реакции и энергия активации E не зависят от состава Pd—Ag-сплава в пределах содержания серебра от 0 до $\sim 55\%$ в случае гидрирования и электрохимического восстановления малеиновой кислоты [16, 17] и до 72% серебра при восстановлении цитраконовой кислоты и паранитрофенола [16]. В области составов более близких к Ag, т. е. при переходе к сплавам с заполненной d -полосой, E меняется, возрастая для реакции гидрирования малеиновой и цитраконовой кислот и уменьшаясь в случае восстановления паранитро-

фенола. Авторы приходят к выводу, что каталитическая активность сплавов не зависит от абсолютного числа d-вакансий, которое во всех случаях намного превышает количество одновременно адсорбирующихся молекул гидрируемого вещества. Поэтому все сплавы системы Pd—Ag с незаполненной d-полосой обладают одинаковыми каталитическими свойствами по отношению к гидрированию малеиновой кислоты [17]. Примерно те же результаты получены при исследовании каталитической активности дисперсных сплавов Pd—Ag, высаженных на активированном угле, по отношению к реакции распада муравьиной кислоты в жидкой фазе [33]. Скорость разложения гипофосфита натрия на Pd—Ag при введении серебра в палладий вначале незначительно увеличивается, в пределах 30—75% серебра остается постоянной, а затем возрастает. Энергия активации распада гипофосфита натрия на палладии и всех сплавах Pd—Ag приблизительно одинакова [18]. Серия работ по изучению нанесенных на сульфатах и карбонатах щелочно-земельных металлов Pd—Ag-катализаторов выполнена Зубовичем. В случае разложения перекиси водорода по мере введения серебра в Pd/BaSO₄-катализаторы активность последних резко снижается (минимум отвечает отношению Pd:Ag=1:1), а затем возрастает за счет активного для данной реакции серебра [19]. Введение серебра в Pd/BaCO₃ такого явного токсического действия не оказывает [20]. При восстановлении м-нитрофенола первые малые порции серебра также резко снижают активность палладия, нанесенного на сульфат бария, однако при дальнейшем увеличении концентрации серебра активность Pd—Ag уменьшается, так как само серебро не катализирует данной реакции [21]. В случае применения в качестве носителя BaCO₃ наблюдается лишь увеличение общей активности катализаторов и уменьшение токсического действия серебра на палладий [22]. Этим же автором показана симбатность изменения каталитической активности и магнитной восприимчивости Pd—Ag адсорбционных катализаторов, нанесенных на полиморфные модификации TiO₂, при разложении перекиси водорода. Им установлено, что минимум каталитической активности и парамагнетизма Pd—Ag-катализаторов на анатазе и рутиле совпадает с простейшими стехиометрическими отношениями атомов палладия и серебра [23]. Близкий параллелизм между парамагнетизмом и каталитической активностью Pd—Ag/C-системы отмечается в работе [24]. Сокольский [25, 26] указывает, что сплавы Pd—Ag могут явиться активными и устойчивыми катализаторами гидрирования производных ацетилена и нитросоединений. Им изучена кинетика гидрирования диметилацетиленилкарбинола и аллилового спирта на сплавах Pd—Ag [27]. В технике сплавы Pd—Ag, наряду с палладием, были использованы в качестве катализаторов гидрирования ацетилена в этилен [28].

Имея в виду, что адсорбционные Pd—Ag/SiO₂-катализаторы по своему поведению в случае гидрирования бензола качественно отличаются от Pd—Ag металлических контактов, целесообразно было ис-

следовать их каталитическую активность и при дегидрировании циклогексана.

Методика экспериментов и опытные данные

Метод изучения активности Pd—Ag/SiO₂ адсорбционных катализаторов дегидрирования, применявшаяся аппаратура и исходные вещества описаны в предыдущей статье [29]. Носитель и метод приготовления катализаторов совместным и последовательным нанесением палладия и серебра на SiO₂ аналогичны приведенным ранее [3, 4]. Применялись растворы аммиаков палладия и серебра с титром T_{Pd} 0,00296 г/мл и T_{Ag} 0,00986 г/мл. Активность палладиевых и Pd—Ag/SiO₂ адсорбционных катализаторов изучалась при одинаковых условиях дегидрирования циклогексана: 320° и скорости подачи циклогексана 0,2 мл/мин.

Все испытанные в данной работе катализаторы составляют четыре серии, отличающиеся количеством постоянного для данной серии компонента — палладия и порядком адсорбции обоих компонентов на SiO₂.

Катализаторы первой серии (№№ 1—7) содержали 1,0% палладия от веса SiO₂ и переменные количества серебра. Они готовились совместной адсорбцией. Катализатор № 1 содержал только палладий. Катализаторы №№ 2—7 содержали соответственно 3,0; 20,0; 33,3; 50,0; 75,0 и 90,0 ат. % серебра от суммы палладия и серебра. Для изучения активности брались навески катализаторов в расчете на 1 г силикагеля. Характер изменения скорости дегидрирования по времени во всех случаях одинаков. Для примера на рисунке 1 приводятся данные только для катализаторов № 1 и 3. Кривая 1 выражает изменение активности катализатора № 1. Как видно из нее, с течением времени скорость дегидрирования непрерывно уменьшается и в конце концов достигает нуля. Причина такого поведения катализатора разобрана в предыдущей статье [29]. Изменение активности катализатора № 3 выражено кривой 2 рисунка 1. Так как активность катализаторов всех серий в процессе дегидрирования падает, за меру активности принимались начальные проценты дегидрирования, как это делалось в работах [30—32].

Кривая изменения активности Pd—Ag/SiO₂ адсорбционных катализаторов по мере увеличения процентного содержания серебра в них представлена на рисунке 2. Как видно из нее, по мере увеличения содержания серебра активность катализаторов при дегидрировании циклогексана уменьшается примерно так же, как и в случае Pd—Ag/SiO₂-[3] и Pd—Ag-катализаторов без носителя [1] при гидрировании бензола. В данной серии катализаторов заполнение поверхности составляет 0,0087—0,0951.

Катализаторы второй серии (№№ 8—13) содержали 0,2% палладия по отношению к весу носителя и также готовились совместной



Рис. 1. Зависимость скорости дегидрирования от времени: 1—катализатор № 1 (1,0% палладия от веса SiO₂); 2—катализатор № 3 (1,0% палладия от веса SiO₂; Pd:Ag=4:1); 3—катализатор № 8 (0,2% палладия от веса SiO₂); 4—катализатор № 10 (0,2% палладия от веса SiO₂; Pd:Ag=4:1).

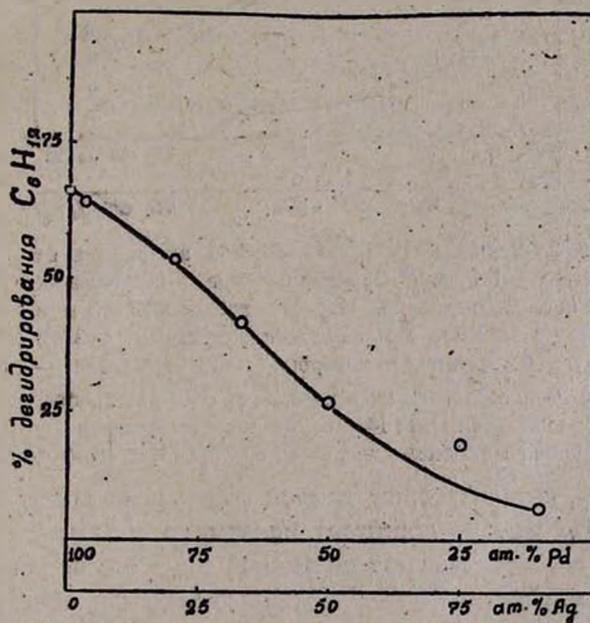
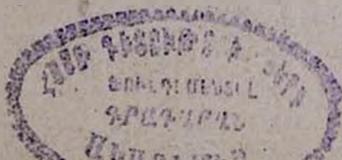


Рис. 2. Зависимость каталитической активности от состава Pd—Ag/SiO₂-катализаторов, содержащих 1,0 вес. % палладия (№№ 1—7). Навеска катализатора 1 г в расчете на SiO₂. Условия дегидрирования: t 320°; V_{C₆H₁₂} = 0,2 мл/мин.



адсорбцией палладия и серебра. Катализатор № 8 содержал только палладий. Катализаторы №№ 9—13 содержали соответственно 8,0; 20,0; 33,3; 50,0 и 90,0 ат. % серебра от суммы палладия и серебра. Навески катализаторов равнялись 3 г в расчете на силикагель. Степень заполнения поверхности в этой серии катализаторов составляла 0,00174—0,01902. Результаты исследования активности катализаторов № 8 и 10 представлены на рисунке 1. Кривая 3 выражает изменение активности катализатора № 8, содержащего лишь 0,2% палладия от веса SiO_2 , а кривая 4—катализатора № 10. Приведенные кривые показывают, что и в более разбавленных адсорбционных слоях активность катализаторов снижается и после 6,5 часов работы, в случае катализатора № 8, и 15 часов работы, в случае катализатора № 10, достигает нуля. Из кривой 1 рисунка 3 видно, что по мере увеличения содержания се-

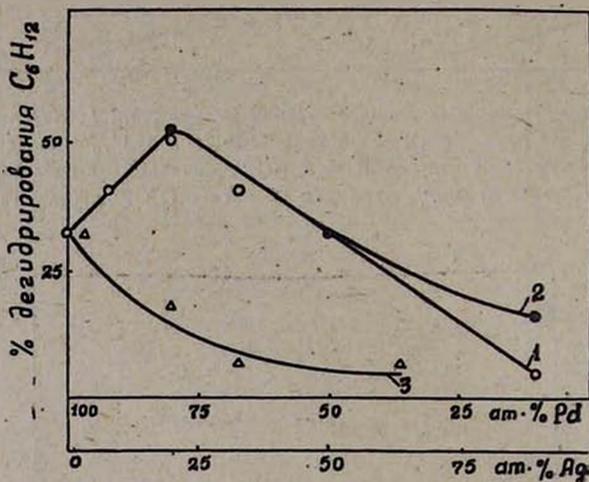


Рис. 3. Зависимость каталитической активности от состава Pd—Ag/SiO₂-катализаторов, содержащих 0,2 вес. % палладия. Навеска катализатора 3 г в расчете на SiO₂. Условия дезгидрирования: t 320°; $V_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 0,2$ мл/мин.; 1—адсорбция совместная (№№ 8—13); 2—последовательная адсорбция сначала серебра, затем палладия (№№ 14—16); 3—последовательная адсорбция сначала палладия, затем серебра (№№ 18—21).

ребра активность катализаторов данной серии возрастает, при содержании 20,0 ат. % серебра достигает максимума и затем, уменьшаясь, при 90,0 ат. % серебра становится равной 5%. Активность наиболее активного катализатора в 1,6 раза больше активности чистого Pd/SiO₂-катализатора этой серии.

Катализаторы третьей серии (№№ 14—16) отличались от предыдущих только тем, что готовились последовательной адсорбцией серебра и палладия на носителе, причем после адсорбции серебра оно восстанавливалось обычным в этой работе способом. Затем на этом препарате адсорбировался и также восстанавливался палладий. Активность этих катализаторов, содержащих соответственно 20,0; 50,0 и

90,0 ат. % серебра, изменяется аналогично изменению активности совместно адсорбированных катализаторов (кривая 2, рис. 3).

Катализаторы четвертой серии были получены при последовательной адсорбции и восстановлении сначала соли палладия, а затем серебра. Были изучены один образец катализатора с соотношением Pd:Ag=4:1, содержащий 1,0% палладия от веса SiO₂ (№ 17) и серия катализаторов, содержащих 0,2% палладия от веса SiO₂ и с отношениями Pd:Ag=32:1; 4:1; 2:1 и 4:7 (№№ 18—21 соответственно). В серии катализаторов, содержащих 1,0% палладия от веса SiO₂, активность катализатора с отношением Pd:Ag=4:1 при совместной адсорбции палладия и серебра ниже, чем активность катализатора, не содержащего серебра, а катализатора, полученного адсорбцией и восстановлением сначала палладия, затем серебра, ниже активности катализатора, полученного совместной адсорбцией палладия и серебра, что видно из следующих данных:

Катализатор № 1 только палладий	активность 65,96%
„ № 3 Pd и Ag совместно	„ 53,17%
„ № 17 сначала Pd, затем Ag	„ 41,04%

Следует обратить внимание на то, что, согласно рентгенографическому изучению катализатора № 17, последний представляет собой двухфазную систему из свободного палладия и неидентифицированного твердого раствора. Этот последний, видимо, представляет твердый раствор серебра в палладии, так как рентгенографически свободное серебро не обнаружено, хотя оно наносилось отдельно, и притом на палладий.

Кривая изменения активности катализаторов №№ 18—21 с увеличением содержания серебра представлена на рисунке 3. И в этом случае, как видно из кривой 3, катализаторы менее активны, чем совместно адсорбированные катализаторы того же состава (ср. кривые 3 и 1 рис. 3), и катализаторы, полученные последовательной адсорбцией серебра и палладия (кривые 3 и 2 рис. 3).

Обсуждение результатов

Еще в работе [3] указывалось на своеобразное поведение Pd—Ag/SiO₂ адсорбционных катализаторов при гидрировании бензола. Такое же своеобразие обнаруживается и в случае дегидрирования циклогексана. Известно, что палладий каталитически активен в отношении этих реакций, а серебро—нет. При введении серебра как в металлический палладий (гидрирование бензола) [1, 2], так и в состав адсорбционного катализатора в случае относительно большого заполнения поверхности SiO₂ палладием (1,0% палладия от веса SiO₂ при гидрировании бензола [3] и дегидрировании циклогексана) наблюдается симбатное изменение каталитических и магнитных свойств этих катализаторов. Но в случае малых заполнений (0,2% палладия от веса SiO₂ и ниже) введение серебра резко увеличивает активность катализатора, которая для обеих реакций при соотношении атомов Pd:Ag=4:1 достигает

максимума и затем уменьшается. В случае разбавленных адсорбционных слоев пока нет возможности сопоставить активности и магнитные свойства катализаторов.

Обращает на себя внимание то, что при содержании 1,0% палладия в Pd/SiO₂-катализаторе при дегидрировании циклогексана серебро не так резко подавляет активность катализатора, как это имеет место при гидрировании бензола (ср. кривую рис. 2 настоящей работы с кривой 1 рис. 3 в работе [3]), в то же время не наблюдается столь резкого увеличения активности катализатора, содержащего 0,2% палладия, при введении серебра, что имело место при гидрировании бензола (ср. кривую 1 рис. 3 настоящей работы с кривой 2 рис. 3 в работе [3]).

Существенным для активности адсорбционных катализаторов является способ нанесения составных частей на поверхность носителя. Если при совместном нанесении палладия и серебра на SiO₂ и последовательном нанесении серебра и затем палладия действие возрастающих количеств серебра на активность катализатора качественно и количественно одинаково (кривые проходят через максимум; ср. кривые 1 и 2 рис. 3), то при последовательном нанесении палладия, а затем серебра активность катализатора постепенно уменьшается (кривая 3 рис. 3). Вероятно, и в случае дегидрирования циклогексана нужно предположить, как это сделано в [3, 4] в отношении гидрирования бензола, что при введении небольших количеств серебра при совместном осаждении палладия и серебра уменьшение активности катализатора вследствие электронного взаимодействия палладия и серебра перекрывается за счет увеличения активной поверхности палладия. При больших же количествах серебра уменьшение активности определяется резким количественным увеличением электронного взаимодействия палладия и серебра [2, 3]. Аналогичная картина наблюдается и при адсорбции сначала серебра и затем палладия. При адсорбции же в обратном порядке постепенное уменьшение активности, вероятно, можно объяснить тем, что при наличии одинакового количества палладия на поверхности SiO₂ по мере увеличения количества серебра, осажденного на палладий, степень электронного взаимодействия палладия и серебра непрерывно растет, поэтому активность катализатора все время уменьшается.

Изучение активности катализаторов, полученных предварительным нанесением палладия, а затем серебра на SiO₂, показало, что в этом случае при дегидрировании циклогексана активность катализатора подавляется в значительно меньшей степени, чем при гидрировании бензола [4].

В ы в о д ы

1. Исследованы свойства Pd—Ag адсорбционных катализаторов на поверхности SiO₂ в отношении дегидрирования циклогексана. Ка-

тализаторы содержали постоянное количество палладия: 1) 1,0% палладия от веса SiO₂ и переменное количество серебра; 2) 0,2% палладия от веса SiO₂ и переменное количество серебра. Отношение Pd:Ag в пределах от 32:1 до 1:9, при крайних степенях заполнения поверхности SiO₂ от 0,00174 до 0,0951.

2. Установлено, что при совместном нанесении палладия и серебра по мере увеличения содержания серебра на поверхности SiO₂, содержащего 1,0% палладия, активность катализатора непрерывно уменьшается, в случае же содержания 0,2% палладия—сначала возрастает, при соотношении Pd:Ag=4:1 достигает максимума, а затем снижается.

3. Активность катализатора зависит также от последовательности нанесения на SiO₂ палладия и серебра. В случае предварительного нанесения на SiO₂ серебра, а затем палладия активность меняется так же, как при совместном нанесении компонентов. В том случае, когда сначала на SiO₂ наносится палладий, затем серебро, активность катализатора по мере увеличения содержания серебра непрерывно уменьшается.

4. Сделано предположение, что наблюдаемая картина изменения активности является следствием двух факторов: электронного взаимодействия палладия и серебра и изменения активной поверхности катализатора по мере изменения соотношения Pd:Ag, что в свою очередь зависит от степени заполнения поверхности SiO₂ палладием.

5. Полученные данные сопоставлены с данными изучения таких же катализаторов в отношении гидрирования бензола.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 19 IV 1963.

Ս. Հ. Ալուշյան, Մ. Հ. Մանսիկյան և Ա. Մ. Հայկազյան

ԴԵԶԻԴՐՄԱՆ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԽԱՌԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՅՑՈՒՆԸ

Հաղորդում II: Pd—Ag/SiO₂ որպես ցիկլոհեքսանի դեհիդրման կատալիզատոր

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է Pd—Ag/SiO₂ ադսորբցիոն կատալիզատորների կատալիսիկ ակտիվությունը ցիկլոհեքսանի դեհիդրման պրոցեսում: Տարբեր սերիայի կատալիզատորները պարունակել են SiO₂-ի կշռի 1,0 և 0,2%-ի չափով պալադիում և արծաթի փոփոխական քանակներ ու պատրաստվել են SiO₂ վրա, ինչպես համատեղ, այնպես էլ հաջորդաբար ադսորբցիայի ենթարկված պալադիումի և արծաթի աղերի վերականգնմամբ: Պալադիումի և արծաթի ասումական հարաբերությունը փոփոխվել է 32:1-ից մինչև 1:9, իսկ SiO₂-ի մակերեսի ծածկման աստիճանը՝ 0,00174-ից մինչև 0,0951:

Ուսումնասիրությունները զույց տվեցին, որ SiO_2 -ի վրա պաշարվում է և արծաթի համատեղ ազոտրքցիայով պատրաստված և SiO_2 -ի կշռի $1,0\%$ չափով պաշարվում պարունակող կատալիզատորներում, արծաթի քանակության աճման հետ զուգընթաց նվազում է նրանց ակտիվությունը, իսկ $0,2\%$ չափով պաշարվում պարունակող կատալիզատորների ակտիվությունը նախ աճում է, $\text{Pd} : \text{Ag} = 4 : 1$ ղեպքում հասնում առավելագույնի, և ապա նորից նվազում, ինչպես այդ տեղի ունի բենզոլի հիդրման պրոցեսում:

SiO_2 -ի վրա կոպոնենտների հաջորդական ազոտրքցիայով պատրաստված (սկզբում Ag , հետո Pd) և $0,2\%$ Pd պարունակող կատալիզատորների ակտիվությունը փոփոխվում է համատեղ ազոտրքցիայով պատրաստված կատալիզատորների նման, իսկ հակառակ հաջորդականության ղեպքում (սկզբում Pd , հետո Ag)՝ արծաթի քանակության աճման զուգընթաց այն անընդհատ նվազում է:

Ենթադրվում է, որ ակտիվության փոփոխման նման պատկերը հետևանք է մի կողմից պաշարվումի և արծաթի էլեկտրոնային փոխազդեցության, մյուս կողմից՝ $\text{Pd} : \text{Ag}$ հարաբերության փոփոխության հետևանքով կատալիզատորի ակտիվ մակերեսի փոփոխության, որը իր հերթին կախված է պաշարվումով SiO_2 -ի մակերեսի ծածկման աստիճանից:

Ատաջված արդյունքները համեմատված են բենզոլի հիդրման նկատմամբ նման կատալիզատորների ուսումնասիրության արդյունքների հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, М. А. Инджикян, М. А. Мантикян, Ю. П. Симанов, Каталит. в высшей школе, вып. 1, часть вторая. МГУ, Москва, 1962, 128; Юбилейный сборник научных трудов ЕПИ им. К. Маркса, 1961, 251.
2. А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Сборник научных трудов ЕПИ им. К. Маркса 18, 137 (1957).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ 33, 780 (1959).
4. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ 33, 1691 (1959).
5. В. Svensson, Ann. Phys. 14, 699 (1932).
6. E. Vogt, H. Krüger, Ann. Phys. 18, 755 (1933).
7. А. С. Гинзбург, А. П. Иванов, ЖРФХО 62, 1991 (1930).
8. G. Tamman, Z. anorg. Chem. 188, 396 (1930).
9. P. H. Emmett, N. Skau, J. Am. Chem. Soc. 85, 1029 (1943).
10. G.-M. Schwab, G. Holz, Z. anorg. Chem. 252, 205 (1944).
11. G.-M. Schwab, Trans. Faraday Soc. 42, 689 (1946).
12. M. Kowaka, J. Japan Inst. Metals. 23, 655 (1959).
13. M. Kowaka, J. Japan Inst. Metals. 23, 659 (1959).
14. G. C. Bond, D. A. Dowden, N. Mackenzie, Trans. Farad. Soc. 54, 1537 (1958).
15. G.-M. Schwab, K. Gossner, Z. phys. Chem. (BRD) 10, 39 (1958).
16. Ж. Л. Верт, Кандидатская диссертация. ЛГУ, 1952.
17. Ж. Л. Верт, И. П. Твердовский, Труды ГИПХ 48, 199 (1960).
18. Ж. Л. Верт, И. П. Твердовский, Труды ГИПХ 48, 257 (1960).
19. И. А. Зубович, ЖФХ 29, 917 (1955).
20. И. А. Зубович, ЖФХ 31, 61 (1957).
21. И. А. Зубович, ЖФХ 29, 1696 (1955).
22. И. А. Зубович, ЖФХ 31, 589 (1957).
23. И. А. Зубович, Н. А. Лебедева, Уч. зап. Яросл. техн. ин-та. 5, 19 (1960).

24. *Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, И. В. Крылова, В. П. Лебедев, А. Н. Мальцев, Л. И. Некрасов, Т. А. Поспелова*, ЖФХ **33**, 2811 (1959).
25. *Д. В. Сокольский*, Гидрирование в растворах. АН Казах. ССР, Алма-Ата, 1962, 453.
26. *Д. В. Сокольский*, Катализ в высшей школе, вып. I, часть первая. МГУ, Москва, 1962, 153.
27. *С. Р. Омарова, Д. В. Сокольский*, Уч. зап. Казах. ГУ **44**, 40 (1958).
28. *J. Pirie*, Ind. Chemist. **24**, 231 (1948).
29. *А. А. Алчуджан, М. А. Мантукян, А. М. Айказян*, Изв. АН АрмССР, ХН **16**: 303 (1963).
30. *А. В. Фрост, Ю. П. Ларин*, Вест. МГУ **1**, 95 (1946).
31. *Н. А. Щеглова, М. Я. Каган*, ЖФХ **23**, 1083 (1949).
32. *М. Я. Каган, Н. А. Щеглова*, ЖФХ **23**, 1203 (1949).
33. *Ж. Л. Верт, И. А. Мосевич*, Труды ГИПХ **49**, 244 (1962).

Г. Г. Бабалян и А. П. Гюнашян

Термографическое исследование некоторых метасиликатов натрия и калия

Ранее нами рассматривались условия получения [1—6] и проводилось термографическое исследование девятиводного метасиликата натрия [7]. Из щелочно-кремнеземистых растворов, содержащих одновременно едкие кали и натр, путем концентрирования удалось впервые выделить метасиликаты натрия и калия составов: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ и исследовать эти осадки в присутствии гидрида кальция [7]. В литературе сведения по термической устойчивости этих солей отсутствуют.

Экспериментальная часть

Исходные метасиликаты получены путем кристаллизации (15°C) и центрифугирования осадков. Восьмиводный метасиликат натрия выделен из раствора с модулем $\text{NaOH}/\text{KOH}=0,9$ и состава: NaOH —150,4 г/л, KOH —168,2 г/л и SiO_2 —118,1 г/л выпаркой на 25%. Шестиводный метасиликат натрия получен из раствора с модулем $\text{NaOH}/\text{KOH}=0,9$ аналогичного состава выпаркой на 39,4% и из раствора с модулем $\text{NaOH}/\text{KOH}=1,6$ состава: NaOH —208,0 г/л, KOH —129,2 г/л и SiO_2 —116,8 г/л выпаркой на 35—37%. Пятиводный метасиликат натрия выделяется из раствора с модулем $\text{NaOH}/\text{KOH}=2$ и состава: NaOH —298,0 г/л, KOH —289,2 г/л, SiO_2 —116,8 г/л выпаркой на 25,3%. Натрий-калий-метасиликат выделяется в широком интервале концентраций.

Термографическое исследование восьмиводного метасиликата натрия показало наличие на термограмме (рис. 1) двух эндотермических эффектов при 55° и 90° (на рис. 1 приводится термограмма, полученная при нагревании образца до 500° , при нагревании же до 1100° наблюдается третий эндотермический эффект при 1083° , связанный с плавлением безводного метасиликата натрия). Применение гидрида кальция [7] дало возможность расшифровать природу этих эффектов (табл. 1). Эффект при 55° связан с инконгруэнтным плавлением восьмиводного метасиликата натрия, при 90° наблюдается эндотермический эффект, кривая выделения воды при этой температуре претерпевает сильное изменение, следовательно, происходит выделение кристаллизационной воды.

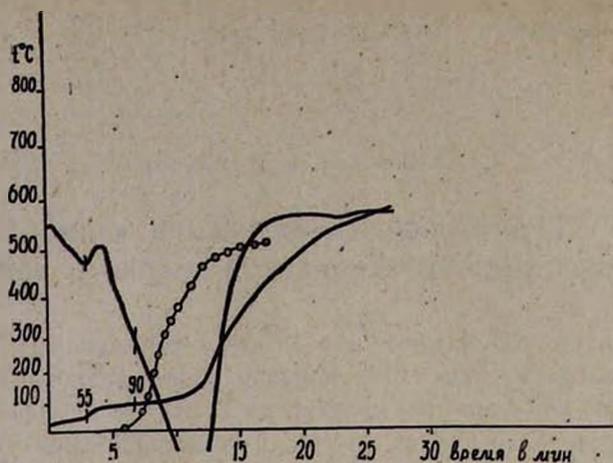
Рис. 1. Термограмма $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1

Данные по обезвоживанию $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, полученные гидридным способом. Навеска—0,6678 г, t возд. 28° , t воды 15° , давл. 676,0 мм

№	Время в минутах	Количество газа в см^3	% H_2O	№	Время в минутах	Количество газа в см^3	% H_2O
1	5	10	1,14	9	10,0	330,0	37,7
2	6	20	2,28	10	11,0	390,0	44,6
3	7	60	6,85	11	12,0	440,0	50,3
4	7,5	100	11,4	12	13,0	460,0	52,6
5	8,0	160	18,3	13	14,0	470,0	53,6
6	8,5	220	25,2	14	15,0	480,0	54,9
7	9,0	260	28,7	15	16,0	490,0	56,0
8	9,5	300	34,3	16	17,0	491,0	56,0

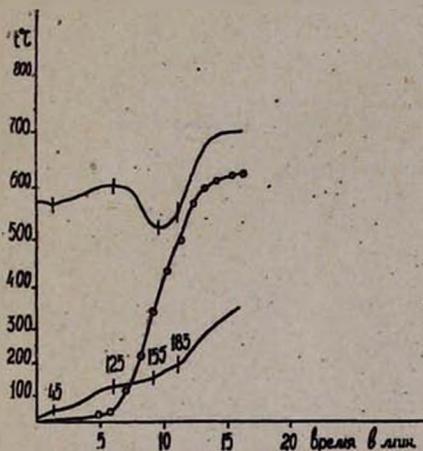
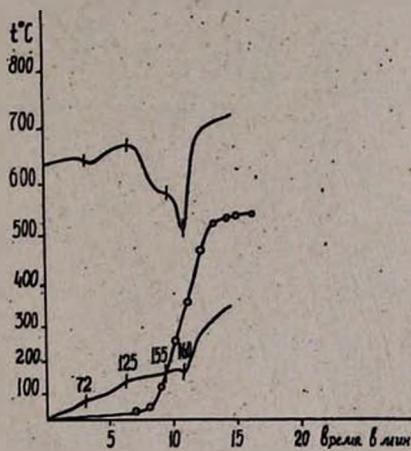
Для шестиводного метасиликата натрия получена термограмма как до центрифугирования осадка, так и после. Термограмма нецентрифугированного осадка содержит ряд эндотермических эффектов при $63, 95, 140, 150, 390, 640^\circ$; появление некоторых из них связано с присутствием в осадке маточного раствора. Тот же осадок после центрифугирования уже имеет только три эндотермических эффекта (рис. 2). Первый эффект (63°) связан с инконгруэнтным плавлением шестиводного метасиликата натрия, второй с началом удаления части воды, со 170° происходит удаление другой части воды. Указанные эффекты расшифрованы кривой выделения воды, полученной гидридным способом (табл. 2). Характерной особенностью данной термограммы является появление нового эндотермического эффекта ($165—170^\circ$), который не наблюдается на термограммах метасиликатов, содержащих 9 и 8 молей воды. Необходимо указать, что эта термограмма также получена при нагревании образца до 500° (указанный предел обусловлен стойкостью прибора), следовательно, на ней не отражен эндоэффект при 1083° , отвечающий плавлению безводной соли.

Таблица 2

Данные по обезвоживанию $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученные гидридным способом. Навеска—0,6759 г, t возд. 28° , t воды 22° , давл. 676,0 мм

№	Время в минутах	Количество газа в см^3	% H_2O	№	Время в минутах	Количество газа в см^3	% H_2O
1	6	10	0,93	9	14	430	39,99
2	7	20	1,86	10	15	480	44,64
3	8	50	4,65	11	16	490	45,57
4	9	120	11,16	12	17	495	46,03
5	10	200	18,60	13	18	505	46,96
6	11	250	23,25	14	19	510	47,43
7	12	320	29,76	15	20	515	47,89
8	13	370	34,41	16	21	520	48,36

Термограмма пятиводного метасиликата натрия (рис. 3) содержит три эндотермических эффекта: первый, при 72° , отвечающий инконгруентному плавлению соли, второй (125°), согласно кривой обезвоживания (табл. 3), связан с началом обезвоживания, третий (начало

Рис. 2. Термограмма $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.Рис. 3. Термограмма $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

155°) связан с удалением другой части связанной воды. На термограмме имеется также эффект при 1083° , отвечающий плавлению безводной соли, который не приводится.

Таблица 3

Данные по обезвоживанию $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, полученные гидридным способом. Навеска—0,7778 г, t возд. 28° , t воды 17° , давл. 676,0 мм

№	Время в минутах	Количество газа в см^3	% H_2O	№	Время в минутах	Количество газа в см^3	% H_2O
1	7	20	1,62	6	12	430	34,83
2	8	30	2,44	7	13	500	40,50
3	9	80	6,48	8	14	515	41,71
4	10	200	16,20	9	15	520	42,65
5	11	300	24,40	10	16	525	42,52

Термограмма centrifугированного натрий-калий-метасиликата состава $K_2O \cdot 1,1Na_2O \cdot 1,6SiO_2 \cdot 12H_2O$, полученного при выпарке раствора с модулем $NaOH/KOH = 0,9$ на 43,3%, содержит ряд эндотермических эффектов при 45, 75, 180, 750° (рис. 4); термограмма этой же соли была записана в присутствии гидрида кальция (рис. 5).

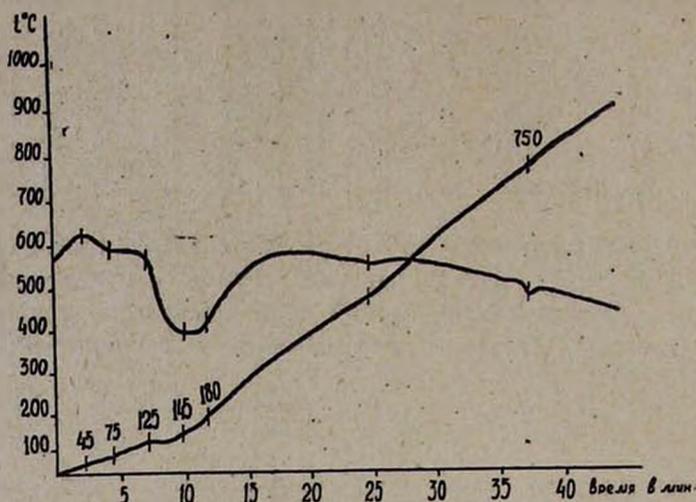


Рис. 4. Термограмма $K_2O \cdot 1,1Na_2O \cdot 1,6SiO_2 \cdot 12H_2O$.

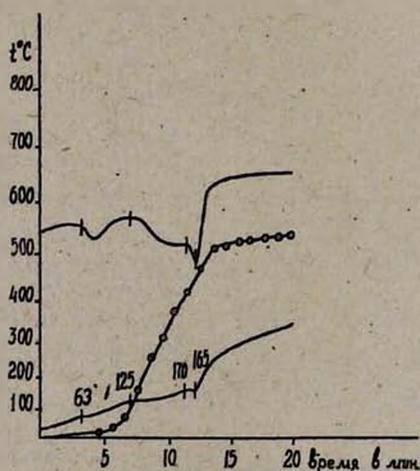


Рис. 5. Термограмма $K_2O \cdot 1,1Na_2O \cdot 1,6SiO_2 \cdot 12H_2O$, полученная в присутствии гидрида кальция.

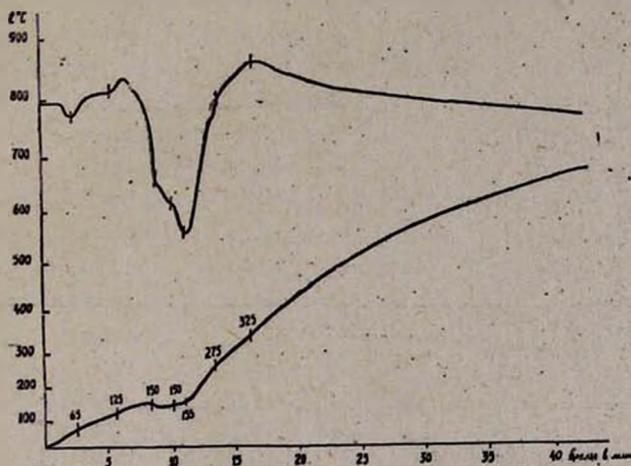
Были получены следующие эндоэффекты: при 45°, отвечающий инконгруэнтному плавлению кристаллогидрата, 125° — выделению части воды, и 185° — выделению другой части воды, 750° — плавлению безводного натрий-калий-силиката (табл. 4).

Таблица 4

Данные по обезвоживанию $K_2O \cdot 1,1Na_2O \cdot 1,6SiO_2 \cdot 12H_2O$, полученные гидридным способом. Навеска—0,9501 г, t возд. 28° , t воды 22° , давл. 679,0 мм

№	Время в минутах	Количество газа в $см^3$	% H_2O	№	Время в минутах	Количество газа в $см^3$	% H_2O
1	6	20	1,32	7	12	470	31,02
2	7	25	1,65	8	13	560	36,96
3	8	80	5,28	9	14	600	39,60
4	9	170	11,22	10	15	620	40,02
5	10	280	18,48	11	16	635	41,91
6	11	390	25,74	12	17	640	42,56

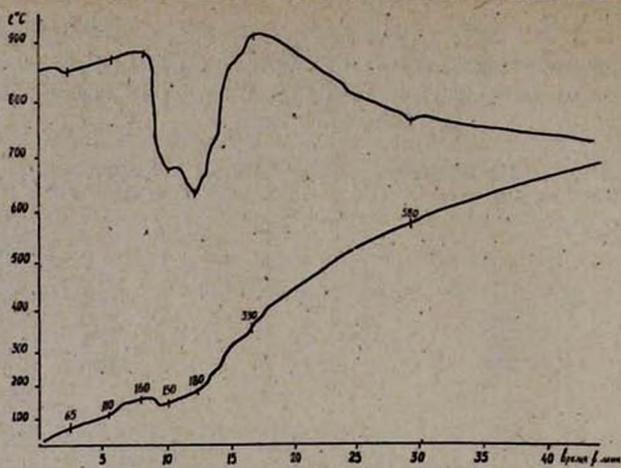
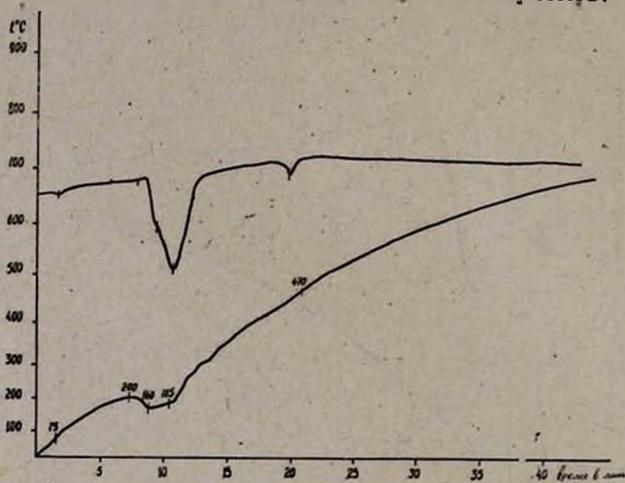
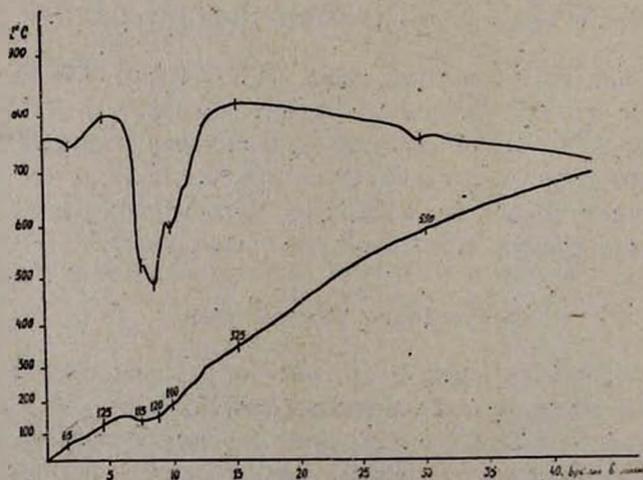
Термограммы натрий-калий-метасиликатов состава $K_2O \cdot 2,1Na_2O \cdot 3,0SiO_2 \cdot 17,3H_2O$, $K_2O \cdot 2,34Na_2O \cdot 3,34SiO_2 \cdot 19H_2O$, $K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 2,68SiO_2 \cdot 16H_2O$ и $K_2O \cdot 3,1Na_2O \cdot 4SiO_2 \cdot 20H_2O$ (рис. 5—9) несколько отличаются по температурам эффектов, но количество их в основном остается

Рис. 6. Термограмма $K_2O \cdot 2,1Na_2O \cdot 3,0SiO_2 \cdot 17,3H_2O$.

постоянным. Так, для первого состава $K_2O \cdot 2,1Na_2O \cdot 3,0SiO_2 \cdot 17,3H_2O$ имеется эффект при 65° (плавление кристаллогидрата), 125° —начало удаления части воды; 190° —удаление другой части воды и 590° —плавление безводной соли (этот эффект не всегда появляется в связи с разбрызгиванием соли в тигле при ее нагревании; этим и объясняется сползание дифференциальной термопары вниз).

Обсуждение результатов

Характерной особенностью кривых нагревания всех метасиликатов является то, что они плавятся инконгруентно, т. е. процесс плавления сопровождается разложением данного кристаллогидрата и выделяющаяся кристаллизационная вода остается в соли до второго эндотермического эффекта, температура которого несколько по-

Рис. 7. Термограмма $K_2O \cdot 2,34Na_2O \cdot 3,34SiO_2 \cdot 19H_2O$.Рис. 8. Термограмма $K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 2,68SiO_2 \cdot 16H_2O$.Рис. 9. Термограмма $K_2O \cdot 3,1Na_2O \cdot 4SiO_2 \cdot 20H_2O$.

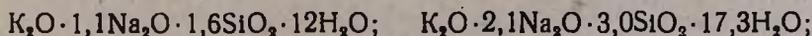
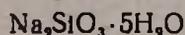
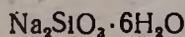
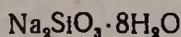
вышается с уменьшением количества кристаллизационной воды (от 90 до 125). Но наиболее примечательным, по сравнению с термограммой девятиводного метасиликата натрия [7], является появление третьего эффекта, отвечающего удалению части воды, наличие которого ожидалось и для $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, исходя из теории строения метасиликатов (более прочной связи части воды с солью, что должно было отразиться на кривой нагревания), а также из данных, полученных при термогравиметрическом исследовании обезвоживания на кварцевых весах. Это исследование показало, что до 1,4 моля воды в осадке идет непрерывное обезвоживание, в то время как с этого состава наблюдается резкий перелом на кривой.

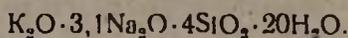
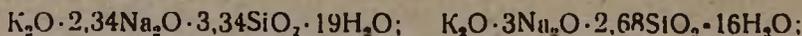
Гидридный метод исследования кристаллогидратов, разработанный нами ранее, дает возможность не только определить природу эффекта но и расшифровать кинетику разложения. С его помощью удалось произвести подсчет количества выделившейся воды во время третьего эндотермического эффекта и показать, что оно колеблется в пределах 1,6—1,2 моля воды. Аналогичная картина наблюдается и в случае метасиликатов натрия-калия: так, количество оставшейся воды у начала третьего эндотермического эффекта, в случае $\text{K}_2\text{O} \cdot 1,1\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,6\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, составляет 1,3 моля. При изменении состава осадка натрий-калий-метасиликата температуры эффектов несколько меняются: так, при переходе от $\text{K}_2\text{O} \cdot 1,1\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,6\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ к $\text{K}_2\text{O} \cdot 2,1\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot 17,3\text{H}_2\text{O}$ температура плавления повышается на 20° . Такое возрастание температур плавления связано с увеличением в осадке содержания Na_2O и SiO_2 . Характерной особенностью термограмм натрий-калий-метасиликатов является то, что при эффекте, связанном с удалением части воды, у второго эндотермического эффекта наблюдается резкое понижение температуры, доходящее в некоторых случаях до 40° .

Таким образом, становится ясным, что с уменьшением содержания воды в кристаллогидрате с 9 и 8 молей до 6 и 5 прочность связи оставшихся молекул воды, с метасиликатом натрия возрастает, в связи с чем наблюдается появление третьего эффекта. Эти данные хорошо совпадают с результатом изобарического обезвоживания $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, полученным на кварцевых весах.

В ы в о д

Проведено термографическое исследование метасиликатов натрия и калия следующих составов:





Институт химии Совнархоза
АрмССР

Поступило 16 III 1963

Հ. Գ. Բաբայան և Ա. Պ. Գյունաշյան

ՆԱՏՐԻՈՒՄ-ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՄԵՓԱՍԻԼԿԱՏՆԵՐԻ ՔԵՐՄՈՂՐԱՖԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո լ փ ո լ մ

Կալցիումի հիդրիդի ներկալուծվամբ, նատրիում-կալիումի մի քանի մեթասիլիկատների՝ $NaSiO_3 \cdot 8H_2O$, $Na_2SiO_3 \cdot 6H_2O$, $Na_3SiO_3 \cdot 5H_2O$ և $K_2O \cdot nNa_2O \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ թերմոդրաֆիկ ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ նատրիումի բոլոր մեթասիլիկատների համար հատկանշական է ինկոնդրոենտ հալումը: Անջատված բյուրեղաչուրը մնում է աղում մինչև երկրորդ էնդոթերմիկ էֆեկտը, որի ջերմաստիճանը բյուրեղաչորի պակասեցմամբ քիչ բարձրանում է (90-ից մինչև 120°C):

Հիդրիդային ուսումնասիրության մեթոդը հնարավորություն է տալիս ոչ միայն որոշելու էֆեկտի բնույթը, այլև վերծանելու քալքայան կիսնետիկան: Նրա օգնությամբ հնարավոր է հաշվել 3-րդ էնդոթերմիկ էֆեկտի ժամանակ սնջատված ջրի քանակությունը և ցույց տրվեց, որ այն տատանվում է 1,6—1,2 մոլի սահմաններում:

Նատրիում-կալիում մեթասիլիկատի նստվածքի բաղադրությունը փոփոխելիս էֆեկտի ջերմաստիճանը փոփոխվում է. այսպես՝ $K_2O \cdot 1,1Na_2O \cdot 1,6SiO_2 \cdot 12H_2O$ -ից դեպի $K_2O \cdot 2,1Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 17,3H_2O$ հալման ջերմաստիճանը բարձրանում է մինչև 20°C:

Նատրիում-կալիում մեթասիլիկատների թերմոդրամների համար հատկանշական է այն, որ ջրի մի մասի հեռացման էֆեկտի դեպքում երկրորդ էնդոթերմիկ էֆեկտը խիստ կերպով իջնում է՝ մինչև 40°:

Այսպիսով, պարզվում է, որ բյուրեղահիդրատում ջրի պակասեցումը 9-ից մինչև 5 մոլ ուղեկցվում է նատրիումի մեթասիլիկատի և ջրի մոլեկուլների կապի ամրացմամբ, որի հետևանքով առաջ է դալիս երրորդ էֆեկտը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 95 (1959).
2. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 25 (1960).
3. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 111 (1960).
4. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Э. А. Саямян, Материалы совещания по химии и технологии глинозема. Новосибирск, 1960, 158.
5. Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Э. Б. Ованесян, Тезисы докладов совещания по химии и технологии глинозема. Ереван, 1960, 57.
6. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Э. Б. Ованесян, ЖПХ 34, 2154 (1961).
7. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 159 (1958).

М. В. Дарбинян и Д. С. Гайбакян

Ионообменное отделение рения от молибдена на катионите КУ-2

Сообщение IV. Отделение рения от молибдена в среде некоторых кислот-
комплексообразователей

Комплексообразующие свойства многих органических кислот, в частности лимонной, винной, щавелевой и др., использовались многими авторами для разделения химических элементов методом ионообмена и ионообменной хроматографии [1].

Известно, что молибден-(VI) образует относительно прочные комплексные соединения с лимонной, щавелевой, винной и фосфорной кислотами [2], что было использовано для отделения молибдена от других элементов [3].

Поведение рения-(VII) в присутствии этих кислот мало изучено, однако представлялось интересным исследовать возможность применения этих кислот в качестве среды для отделения молибдена от рения.

Ранее [4] сообщалось о сорбции рения и молибдена на катионообменных и анионообменных смолах в среде соляной, серной, азотной и хлорной кислот, едкого натра, а также раствора тиомочевины.

В настоящей работе приведены результаты изучения сорбции рения и молибдена на катионите КУ-2 в среде щавелевой, винной, лимонной, уксусной и фосфорной кислот различных концентраций.

Исследования в статических условиях

К 1 г воздушно-сухого катионита КУ-2, предварительно переведенного в водородную форму обработкой его 2 н. раствором соляной кислоты, добавляли 25 мл раствора соответствующей кислоты, содержащего 1000 мкг молибдена или рения, взбалтывали один час, в aliquотной части растворов определяли их несорбированное количество и по разности подсчитывали % их сорбции.

Как видно из рисунков 1, 2 и 3, в слабо-кислых растворах, содержащих оксалат-ионы, молибден катионитом КУ-2 практически не сорбируется, в то время как при той же концентрации кислоты в отсутствие оксалат-ионов наблюдается поглощение молибдена [5].

Плохая сорбция молибдена, по-видимому, связана с образованием достаточно устойчивого в этих средах аниона оксалатного комплекса, вероятно, состава $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ [6].

Аналогичное явление наблюдается в среде винной и лимонной кислот, при которых также образуются анионные комплексы соответ-

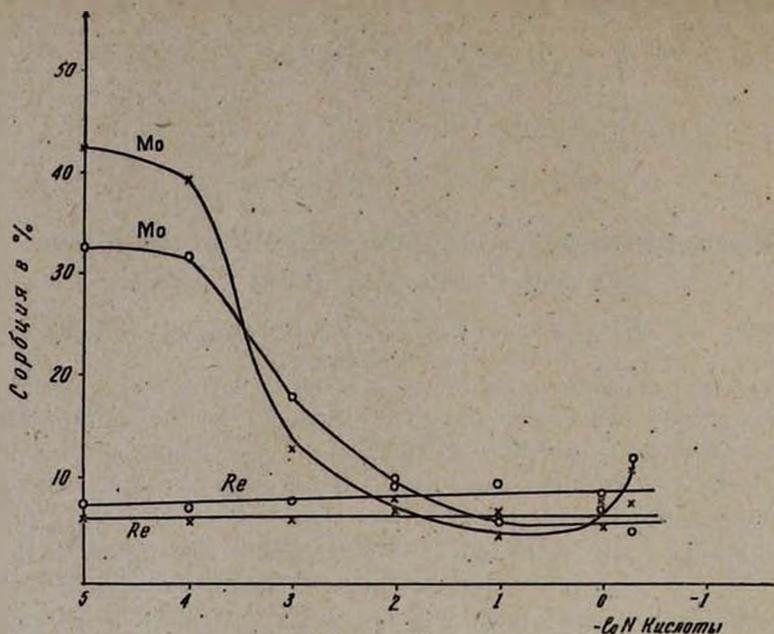


Рис 1. Сорбция Re и Mo на катионите КУ-2 в среде щавелевой и винной кислот: х—сорбция в среде щавелевой кислоты, о—сорбция в среде винной кислоты.

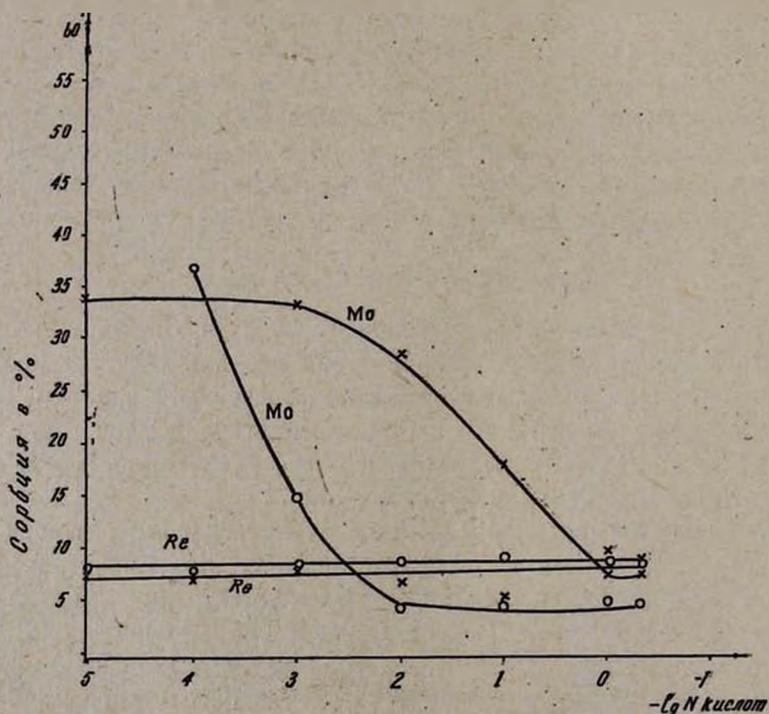


Рис. 2. Сорбция Re и Mo на катионите КУ-2 в среде лимонной и фосфорной кислот: х—сорбция в среде фосфорной кислоты, о—сорбция в среде лимонной кислоты.

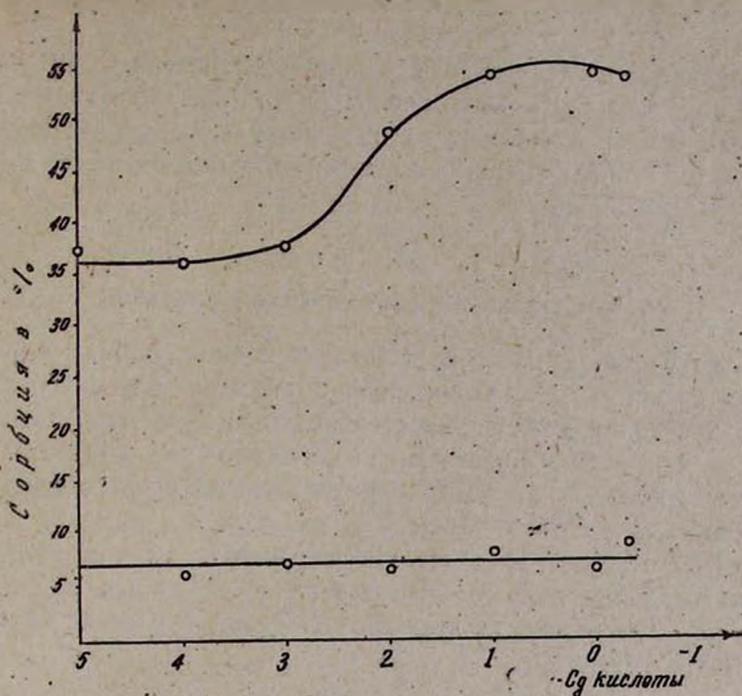


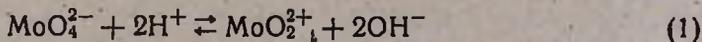
Рис. 3. Сорбция Re и Mo на катионите КУ-2 в среде уксусной кислоты.

ствующего состава. Минимальное значение в сорбции молибдена (если количество его не превышает 1000 мкг) достигается при 0,05 н. концентрации этих трех кислот и сохраняется до 2 н. концентрации.

В фосфорнокислой среде, начиная с 0,2 н. концентрации, величина сорбции молибдена не превышает 7—10% и сохраняется до 6 н. и выше. Это тоже объясняется комплексобразованием, что отмечено и другими авторами [6].

В уксуснокислой среде сорбция сравнительно высокая, выше 0,1 н. ее концентрации сорбируются более 50% молибдена, увеличение концентрации до 2 н. почти не изменяет величины сорбции. В литературе есть указание на образование неустойчивого ацетатного комплекса [7], однако, по нашим наблюдениям, в этих условиях комплексобразование молибдена с ионами ацетата не имеет места.

Уксусная кислота создает слабо-кислую среду, особенно при сравнительно высоких ее концентрациях (1—2 н.), которая благоприятствует образованию молибденил-ионов MoO_2^{2+} , согласно равновесию:



которые и поглощаются катионитом КУ-2.

Сорбция же рения в среде вышеуказанных кислот во всех взятых концентрациях низка и не превышает 7—9%, так как при таких сравнительно невысоких концентрациях ионов водорода рений в ос-

новном находится в растворе в виде аниона и не поглощается на катионите.

Результаты исследований приводят к заключению, что уксусная кислота может служить подходящей средой для отделения рения от молибдена, а винная, лимонная, щавелевая и фосфорная кислоты и, вероятно, их соли хорошими десорбентами молибдена с катионита КУ-2.

Исследования в динамических условиях

25 мл раствора кислоты известной концентрации, содержащего 1000 мкг молибдена или рения, пропускали через колонку с катионитом КУ-2 в водородной форме со скоростью 2 мл/мин. Смолу промывали 3—4 раза 10 мл раствора кислоты этой же концентрации и в отдельных собранных фракциях определяли количества молибдена или рения (табл. 1).

Данные динамических опытов показывают, что при пропускании раствора, содержащего молибден или рений, и двукратном промывании смолы 10 мл одной из этих кислот молибден и рений вымываются полностью.

Таблица 1

Вымывание рения и молибдена с катионита КУ-2 в водородной форме в среде щавелевой, винной и лимонной кислот в динамических условиях (колонка 10×1,0 см, скорость вытекания раствора 2 мл/мин.; рений и молибден по 1000 мкг)

Концентрация кислоты в г-экв/л	Объем фракции раствора в мл	Вымываемое количество в среде кислот в %					
		щавелевая		винная		лимонная	
		Мо	Re	Мо	Re	Мо	Re
0,1	25	67,5	74,5	75	80	74,7	76,0
	10	22,5	17,5	19	19	22,3	22,0
	10	10,0	8,0	6,0	0,1	3,0	2,0
	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
всего вымыто в %		100	100	100	100	100	100

Данные таблицы 2 показывают, что при 2 н. концентрации уксусной кислоты молибден практически полностью поглощается смолой, а рений переходит в раствор. Хотя молибден и образует анионный комплекс с фосфорной кислотой, но даже при 2 н. ее концентрации около 16,5% молибдена все еще задерживается смолой. Увеличение концентрации кислоты до 6 н. также не приводит к количественному вымыванию; в этом случае требуется большой объем раствора фосфорной кислоты.

Таблица 2

Зависимость сорбции рения и молибдена на катионите КУ-2 в водородной форме от концентрации уксусной и фосфорной кислот в динамических условиях (длина колонки для уксусной кислоты 20 см, для фосфорной 10 см, диаметр 1 см; рений и молибден по 1000 мкг, скорость вытекания растворов 2 мл/мин.)

Концентрация растворов в г·экв/л	Сорбция в кислотах в %			
	у к с у с н а я		ф о с ф о р н а я	
	Мо	Re	Мо	Re
0,1	98,8	0,0	84,2	0,0
0,5	99,0	0,0	43,3	0,0
1,0	99,7	0,0	23,2	0,0
2,0	99,9	0,0	16,5	0,0
6,0	не опред.	не опред.	8,4	0,0

Оптимальные условия отделения рения от молибдена: 2,0 н. уксусная кислота, длина колонки 20 см, катионит КУ-2 в водородной форме, скорость протекания растворов 2—3 мл/мин.

Таблица 3

Вывывание рения и молибдена с катионита КУ-2 в водородной форме в среде уксусной и фосфорной кислот в динамических условиях (условия те же, что и в предыдущем опыте)

Концентрация кислоты в г·экв/л	Объем фракции раствора в мл	Вывываемое количество в среде кислот в %			
		у к с у с н а я		ф о с ф о р н а я	
		Мо	Re	Мо	Re
2,0	25	0,0	74,8	48,2	53,0
	10	0,0	22,6	19,1	22,5
	10	0,0	3,6	7,7	18,5
	10	0,1	0,0	1,3	6,0
вмыто всего в %		0,1	100,0	76,3	100

В ы в о д ы

1. Исследована сорбция рения и молибдена на катионите КУ-2 в водородной форме в среде щавелевой, винной, лимонной, уксусной и фосфорной кислот различных концентраций статическим и динамическим методами. Молибден в среде щавелевой, винной, лимонной и фосфорной кислот плохо поглощается катионитом КУ-2 вследствие образования анионного комплекса, а в уксуснокислой среде образуются молибденил-ионы (MoO_2^{2+}), поглощающиеся катионитом. Находясь в виде аниона в среде указанных концентраций кислот, рений практически не поглощается на катионите КУ-2.

2. Установлено, что 1—2 н. уксусная кислота является приемлемой средой для отделения рения от молибдена, а щавелевая, винная, лимонная и фосфорная кислоты и их соли являются хорошим десорбентом молибдена с катионита КУ-2.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 20 III 1963

Մ. Վ. Դարբինյան և Դ. Ս. Գայբակյան

ՌԵՆԻՈՒՄԸ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՑ ԲԱԺԱՆԵԼՈՒ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ՄԵՅՈՂ

Հաղորդում IV: Ռենիումի բաժանումը մոլիբդենից մի քանի կոմպլեքսագոյացուցիչ քրուների միջավայրում

Ա մ փ ո փ ու մ

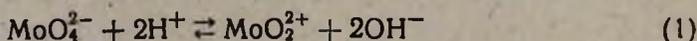
Օրգանական շատ թթուների՝ հատկապես, կիտրոնաթթվի, գինեթթվի, թրթնջկաթթվի կոմպլեքսագոյացնող հատկությունն օգտագործվել է որոշ հեղինակների կողմից քիմիական մի շարք տարրեր իոնափոխանակային քրոմաթոզրաֆիայի մեթոդով բաժանելու համար [1]:

Հայտնի է, որ մոլիբդեն-(VI)-ը առաջացնում է համեմատաբար կալուն կոմպլեքսային միացություններ նշված թթուների և ֆոսֆորական թթվի հետ [2]: Այս հանգամանքը օգտագործվել է մոլիբդենն ուրիշ տարրերից բաժանելու համար [3]: Ռենիում-(VII)-ի վերաբերմունքը այս թթուների նկատմամբ քիչ է ուսումնասիրվել: Այդ է պատճառը, որ մենք ուսումնասիրեցինք տվյալ թթուների կիրառելիության հնարավորությունը ռենիումը մոլիբդենից բաժանելու համար:

Ռենիումի և մոլիբդենի սորբցիայի ուսումնասիրությունը ստատիկ և դինամիկ պայմաններում մեզ բերեց հետևյալ եզրակացություններին.

1. Կիտրոնաթթվի, թրթնջկաթթվի, գինեթթվի և ֆոսֆորական թթվի միջավայրում, նունիսկ նրանց նոսր կոնցենտրացիաներում, մոլիբդենը կատիոնիտ КУ-2-ի H^+ ձևը վատ է կլանում՝ անիոնային տիպի կոմպլեքսային միացություններ առաջանալու հետևանքով:

2. Քացախաթթվային միջավայրում մինչև 1—2 ն. կոնցենտրացիայի ղեպքում կլանվում է մոլիբդենի ավելի քան 50% -ը, քանի որ այստեղ դեր է խաղում ոչ քացախտ անիոնը (քացախալում է կոմպլեքսագոյացման պրոցեսը). ջրածնի իոնների այդպիսի համեմատաբար նոսր կոնցենտրացիաների ղեպքում (1) հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է ղեպի դրականապես լիցքավորված մոլիբդենիլ (MoO_4^{2-}) իոնների առաջացման կողմը՝



որոնց կատիոնիտը լավ է կլանում:

3. Նշված բոլոր թթուներում ռենիումը գտնվելով անիոնային վիճակում (ReO_4^-), գործնականորեն չի կլանվում կատիոնիտ КУ-2-ի կողմից: Այսպիսով հնարավորություն է ստեղծվում դինամիկ պայմաններում բաժանելու ռենիումը մոլիբդենից միայն քացախաթթվային (1—2 ն.) միջավայրում:

4. Կիրոսնաթթուն, գինեթթուն, թրթնշկաթթուն և ֆոսֆորական թթուն, ինչպես նաև նրանց որոշ աղերը, հարմար դեսորբենտներ են մոլիբդենը կատրոնիտից դեսորբելու համար:

5. Բացախաթթվաին ալա մեթոդը հաշոդուիյամբ կիրառել ենք մոլիբդենիտաին կոնցենտրատների անալիզում, վերջինները կալցիումի օքսիդով լուվելուց հետո:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. H. Spodding, E. Y. Fulmer, T. E. Powell, T. A. Butler, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2354 (1950); Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин, Применение меченых атомов в аналитической химии. АН СССР, Москва, 1955, 98; И. П. Алимарин, Е. П. Цинцевич, Т. Н. Леонова, Вестник МГУ **8**, 33 (1960).
2. А. К. Бабко, С. С. Шановская, ЖОХ **18**, 1417 (1952); **23**, 380 (1953); В. С. Сырокомский, В. Б. Авилов, Зав. лаб. **2**, 1 (1948).
3. R. Z. Klement, Anal. Chem. **138**, 17 (1952); И. П. Алимарин, А. М. Медведева, Зав. лаб. **8**, 211 (1954); В. А. Хализова, Л. П. Волкова, Е. П. Смирнова, Минеральное сырье 1. Москва, 1960, 307.
4. М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбабян, Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 217, 511 (1962); Д. С. Гайбабян, М. В. Дарбинян, там же **15**, 321 (1962).
5. М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбабян, Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 217 (1962).
6. В. С. Сырокомский, В. Б. Авилов, Зав. лаб. **2**, 1 (1948); Д. И. Рябчиков, Л. В. Борисова, ЖАХ **13**, 155 (1958).
7. А. М. Медведева, Канд. диссертация. Москва, 1954.

Р. С. Мхитарян и Л. О. Затикян

Изучение растворимости хлорида цинка в водно-аммиачных растворах при 35° С

(Область образования аммиакатов).

Взаимодействие галогенидов цинка с аммиаком в водной среде во всем интервале концентраций аммиака при разных температурах не изучено; опубликована только работа Уразова, Киракосяна и Мхитаряна [1], изучавших взаимодействие между аммиаком и солями цинка в водно-аммиачных растворах в области обменной реакции и в области кристаллизации аммиакатов при 0° и 25°С. Имеющиеся исследования (кроме вышеуказанных) посвящены синтезу аммиакатов хлористого цинка и их термической устойчивости. Безводный гексааминоцинкхлорид получен пропусканием газообразного аммиака через безводный хлористый цинк [2, 3]; определена упругость диссоциации гексааминоцинкхлорида и продуктов его распада [2,4]. Моноаквопентааминоцинкхлорид получен охлаждением насыщенного аммиачного раствора хлористого цинка [5].

Тетрааминоцинкхлорид с различным содержанием воды получен охлаждением аммиачного раствора хлористого цинка [6—8]. Различными способами получены [6,7,9] диаминоцинкхлорид с кристаллизационной водой и безводный, и определена температура их разложения. Моноаминоцинкхлорид—конечный продукт термического разложения высших аммиакатов, перегоняющийся без разложения [7].

Экспериментальная часть

Предметом данного исследования является изучение растворимости хлорида цинка в области высаливания аммиакатов при 35° в водно-аммиачных растворах.

В области кристаллизации аммиакатов системы $ZnCl_2-NH_3-H_2O$ при 35° кристаллизуются два соединения с валовым составом: $ZnCl_2 \cdot 2,05NH_3 \cdot 0,2H_2O$ и $ZnCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot 0,5H_2O$ (таблица 1, рис. 1).

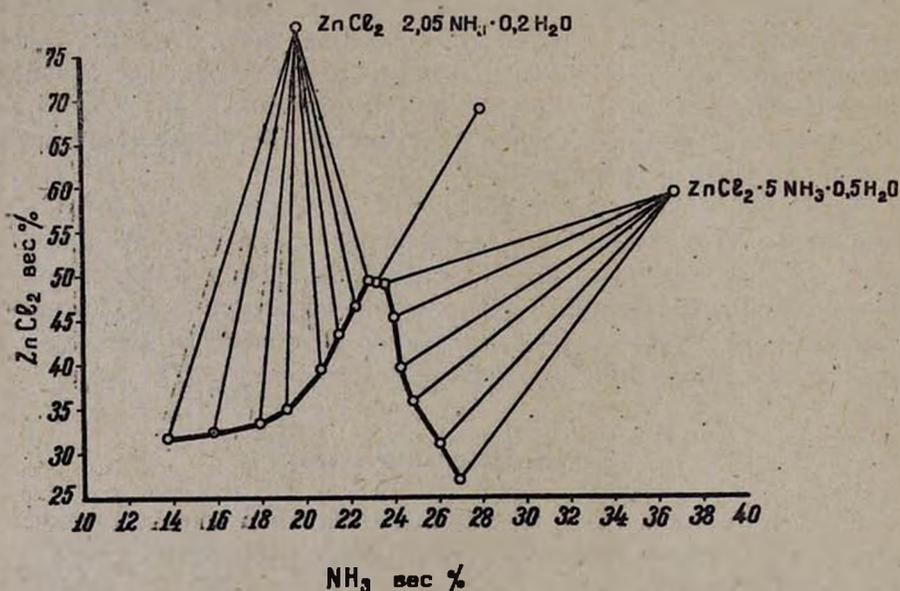
Кристаллизация $ZnCl_2 \cdot 2,05NH_3 \cdot 0,2H_2O$ начинается при содержании аммиака 13,8% и заканчивается при 23,0% аммиака в равновесном растворе.

Кристаллизация $ZnCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot 0,5H_2O$ при 35° начинается при содержании аммиака 23,61% и заканчивается при 27,02%. Показано, что растворимость хлористого цинка в водно-аммиачном растворе при 35° больше, чем при 0° и 25° [2].

Таблица 1

Изотерма растворимости системы $ZnCl_2-NH_3-H_2O$ при 35°

С о с т а в в %						Валовой состав $ZnCl_2 \cdot 2,05NH_3 \cdot 0,2H_2O$
жидкой фазы			твердой фазы			
$ZnCl_2$	NH_3	H_2O	$ZnCl_2$	NH_3	H_2O	
31,90	13,80	54,30	75,50	19,60	8,90	.
32,50	15,80	51,70	65,10	18,75	16,15	.
33,60	18,00	48,40	77,96	19,99	2,05	.
35,20	19,20	55,60	70,30	19,30	10,40	.
39,50	20,80	39,70	73,50	20,00	6,49	.
43,50	21,60	34,90	71,00	20,20	8,79	.
46,60	22,40	30,99	72,50	20,40	7,09	.
49,50	22,00	27,49	68,01	21,01	10,98	.
49,80	23,31	27,39	68,75	28,20	3,05	$ZnCl_2 \cdot 2,05NH_3 \cdot 0,2H_2O +$
27,00	27,02	45,98	59,18	36,91	3,91	$+ ZnCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot 0,5H_2O$
31,02	26,09	42,89	56,11	36,01	7,88	$ZnCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot 0,5H_2O$
35,98	24,90	39,12	55,25	35,02	9,73	.
39,75	24,40	35,85	55,51	34,49	10,00	.
45,25	24,10	30,65	57,52	35,50	6,98	.
49,01	23,61	27,38	58,02	36,21	5,71	.

Рис. 1. Изотерма растворимости $ZnCl_2-NH_3-H_2O$ при 35° .

Точке совместной кристаллизации $ZnCl_2 \cdot 2,05NH_3 \cdot 0,2H_2O$ и $ZnCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot 0,5H_2O$ при 35° на диаграмме (1) соответствует раствор состава $ZnCl_2-49,30\%$; $NH_3-23,31\%$; $H_2O-27,39\%$.

Для более точного определения фаз, образующихся в результате термического разложения и установления температурных границ их существования нами проведено термическое исследование полученных аммиакатов (табл. 2, 3). Из данных видно, что при термическом разложении аммиакатов хлорида цинка образуются диаминоцинкхлориды;

Таблица 2

Т. нагревания в °С	Состав в вес. %			Валовой состав
	ZnCl ₂	NH ₃	H ₂ O	
35	77,96	19,99	2,05	ZnCl ₂ ·2,05NH ₃ ·0,2H ₂ O
126	79,60	19,90	0,5	ZnCl ₂ ·2NH ₃ ·0,05H ₂ O
245	80,10	19,90	—	ZnCl ₂ ·2NH ₃

Таблица 3

Т. нагревания в °С	Состав в вес. %			Валовой состав
	ZnCl ₂	NH ₃	H ₂ O	
35	59,18	36,91	3,91	ZnCl ₂ ·5NH ₃ ·0,5H ₂ O
78	64,83	34,70	0,47	ZnCl ₂ ·4,3NH ₃
100	66,40	33,60	—	ZnCl ₂ ·4NH ₃
245	80,01	16,89	—	ZnCl ₂ ·2NH ₃

при разложении аммиакатов ZnCl₂·2,05NH₃·0,2H₂O сначала удаляется вода, а потом разлагается диаммиакат. При разложении ZnCl₂·5NH₃·0,5H₂O сначала удаляется вода и одна молекула аммиака, потом, при 100°, — две молекулы аммиака. Диаммиакат разлагается выше 245°. Термограмма ZnCl₂·2,05NH₃·0,2H₂O и ZnCl₂·5NH₃·0,5H₂O совпадает с термограммой при 0 и 25° [2].

В ы в о д ы

1. Изучена растворимость ZnCl₂ в водно-аммиачных растворах при 35°. Установлено, что в области кристаллизации образуются два соединения: ZnCl₂·2,05H₂O·0,2H₂O и ZnCl₂·5NH₃·0,5H₂O.

2. Термическое разложение аммиакатов происходит ступенчато: сначала удаляется вода, потом аммиак.

Ереванский государственный университет
Кафедра неорганической химии

Поступило 8 VI 1959

Ռ. Մ. Մխիթարյան և Լ. Հ. Զատիկյան

**ԱՄՈՆԻԱԿԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ՑԻՆԿԻ ՔԼՈՐԻԴԻ
ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԸ 35° C -ՈՒՄ**

(Ամիակառուցի առաջացման մարզում)

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ աշխատանքներում մենք ուսումնասիրել ենք ցինկի աղերի լուծելիությունը ամոնիակի ջրային լուծույթներում փոխանակման ռեակցիայի մարզում՝ 25° C-ում և ամոնիակատների բյուրեղացման մարզում՝ 0 և 25°-ում

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է ցինկի քլորիդի լուծելի-
ությունն ամոնիակի ջրային լուծույթներում 35°-ում՝ ամոնիակատների առա-
ջացման մարդում:

$ZnCl_2-NH_3-H_2O$ -սխառնումում 35°-ում սկզբից գոյանում են ցածր կարգի
ամոնիակատներ, որոնք լավ լուծվում են ամոնիակի ջրային լուծույթներում
($ZnCl_2 \cdot 2,05NH_3 \cdot 0,2H_2O$): Պարզված է, որ ցինկի քլորիդի լուծելիությունը
ամոնիակի ջրային լուծույթներում 35°-ում ավելի մեծ է, քան 0° և 25°-ում:
Ամոնիակի բարձր կոնցենտրացիայի դեպքում առաջանում է՝ $ZnCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot$
 $0,5H_2O$ միացութունը, որի լուծելիությունը ամոնիակի կոնցենտրացիայի մե-
ծացմամբ փոքրանում է:

$ZnCl_2 \cdot 2,05NH_3 \cdot 0,2H_2O$ և $ZnCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot 0,5H_2O$ -ի համատեղ բյուրե-
ղացմանը հալասարակշռված հեղուկ ֆազում համապատասխանում է՝ $ZnCl_2-$
49,30%, $NH_3-29,31\%$, $H_2O-27,33\%$: Ուսումնասիրված է վերոհիշյալ ամո-
նիակատների թերմիկ քայքայումը. այն տեղի է ունենում աստիճանական
կարգով, թռիչքաձև:

Л И Т Е Р А Т У Р А

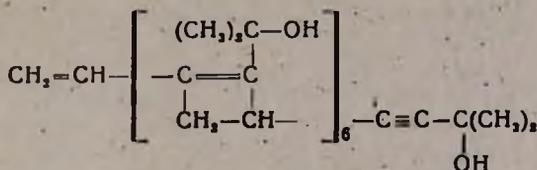
1. Գ. Գ. Уразов, Ր. Տ. Մխիտարյան, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 3, 83 (1957); Գ. Գ. Ура-
зов, А. К. Киракосян, Ր. Տ. Մխիտարյան, ДАН СССР 114, 564 (1957).
2. F. Isambert, С. г. 86, 968 (1878).
3. A. Bourat, С. г. 136, 1396 (1903).
4. В. В. Курилов, Зап. Имп. Петербург. АН 1, 8, 1 (1895).
5. E. Divers, Chem. News 18, 13 (1868).
6. E. Ephraim, Ber. 45, 1322 (1912).
7. R. Kanne, Ann. chim. phys. 72, 190 (1835).
8. P. P. Degenain, Bull. Soc. Chim. 1861, 51.
9. C. Andre, С. г. 84, 1524 (1882); H. Thoms, Ber. 20, 748 (1885); A. A. Blanchard,
J. Am. Chem. Soc. 26, 1326 (1904).

С. Г. Мацоян и Н. М. Морлян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

Сообщение XXV. Изучение строения полимеров диметилвинилэтинилкарбинола
и механизм их образования

Несмотря на обширные исследования в области полимеризации 1,3-диеновых систем, 1,3-ениновые соединения оставались до сих пор малоизученными. Известно, что исследование полимеризации винилацетиленовых углеводов [1, 2] и винилацетиленовых спиртов [3] затруднено невозможностью получения конечных растворимых полимеров. Назаровым и Тереховой [3] было показано, что диметилвинилэтинилкарбинол легко полимеризуется; образуя (через стадию сиропа и упругого студня) стекловидную нерастворимую массу; при этом начальная полимеризация протекает ступенчатой конденсацией двойной и тройной [связей 6—8 мономерных единиц с образованием циклобутеновых колец, аналогично полимеризации винилацетилена [2]:



По данным авторов [3], дальнейшая полимеризация этих промежуточных низкомолекулярных полимеров за счет неопределенных связей приводит к образованию конечных нерастворимых трехмерных полимеров.

Нами установлено, что при тщательном очищении продуктов радикальной полимеризации винилэтинилкарбинолов от непрореагировавших мономеров полимеры выделяются в виде линейно-растворимых высокомолекулярных порошков, которые не структурируются и совершенно устойчивы на воздухе [4—5]. Это дало возможность исследовать как процесс полимеризации, так и свойства и структуру образующихся полимеров.

В настоящей работе описывается строение полимеров винилэтинилкарбинолов и механизм их образования. В качестве объекта исследования был избран полимер технически доступного мономера—диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК). Полимеры ДМВЭК получены полимеризацией мономера в блоке, в растворе или в эмульсионной системе с помощью радикальных инициаторов. Во всех случаях полидиметилвинилэтинилкарбинолы (ПДМВЭК) после очистки переосаждением

представляли собой белые порошкообразные вещества, легко растворимые в низших спиртах, ацетоне, уксусной кислоте, этилацетате, но не растворимые в воде, бензоле, петролейном эфире и др. Средний молекулярный вес ПДМВЭК в зависимости от способа и условий полимеризации колеблется от 10^4 до $2 \cdot 10^6$. Как показали наши исследования, полимеры ДМВЭК сравнительно однородны (монодисперсны) по молекулярному весу.

Строение полученных образцов ПДМВЭК изучалось химическим и спектроскопическим методами.

При нагревании ПДМВЭК с уксусным ангидридом в присутствии безводного ацетата натрия происходит практически количественное ацелирование гидроксильных групп с образованием ацетата ПДМВЭК, который в отличие от исходного полимера растворим в бензоле и четыреххлористом углероде. Ацетат ПДМВЭК получен также при непосредственной радикальной полимеризации собственного мономера — ацетата ДМВЭК.

Для определения степени ненасыщенности полимеров наилучшим оказался способ бромирования бромом в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой, являющейся растворителем. Результаты анализов, проведенных этим методом для ПДМВЭК и его ацетата, представлены в таблицах 1 и 2. Как видно

Таблица 1
Определение степени ненасыщенности ПДМВЭК

Продолжительность бромирования в часах	Навеска полимера в г	Количество израсходованного брома в г	% ненасыщенности полимера по присоединенному бромус*	Общая ненасыщенность полимера в %
2	0,0626	0,0651	23,97	35,97
4	0,0500	0,0560	25,83	38,75
6	0,0540	0,0655	27,93	41,90
10	0,0520	0,0651	28,83	43,25
15	0,0496	0,0665	30,90	46,38
17	0,0415	0,0576	31,85	47,78
19	0,0500	0,0720	33,19	49,79
20	0,0500	0,0741	34,04	51,07
23	0,0394	0,0565	32,94	49,42
36	0,0500	0,0724	33,34	50,02
264	0,0500	0,0738	34,01	51,02

* При расчете на единицу мономера (100%).

из них, ацетат ПДМВЭК бромится значительно быстрее и максимальное значение поглощения брома достигается за 1—2 часа, в то время как бромирование самого ПДМВЭК заканчивается только через 18—20 часов. Кроме того, установлено, что ацетат ПДМВЭК присоединяет 3 г-ат. брома, превращаясь полностью в насыщенный полимер, при расчете на молекулу мономера (одной двойной и одной тройной связи), тогда как свободный поликарбинол присоединяет лишь 2 г-ат. брома с образованием непредельного бромированного ПДМВЭК, что подтверждено также инфракрасной спектроскопией. Таким образом,

Таблица 2

Определение степени ненасыщенности ацетата ПДМВЭК

Продолжительность бромирования в мин.	Навеска полимера в г	Количество израсходованного брома в г	% ненасыщенности полимера по присоединенному бромус*	Общая ненасыщенность полимера в %
20	0,0462	0,0411	28,20	28,20
45	0,0460	0,0696	47,83	47,83
60	0,0345	0,0533	48,94	48,94
90	0,0380	0,0622	51,87	51,87
120	0,0311	0,0486	49,54	49,54
270	0,0500	0,0787	49,83	49,83
2760	0,0660	0,1057	50,85	50,85

* При расчете на единицу мономера (100%).

остаточная ненасыщенность в ацетате ПДМВЭК составляет ~50% по отношению к мономеру (100%), степень ненасыщенности самого ПДМВЭК по присоединенному брому равна ~33,3%, что в пересчете на общую ненасыщенность также составляет ~50% на единицу мономера (100%). Что касается особенностей реакции присоединения брома к ПДМВЭК и к его ацетату, то в литературе имеется сведение

[6] о том, что система $\text{HO}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{C}-$ в отличие от ацетилованного аналога $\text{CH}_3\text{COO}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{C}-$ не способна к полному насыщению и вместо ожидаемых по теории 4 атомов брома присоединяет лишь 2.

Важно отметить, что остаточная ненасыщенность ПДМВЭК не зависит ни от способа, ни от степени полимеризации (молекулярного веса) и во всех образцах составляет ~50% (табл. 3). Это свидетельствует, что молекулы мономера вступают в полимеризацию по общему механизму и строение полимерного звена по всей длине макромолекулярной цепи одинаково.

Таблица 3.

Остаточная ненасыщенность полимеров ДМВЭК

Молекулярный вес полимера	Общая ненасыщенность на мономер в %
79000	49,3
82000	50,4
141000	49,4
226000	48,6
577500	49,5
1928000	49,8

Такое значительное падение неопределенности полимера может объясняться только циклической полимеризацией мономера. На основании данных об остаточной ненасыщенности ПДМВЭК и его ацетата надо полагать, что полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономерного ДМВЭК и содержит по одной двойной и тройной связи, причем эти связи, как показывают химические и спектроскопические исследования, не сопряжены. ИК спектры для всех исследуемых образцов ПДМВЭК имеют одинаковые полосы поглощения. Один из этих спектров приведен на рисунке. Для

сравнения приведен и спектр мономерного ДМВЭК. В очищенных образцах ПДМВЭК отсутствуют полосы поглощения винильной группы, характерные для мономера и алленовой системы. Полоса поглощения при 2220 см^{-1} свидетельствует о наличии в полимере изолированной

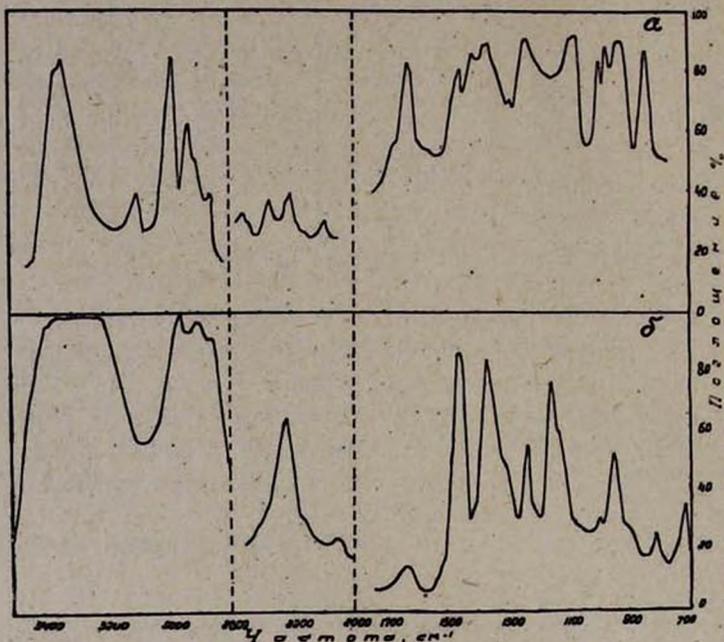


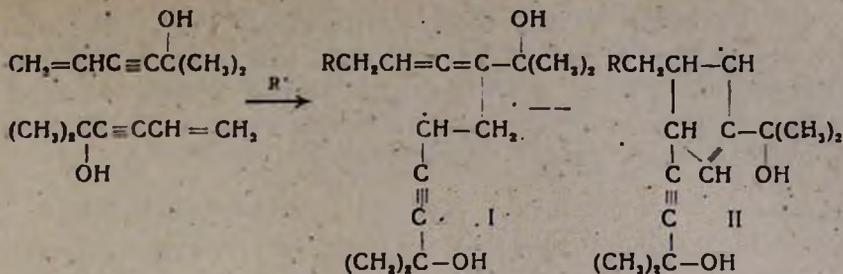
Рис. 1. ИК спектры ДМВЭК (а) и ПДМВЭК (б).

тройной связи (двузамещенной) [7]. В спектрах всех образцов ПДМВЭК наряду с ацетиленовой связью имеется отчетливо выраженная полоса поглощения в области $1645\text{--}1655 \text{ см}^{-1}$, которая, по-видимому, относится к двойным связям циклов полимерных звеньев. Как известно, частоты валентных колебаний двойной связи цикленов зависят от величины циклов и от степени замещения у двойной связи. Так, частоты однозамещенной двойной связи циклобутенов (1-метилциклобутен), циклопентенов и циклогексенов составляют $1585\text{--}1586$, $1650\text{--}1659$, $1670\text{--}1680 \text{ см}^{-1}$ соответственно [8—9].

Для контроля снят ИК спектр 1-метилциклопентена, двойная связь которого, как и следовало ожидать, имела частоту 1650 см^{-1} .

Таким образом, полосу поглощения в области $1645\text{--}1655 \text{ см}^{-1}$ ПДМВЭК, по всей вероятности, можно отнести к валентным колебаниям однозамещенной двойной связи циклопентеновых колец.

Ранее [5] нами предложен радикально-цепной механизм полимеризации винилэтинилкарбинолов. Для ДМВЭК циклизация двух молекул мономеров с участием свободного радикала может быть представлена следующей схемой:



Циклизация происходит в результате присоединения инициатора к двум молекулам мономера в положении 1,4 и 1,2 с образованием неперделельного димерного радикала (I), который из-за неустойчивости алленового радикала стабилизируется аллен-диеновой изомеризацией и внутримолекулярным замыканием в циклический радикал (II). Возможно также последовательное присоединение свободного радикала к двум молекулам мономера. Стадия аллен-диеновой изомеризации свободного радикала с последующей циклизацией протекает, по-видимому, весьма быстро. Следует отметить, что при самопроизвольной полимеризации винилэтинилкарбинола также имеет место участие свободного радикала. Роль последнего в этом случае играют перекисные соединения, образующиеся в результате взаимодействия кислорода воздуха с неперделельными связями мономера, что было константировано спектром комбинационного рассеяния.

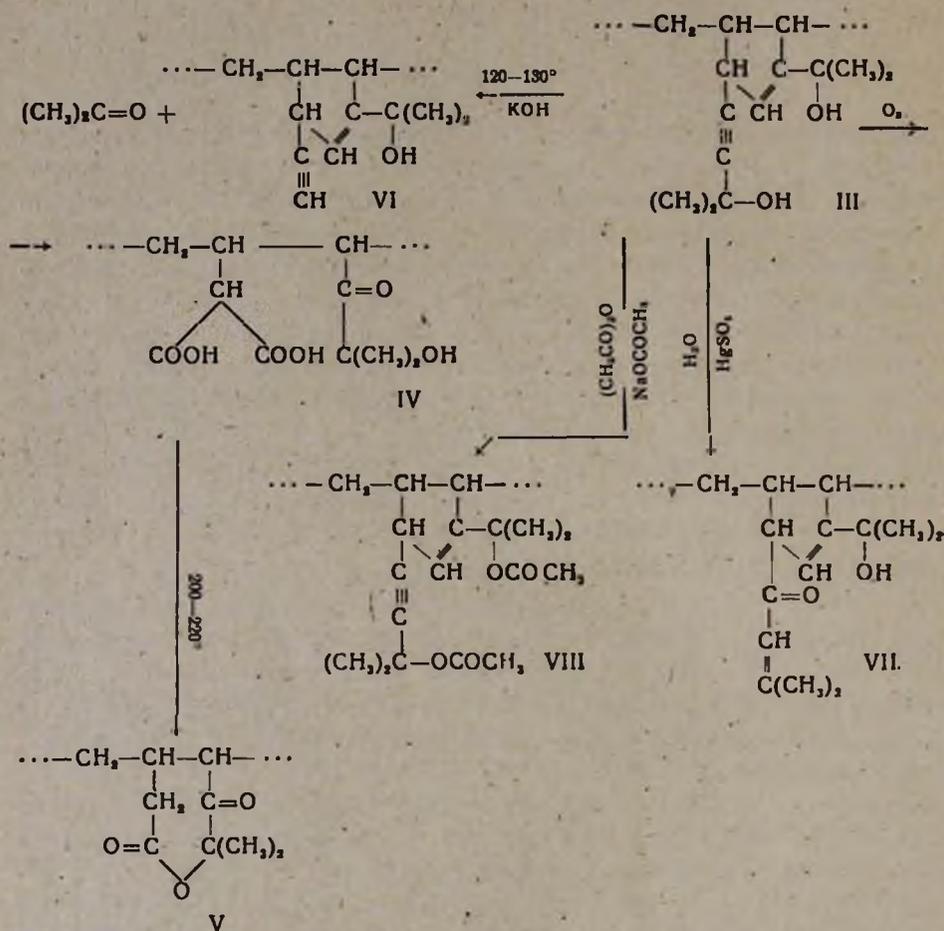
Таким образом, рост цепи происходит межмолекулярным нарастанием димерных циклических группировок мономера; следовательно, элементарным звеньям ПДМВЭК можно придать строение (III). Положение двойной и тройной связей звеньев ПДМВЭК, содержащих пятичленное кольцо, показано также рядом химических превращений. При озоноллизе полимера (III) получена ожидаемая двухосновная поликетоспиртокислота (IV) типа малоновой. Последняя при нагревании (200—220°) легко декарбоксилируется с одновременным замыканием лактонного кольца, образуя поликетолактон (V). В спектре этого полимера (V) наряду с частотой кетогруппы (1760 см⁻¹) имеется четкая полоса поглощения 1725 см⁻¹, относящаяся к карбонильной группе семичленного лактона [7]. Необходимо подчеркнуть, что только указанное расположение двойной связи в циклопентеновом кольце полимера (III) может привести к производному малоновой кислоты (IV).

Как и следовало ожидать, при нагревании поликарбинола (III) с каталитическим количеством едкого кали происходит количественное отщепление ацетона из группировки (CH₃)₂C—C≡C—



на 2 моля мономера) с образованием ацетиленового полимера (VI). Гидратация ПДМВЭК в растворе 90%-ного этилового спирта в присутствии сернокислой ртути аналогично замещенным ацетиленовым

спиртам приводит к образованию полимера (VII), содержащего α, β -непредельную кетонную группировку. Как было отмечено, с помощью уксусного ангидрида все гидроксильные группы полимера (III) способны этерифцироваться с образованием ацетата ПДМВЭК, который, следовательно, должен иметь строение (VIII):



Все полимеры, полученные указанными химическими превращениями, идентифицированы элементарным анализом, определением непредельности (бромид-броматным методом) и кислотных чисел, а также инфракрасной спектроскопией.

В заключение авторы выражают благодарность А. В. Мушегяну за снятие спектров и консультации при их анализе.

Экспериментальная часть

Промышленный диметилвинилэтинилкарбинол очищали двойной перегонкой в вакууме из колбы с дефлегматором; t : кип. $52^\circ/10$ мм, n_D^{20} 1,4750, d_4^{20} 0,8916.

Полимеризация и выделение продуктов полимеризации ДМВЭК. Полимеризацию в блоке проводили обычным путем либо в трехгорлых колбах с механической мешалкой, либо в ампулах при нагревании (в пределах 20—100°) в присутствии радикальных инициаторов (перекись бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты, а также в присутствии кислорода воздуха). Выделение образовавшегося полимера проводили двумя способами: а) продукт полимеризации растворяли в 10—20-кратном количестве (в зависимости от степени превращения) метанола и осаждали внесением раствора из капельной воронки (1—2 капли в секунду) при энергичном перемешивании в воду (10—15-кратное по отношению к раствору).

б) продукт полимеризации растворяли в этилацетате, полученный раствор (5—10%) по каплям при перемешивании вносили в петролейный эфир (10—15-кратное количество). Максимальная степень конверсии 80%.

Полимеризацию в растворе проводили в двугорлой колбе (на шлифах), снабженной мешалкой и обратным холодильником. После введения в соответствующих соотношениях ДМВЭК, чистого метанола (ацетон, этилацетат) и перекиси бензоила (1—2 мол. % от мономера) колбу нагревали в термостате в пределах 60—80° ($\pm 0,2^\circ$). По истечении определенного времени продукт полимеризации разбавляли соответствующим растворителем (до образования 5—10% раствора) и осаждали как описано выше. Максимальная степень конверсии 92%.

Полимеризация в эмульсионной системе. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали раствор 3,5 г поливинилового спирта в 50 мл воды, 0,005 г сернокислого железа, 1,3 мл уксусной кислоты и 1,5 мл перекиси водорода (28%). После растворения поливинилового спирта при энергичном перемешивании по порциям добавляли 50 г свежеперегнанного ДМВЭК, и реакционную смесь нагревали при 60° в течение 10 часов. Образовавшуюся густую устойчивую эмульсию разбавляли водой и разрушали (коагулировали) прибавлением насыщенного раствора хлористого натрия. Степень конверсии мономера составляла 75%. Повторное переосаждение полимера проводили как указано выше.

При полимеризации ДМВЭК в водной фазе с помощью перекиси бензоила в присутствии эмульгатора поливинилового спирта также получена устойчивая суспензия с высокой глубиной превращения.

Во всех случаях, независимо от глубины полимеризации, ПДМВЭК выделяется в виде белого растворимого порошка, который отфильтровывали и сушили в вакууме (10—20 мм) при 54°. В некоторых случаях при малых степенях конверсии для полного очищения полимера требуется повторное переосаждение. Полученные таким путем все образцы поликарбинола (III) не сшиваются и совершенно устойчивы к кислороду воздуха даже при нагревании.

Найдено %: С 76,56; 76,74; Н 9,15; 9,18

(C₁₄H₂₀O₂)_n. Вычислено %: С 76,36; Н 9,09.

Температура стеклования этих поликарбинолов в зависимости от молекулярного веса лежит в пределах 80—90°. Нерастворимость может быть достигнута нагреванием ПДМВЭК в условиях плавления (150—170°).

Молекулярный вес поликарбинолов (III) вычисляли по зависимости молекулярного веса от характеристической вязкости (в спирте при 20°) для поливинилэтилкарбинолов [4]:

$$[\eta] = 1,99 \cdot 10^{-4} M^{0,66}$$

Определение ненасыщенности полимеров ДМВЭК. К раствору 0,03—0,06 г навески полимера в 50 мл ледяной уксусной кислоты добавляли 10 мл 0,2 н. бромид-броматного раствора, смесь оставляли в темноте в течение определенного времени. Затем прибавляли 10 мл 10%-ного раствора серной кислоты, 10 мл 10%-ного раствора йодистого калия и отфильтровывали выделившийся йод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Параллельно проводили контрольный опыт. Результаты этих определений в зависимости от продолжительности бромирования приведены в таблице 1. Бромирование полимеров ДМВЭК практически завершается в течение 18—20 часов.

Бромированный ПДМВЭК (после проведения анализа) очищали пересаживанием из метанольного раствора в воде.

Найдено %: Br 58,27; 58,17
(C₁₄H₂₀O₂Br₄)_n. Вычислено %: Br 59,23.

В ИК спектрах этих полимеров имеется полоса поглощения двойной связи в области 1625 см⁻¹, что характерно для —CBr=CBr—группировки.

Ацетилирование ПДМВЭК. Смесь 2 г ПДМВЭК, 18 г уксусного ангидрида и 2 г безводного ацетата натрия нагревали с обратным холодильником (на шлифах) на масляной бане при 90—100° в течение 2 часов, затем при 130—140° еще 1 час. Реакционную смесь при энергичном перемешивании влили в горячую воду, выделившийся продукт ацетилирования после двухкратного осаждения из бензольного раствора петролейным эфиром высушили в вакууме (10 мм) при 54° до постоянного веса. Получено 1,75 г ацетата ПДМВЭК (VIII) в виде стекловидной массы, которая, в отличие от исходного полимера, растворима в бензоле. Содержание ацетатных групп определяли омылением полученного полимера 0,5 н. спиртовым раствором едкого натра.

Найдено %: CH₃COO 36,17; 36,13
(C₁₈H₂₄O₄)_n. Вычислено %: CH₃COO 38,81.

В полученном полимере (VIII) бромид-броматным методом в уксусной кислоте определяли степень ненасыщенности (табл. 2). В бромированном полимере, выделенном после определения степени ненасыщенности, по данным ИК спектров, поглощения в области двойной и тройной связей не обнаружено.

Озонирование ПДМВЭК. Через раствор 2 г полимера (III) в 50 мл очищенного ацетона при охлаждении до -5° пропускали в течение 6 часов озонированный кислород со скоростью 7 л/ч (концентрация озона 3,5—4%). Затем раствор озонида перемешивали с 40 мл 14%-ной перекиси водорода при 60° в течение 4 часов. После удаления ацетона на водяной бане реакционную смесь обрабатывали 3%-ным раствором поташа до полного растворения образовавшейся поликислоты. Свободную поликислоту выделяли подкислением профильтрованного раствора солей разбавленной соляной кислотой (5%). Полученную поликислоту повторно переосаждали, тщательно промывали бидистиллятом и после сушки при 54° в вакууме (10 мм) до постоянного веса измельчали в порошок; т. пл. $180-210^{\circ}$ с разложением (выделение CO_2).

Найдено %: С 52,89; Н 6,53; кислотное число 329
($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$)_n. Вычислено %: С 52,17; Н 6,08; кислотное число 347.

По химическому составу и кислотному числу полученный полимер соответствовал ожидаемой двуосновной поликетоспиртокислоте (IV). Как и следовало ожидать, при нагревании этой поликислоты (1 г) при $200-220^{\circ}$ аналогично производным малоновой кислоты происходит декарбоксилирование с образованием лактона одноосновной поликетоспиртокислоты (V); наличие семичленного лактонного кольца подтверждено ИК спектром. Найдено кислотное число 256, ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$)_n. Вычислено кислотное число 238.

Титрование полилактона проводили при перемешивании на магнитной мешалке при $30-40^{\circ}$.

Отщепление ацетона от ПДМВЭК. 1,2 г полимера (III) растворили в 25 мл этилового спирта, содержащего 0,3 г едкого кали, и поместили в колбу для перегонки. Отгон собрали в приемнике, содержащем подкисленный спиртовый раствор 2,4-динитрофенилгидразина (1,8 г).

После отгонки растворителя образование ацетона и его гидразона наблюдалось при нагревании остатка при $120-130^{\circ}$. Для полного удаления образовавшегося ацетона в реакционную колбу по каплям подавали спирт. Выпавший гидразон отфильтровали, промыли спиртом и высушили в вакууме. Получено 1,286 г 2,4-динитрофенилгидразона ацетона (выход 99,07%) с т. пл. $125-126^{\circ}$ (из спирта). Проба смешения с заведомым образцом не дала депрессии. Полученный на дне перегонной колбы ацетиленовый полимер (VI) при стоянии на воздухе сшивается с образованием нерастворимых полимеров. Свежеполученные образцы полимера (VI) давали с солями тяжелых металлов характерные осадки—ацетилениды.

Гидратация ПДМВЭК. В двугорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, нагревали раствор 1,5 г полимера (III) в 50 мл 90%-ного этилового спирта, содержащего 2 капли концентрированной серной кислоты, и 1 г сернокислой ртути при $90-100^{\circ}$ в течение 10 часов. Реакционную смесь отфильтровали от образовавшегося

гося ртутного шлама и продукт гидратации осадили внесением фильтрата по каплям в воду. Полученный полимер после высушивания повторно переосадили из бензольного раствора петролейным эфиром. Получено 1,26 г полимера (VII), который в отличие от исходного полимера растворим в бензоле и при долгом стоянии на воздухе сшивается.

Найдено %: С 76,56; 76,45; Н 9,24; 9,05
($C_{14}H_{20}O_3$)_n. Вычислено %: С 76,36; Н 9,09.

В ИК спектре полимера (VII) имеется сильная полоса поглощения двойной связи (1615 см^{-1}), сопряженной с карбонильной группой (1685 см^{-1}) [7]. Определение остаточной ненасыщенности показало наличие двух двойных связей на единицу полимерного звена (VII).

В ы в о д ы

1. Проведена радикальная полимеризация диметилвинилэтинилкарбинола в блоке, в растворе и в эмульсионной системе и установлено, что, вопреки литературным данным, во всех случаях, независимо от глубины превращения, образуются порошкообразные, линейно-растворимые высокомолекулярные полимеры, совершенно устойчивые на воздухе.

2. На основании химических исследований (бромирование, озонирование, гидратация, расщепление, ацелирование) и спектроскопических данных показано, что полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономера и содержит по одной двойной и тройной связи, причем двойная связь находится в пятичленном кольце и не сопряжена с тройной связью.

3. Предложен радикально-цепной механизм полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола, согласно которому рост цепи происходит в результате присоединения свободного радикала к двум молекулам мономера в положении 1,4 и 1,2 последовательно или в один акт с образованием неопределенного радикала, который стабилизируется внутримолекулярной циклизацией и изомеризацией, превращаясь в циклический радикал.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 I 1963

Ս. Գ. Մացոյան և Կ. Մ. Մուլյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ
ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXV: Գիմերիլվինիլթիենիլկարբինոլի պոլիմերի կառուցվածքի և գոյացման մեխանիզմի ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլվինիլթիենիլկարբինոլի պոլիմերացումը մասսայում (բոկում), լուծույթում և էմուլսիոն սիստեմում 20—100°-ում ռադիկալ ինիցիատորների ներկայությամբ: Գտնված է, որ դիմեթիլվինիլթիենիլկարբինոլի պոլիմերացման պրոպագանդները խնամքով մաքրելիս պոլիմերները անջատվում են դժային-լուծելի փոշեանման նյութերի ձևով: Ստացված պոլիմերի մոլեկուլային կշիռը, կախված պոլիմերացման եղանակից և պայմաններից, տատանվում է 10⁴—2,10⁶ սահմաններում: Այդ պոլիմերների մնացորդային չհագեցվածությունը բոլոր դեպքերում կազմում է 50% հաշված մոնոմերային միավորի վրա: Բրոմացման (բրոմիդ-բրոմատային եղանակով), օզոնացման, հիդրատացման, ճեղքման և ացետիլացման ռեակցիաներով հաստատված է, որ պոլիմերային շղթան գոյանում է մոնոմերի երկու մոլեկուլի ցիկլիզացմամբ և պարունակում է մեկական չզուգակցված կրկնակի և եռակի կապեր: Գիմերիական ուսումնասիրությունների, ինչպես նաև ինֆրակարմիր սպեկտրալ տվյալների օգնությամբ ցույց է տրված, որ պոլիմերի շղթան բաղկացած է փոխարինված ցիկլոպենտենային օղակներից: Ստացված տվյալների հիման վրա առաջարկված է ազատ ռադիկալի ներկայությամբ վինիլթիենիլկարբինոլների ցիկլիկ պոլիմերների առաջացման մեխանիզմը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

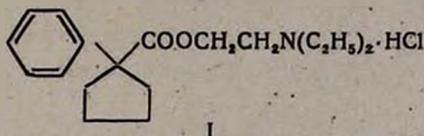
1. C. Price, F. Mckeon, J. Polymer Sci. 41, 445 (1959).
2. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. 56, 1625 (1934).
3. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН 1950, 66.
4. С. Г. Мацюян, Н. М. Морляк, Э. Ц. Геворкян, Авт. свидет. 155605, 155606 (1961).
5. С. Г. Мацюян, Н. М. Морляк, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 405 (1962).
6. М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР 3, 2201 (1960).
7. Применение спектроскопии в химии. ИЛ, Москва, 1959.
8. С. Г. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. А. Мельников, А. Ф. Платэ, Изв. АН СССР (серия физ.), 1958, 1973.
9. F. F. Cleveland, M. J. Murray, W. S. Gallaway, J. Chem. Phys. 15, 742 (1947).

А. Л. Миджоян, Г. Л. Папаян и М. А. Багоян.

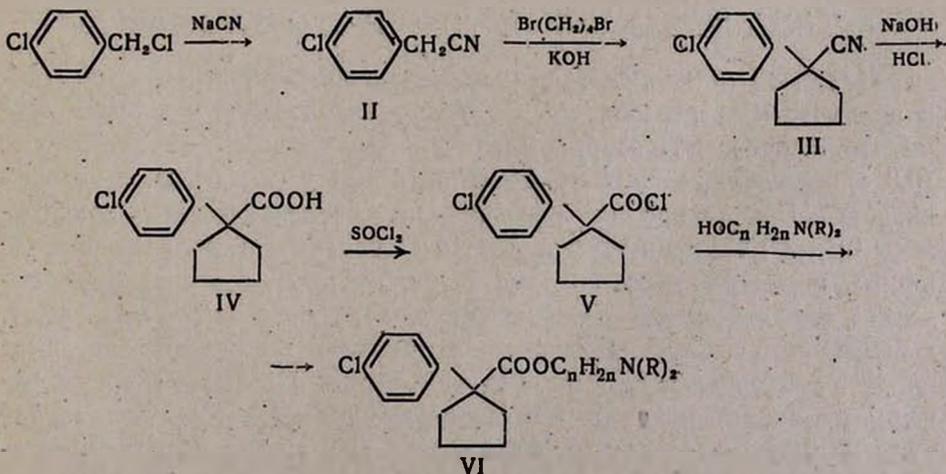
Исследования в области производных замещенных уксусных кислот

Сообщение XXV. β -Диалкиламиноэтиловые, α -метил- γ -диалкиламинопропиловые и β, β -диметил- γ -диалкиламинопропиловые эфиры 1-(*p*-хлорфенил)-циклопентанкарбоновой кислоты

Спазмолитический препарат пентафен (I) (хлоргидрат β -диэтил-аминоэтилового эфира 1-фенилциклопентанкарбоновой кислоты):



нашедший практическое применение, был отобран из большой группы производных замещенных циклоалканкарбоновых кислот, синтезированных Тильфордом [1] и другими. Исходя из структуры пентафена, синтезированы близкие к нему по строению новые соединения, в которых в качестве основного эфиروобразующего компонента применены аминоспирты различного строения [2]. Однако в литературе не имеется данных о синтезе и биологической активности подобных соединений, содержащих в бензольном ядре кислоты отдельные группы или элементы. Нами проведен синтез 1-фенилциклопентанкарбоновой кислоты, имеющей в положении 4 бензольного кольца атом хлора. Синтез кислоты и соответствующих ей аминоэфиров осуществлен по следующей схеме:



Исходный *n*-хлорбензилхлорид, полученный хлорметилированием хлорбензола [3], взаимодействием с цианистым натрием переведен в соответствующий нитрил (II) с выходом 87%. Последний в присутствии едкого натра с 1,4-дибромбутаном образует нитрил 1-(*n*-хлорфенил)-циклопентанкарбоновой кислоты (III) с 71% выходом. Омыление нитрила (III) едким кали в автоклаве приводит к соответствующей кислоте (IV), полученной с выходом 75%.

Взаимодействием хлорангидрида (V), полученного действием хлористого тионила на кислоту (IV), с соответствующими аминоспиртами с выходами 66—75% получены аминоэфиры (VI), данные о которых приведены в таблице. Биологическая активность хлоргидратов, йодметилатов и йодэтилатов полученных соединений изучена в отделе фармакологии нашего института С. Н. Асратяном. Анализы полученных соединений выполнены в аналитическом отделе С. Н. Тонакянян и Р. А. Мегроян.

Экспериментальная часть

n-Хлорфенилацетонитрил (II). В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, холодильником и капельной воронкой, помещают раствор 6 г (0,12 моля) порошкообразного цианистого натрия в 10 мл воды. Затем в течение 20—25 минут из капельной воронки приливают раствор 16,2 г (0,1 моля) *n*-хлорбензилхлорида в 40 мл спирта. Смесь нагревают на водяной бане 3—4 часа. После охлаждения разбавляют 100 мл воды, выделившийся маслянистый слой экстрагируют эфиром, промывают водой и высушивают над сульфатом натрия. Эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме при 115—116°/5 мм. Выход 13,1 г, или 87% теоретического количества, d_4^{20} 1,1968; n_D^{20} 1,5275. M_{RD} найдено 39,22, вычислено 39,95.

Найдено %: С 63,70; Н 4,14; N 8,97; Cl 23,17
 C_8H_8NCl . Вычислено %: С 63,36; Н 3,96; N 9,24; Cl 23,43.

Нитрил 1-(*n*-хлорфенил)-циклопентанкарбоновой кислоты (III). В полулитровую четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 10,5 г порошкообразного едкого натра и 15,1 г (0,1 моля) *n*-хлорфенилацетонитрила и при перемешивании из капельной воронки прикапывают 21,6 г 1,4-дибромбутана. Смесь нагревают на водяной бане до 85—87° и выдерживают при этой температуре 6—8 часов. К охлажденной до комнатной температуры смеси добавляют 80 мл воды, дважды экстрагируют хлороформом, экстракт промывают два раза водой и высушивают над сульфатом натрия. После отгонки хлороформа остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 158—160°/5 мм (141—143°/2 мм). Выход 14,6 г, или 71,4% теорети-

ческого количества, d_4^{20} 1,1611; n_D^{20} 1,5330. MR_D найдено 58,18, вычислено 58,91.

Найдено %: Cl 17,35; N 6,69

$C_{12}H_{12}ClN$. Вычислено %: Cl 17,27; N 6,81.

1-(п-Хлорфенил)-циклопентанкарбоновая кислота (IV). В качающийся автоклав емкостью 400 мл помещают 20,5 г (0,1 моля) нитрила 1-(п-хлорфенил)-циклопентанкарбоновой кислоты и 200 мл 20%-ного водного раствора едкого кали. Автоклав нагревают до 139—140° и выдерживают при этой температуре 24 часа. По охлаждении содержимое автоклава переносят в делительную воронку и дважды экстрагируют хлороформом. Водный слой подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выпавший осадок отфильтровывают, 2—3 раза промывают водой и высушивают на воздухе; т. пл. кислоты 150—151° (по литературным данным [4], 148—149°). Выход 16,8 г, или 75% теоретического количества.

Найдено %: C 64,28; H 6,00; Cl 15,92

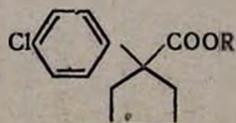
$C_{13}H_{13}O_2Cl$. Вычислено %: C 64,14; H 5,75; Cl 15,81.

Хлорангидрид 1-(п-хлорфенил)-циклопентанкарбоновой кислоты (V). В круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 22,4 г (0,1 моля) 1-(п-хлорфенил)-циклопентанкарбоновой кислоты, 70 мл сухого бензола и 14 г (0,12 моля) хлористого тионила. Смесь нагревают на водяной бане 4—6 часов. Бензол и избыток хлористого тионила отгоняют под уменьшенным давлением, остаток перегоняют в вакууме при 165—167°/10 мм. Выход 18,9 г, или 78% теоретического количества, d_4^{20} 1,2450; n_D^{20} 1,5580. MR_D найдено 62,10, вычислено 61,93

Найдено %: Cl 29,12

$C_{12}H_{12}OCl_2$. Вычислено %: Cl 29,21.

β-Диметиламиноэтиловый эфир 1-(п-хлорфенил)-циклопентанкарбоновой кислоты. В 200 мл круглодонную колбу с обратным холодильником помещают 12,15 г (0,01 моля) хлорангидрида 1-(п-хлорфенил)-циклопентанкарбоновой кислоты в 40 мл сухого бензола и при охлаждении прибавляют 8,5 г (0,02 моля) β-диметиламиноэтанола в 20 мл сухого бензола. Смесь нагревают на водяной бане 4—6 часов. По охлаждении обрабатывают разбавленной (1:1) соляной кислотой, отделяют верхний бензольный слой, а водный обрабатывают карбонатом натрия, выделившийся маслянистый слой несколько раз экстрагируют эфиром и высушивают сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме при 170—172°/1 мм. Выход 10,5 г, или 71% теоретического количества. Аналогично синтезированы и остальные аминоэфиры. Для фармакологического исследования приготовлены соответствующие хлоргидраты, йодметилаты и



R	Т. кип. в °С/мм	Выход в %	MR _D		А н а л и з в %								Т. пл. солей в °С		
			вычислено	найдено	С		Н		N		Cl		хлор- гидраты	йод- метилаты	йод- этилаты
					вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено			
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂	170—172/1	71,0	80,68	80,70	64,97	65,04	7,44	7,20	4,73	4,70	11,67	11,72	166—167	175—177	119—120
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂	182—184/1	70,4	89,98	90,16	66,97	66,72	7,98	8,27	4,32	4,09	10,90	11,05	149—150	145—147	155—156
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)	174—175/1	74,6	89,98	90,91	66,97	66,93	7,98	8,13	4,32	4,28	10,90	10,94	99—101	118—119	102—103
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)	195—197/3	65,6	99,22	100,15	68,27	68,29	8,53	8,70	3,98	3,68	10,09	10,22	95—97	87—88	111—112
(CH ₃) ₂ NCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂	181—182/1	72,4	95,80	95,27	67,55	67,65	8,35	8,55	4,15	4,20	10,52	10,35	115—116	148—149	—
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂	187—189/1	75,2	103,83	103,93	69,49	69,20	8,75	8,73	3,82	3,68	9,71	9,91	108—110	—	—

йодэтилаты. Аналитические данные и другие физико-химические константы соединений и солей приведены в таблице.

В ы в о д

Для сравнительного изучения спазмолитической активности пентафена и аналогичных по строению замещенных в кислотной части соединений синтезировано 6 новых аминоэфиров 1-(*п*-хлорфенил)-циклопентанкарбоновой кислоты и приготовлены соответствующие им хлоргидраты, йодметилаты и йодэтилаты.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 16 IV 1963

Ա. Լ. Մեջոյան, Հ. Լ. Պապայան և Մ. Ա. Բաղդյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՔԱՅԱԽԱՍՔՓՈՒՆԵՐԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳՎԱՍՈՒՄ

Հաղորդում XXV: 1-(պ-Քլորֆենիլ)-ցիկլոպենտանկարբոնաթթվի β-դիալկիլամինատերի 2-մերիլ-γ-դիալկիլամինատերի և β,β-դիմերիլ-γ-դիալկիլամինատերի էսթերները

Ա մ փ ո փ ու մ

Իժշկական պրակտիկայում կիրառություն զտած սպազմալիտիկ հատկություններով օժտված պենտաֆեն պրեպարատն իրենից ներկայացնում է 1-ֆենիլցիկլոպենտանկարբոնաթթվի β-դիէթիլամինատի էսթերի ընդհանուր (1):

Ելնելով պենտաֆենի կառուցվածքից, վերջին տարիների ընթացքում, անսիրոփոխ թողնելով թթվային մասը, սինթեզվել են նոր միացություններ, էսթերացման համար կիրառելով զանազան կառուցվածքի ամինասպիրտները:

Սակայն գրականության մեջ չկան տվյալներ այն մասին, թե ինչպիսի փոփոխությունների կարող են ենթարկվել նույնատիպ միացությունների բիոլոգիական հատկությունները; եթե թթվային մասի բենզոլի օղակում մտցվում են տարբեր խմբեր կամ էլեմենտներ:

Խնդրի այս կողմը պարզաբանելու նպատակով սինթեզվել ենք 1-ֆենիլցիկլոպենտանկարբոնաթթու, որը պարունակում է բենզոլի օղակի 4-դիրքում ըլորի ատոմ, սինթեզի համար որպես ելանյութ օգտագործելով ըլորբենզոլ, որը հայտնի ճանապարհով ըլորմեթիլվել է. այնուհետև ալ-ըլորբենզիլըլորիդը նատրիումի ցիանիդի հետ փոխադրվելով փոխարկվել է ալ-ըլորֆենիլացետոնիտրիլի:

Ստացված նիտրիլը կծու նատրիումի ներկայությամբ 1,4-դիրքոմբուտանի հետ առաջացնում է 1-(ալ-ըլորֆենիլ)-ցիկլոպենտանկարբոնաթթվի նիտրիլը, որը ավտոկլավում կծու կալիումի 200/6-անոց լուծույթի ներկայությամբ ենթարկվում է սապոնացման: 1-(ալ-Քլորֆենիլ)-ցիկլոպենտանկարբոնաթթվի բենզոլային լուծույթի վրա թիոնիլըլորիդով ազդելով ստացվել է համապա-

տասխան քլորանհիդրիդը: Սրա փոխազդեցութեամբ ամինասպիրտների հետ ստացվել են 6 նոր ամինաէսթերներ: Վերջիններիս բիոլոգիական հատկութիւնները ստուգելու նպատակով պատրաստվել են քլորջրածնական աղերը, լողմեթիլատները և լողէթիլատները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ch. Tilford, M. G. Van Campen, R. S. Shelton, J. Am. Chem. Soc. 69, 2902 (1947).
2. Ա. Լ. Մնձջոյն, Գ. Լ. Սաբայն, Ս. Գ. Ազբալյան, ДАН АрмССР 27, 93 (1958).
3. И. Н. Назаров, А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 100.
4. Японский патент 3427 (52) [С. А. 48, 39998 (1954)].

А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян, Г. А. Хоренян,
 Р. А. Алексанян и Н. О. Степанян

Исследования в области производных *n*-алкоксибензойных кислот

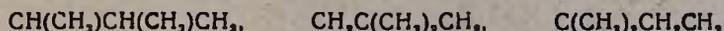
Сообщение XXII. α,β -Диметил- γ -метилпропил- и γ -дипропиламинопропиловые эфиры *n*-алкоксибензойных кислот

Настоящая работа посвящена поискам ганглиоблокирующих средств в области производных *n*-алкоксибензойных кислот.

Исследования по синтезу холинолитиков в ряду аминоэфиров *n*-алкоксибензойных кислот преследовали цель изучения связи между строением и холинолитическим действием соединений. Были получены серии препаратов со строго дифференцированными гомологическими рядами, в которых изменения проводились за счет алкокси-радикала в кислотном остатке, алкиленовой части, лежащей между азотом и эфиробразующим кислородом, а также алкильных радикалов, стоящих у азота в аминспиртовом фрагменте молекулы [1].

Фармакологические исследования препаратов показали, что в зависимости от состава и строения каждой группы веществ меняется сила холинолитического действия и даже направление его на никотиновые и мускариновые рецепторы.

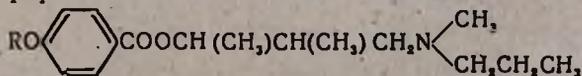
Так, наиболее благоприятной структурой для алкокси-радикала оказалось *n*-бутильное и первично-изобутильное строение. Из изомерных алкиленовых остатков



наибольшей активностью обладают аминоэфиры α,β -диметил- γ -диалкиламинопропанолов. Перемещение одной метильной группы в алкиленовом остатке из α -положения в β и наоборот приводит к снижению холинолитического действия у производных β,β -диметил- и α,α -диметил- γ -диалкиламинопропанолов.

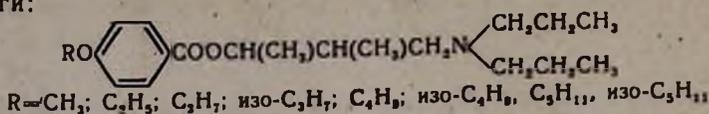
Строение радикалов, стоящих у азота, также оказывает влияние на активность соединений. Во всех случаях γ -диэтиламинопроизводные действуют сильнее по сравнению с соответствующими γ -диметиламиноаналогами.

С целью исследования влияния строения алкильных радикалов на ганглиоблокирующую активность аминоэфиров синтезированы изомерные γ -диэтиламинопроизводным γ -метилпропиламино- α,β -диметилпропиловые эфиры *n*-алкоксибензойных кислот:



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

Для сравнения с этой группой получены также γ -дипропиламиноаналоги:



Аминоспирты получены конденсацией по Манниху метилпропил- и дипропиламинов с метилэтилкетонем и формальдегидом с последующим восстановлением аминокетонов амальгамой натрия в разбавленной уксусной кислоте. Выходы γ -метилпропиламино- α, β -диметилпропанола, а также соответствующего кетона ввиду растворимости в воде низки.

Дипропиламиноаналоги получены с выходами порядка 75% теоретического количества. В снятых Хажакяном и Григоряном ИК спектрах 3-метил-4-дипропиламинобутанона-2 и 3-метил-4-метилпропиламинобутанона-2 имеются полосы поглощения при 1718 и 1725 см^{-1} , характерные для карбонильной группы. В спектрах соответствующих им аминоспиртов имеются полосы поглощения при 3280 и 3300 см^{-1} , свидетельствующие о наличии гидроксильной группы.

Использованный в реакции конденсации дипропиламин получен через цианамид кальция с последующим гидролизом дипропилцианамида серной кислотой [2]. Метилпропиламин получен действием бромистого пропила на метиламин в бензоле.

Аминоэфир синтезируются взаимодействием хлорангидридов *n*-алкоксибензойных кислот с соответствующими аминоспиртами в абсолютном бензоле. Исследованы хлоргидраты, йодмети-

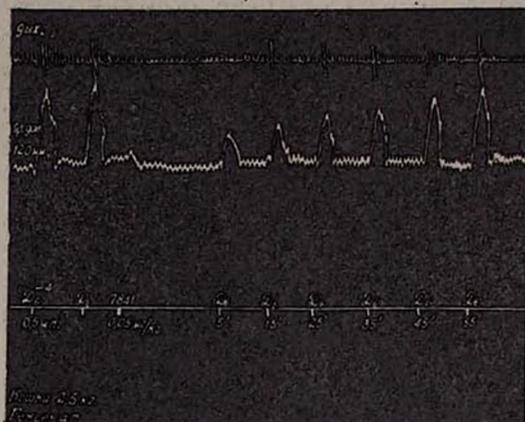


Рис. 1. Влияние препарата № 7841 на прессорный эффект субехолина. Кошка (2,5 кг) под гексеналовым наркозом. Запись сверху вниз: дыхание, кровяное давление, отметка времени (2'') и отметка (в/в) введения вещества. D₈-введение субехолина.

латы и йодэтилаты аминоэфиров.

Фармакологическое исследование соединений проведено на изолированных органах и наркотизированных уретаном кошках. Опыты, проведенные на прямой мышце живота лягушки (никотиночувствительные холинорецепторы) и на изолированной кишке кошки (мускариночувствительные холинорецепторы), показали, что вещества обеих групп влияют преимущественно на никотиночувствительные холинореактивные структуры.

На наркотизированных уретаном кошках изучено влияние соединений на прессорный эффект субехолина*. Почти все вещества в до-

зах 0,025—5 мг/кг уменьшают этот эффект на 50% (рис. 1), что свидетельствует об избирательном никотинолитическом действии. Изучение веществ на депрессорный эффект, вызванный раздражением блуждающего нерва и внутривенным введением ацетилхолина, установило, что большинство из них в тех или иных дозах снимает депрессорный эффект блуждающего нерва и совершенно не влияет на эффекты ацетилхолина. Сравнительно активные представители снимают эффект блуждающего нерва в дозах 0,5 мг/кг (рис. 2).

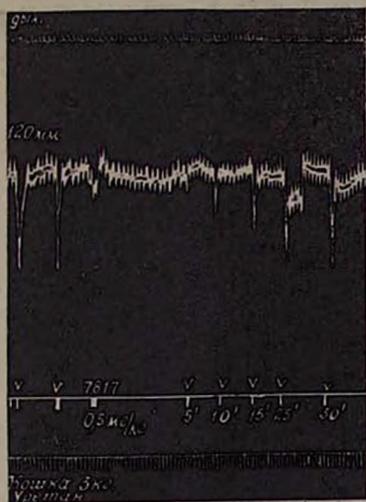


Рис. 2. Влияние препарата № 7817 на депрессорный эффект блуждающего нерва. Кошка (3 кг) под уретановым наркозом. Запись сверху вниз: дыхание, кровяное давление, отметка времени (2''), отметка (в/в) введения веществ. V — раздражение периферического конца блуждающего нерва.

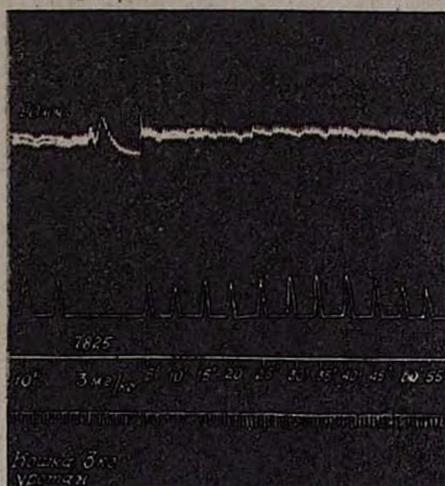


Рис. 3. Влияние препарат № 7825 на коронарное кровообращение. Кошка (3 кг) под уретановым наркозом. Запись сверху вниз: кровяное давление, отток крови из коронарного синуса, высота столбиков соответствует объемной скорости кровотока за 10'', отметка (в/в) введения веществ и времени.

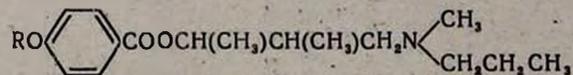
На обездвиженных дитилином кошках испытано влияние веществ на спазм бронхов, вызванный прозеринном. В дозах до 5 мг/кг веса они не оказывают заметного бронхоспазмолитического действия.

Таким образом, отчетливое влияние изученных соединений на прессорный эффект субехолина, отсутствие депрессорного эффекта при введении ацетилхолина и отсутствие бронхоспазмолитического эффекта при прозеринном бронхоспазме свидетельствуют о том, что вещества лишены мускаринолитических свойств и избирательно блокируют никотиночувствительные холинореактивные рецепторы.

Изучение зависимости никотинолитической активности соединений от их строения показывает, что изменение строения алкокси-радикала

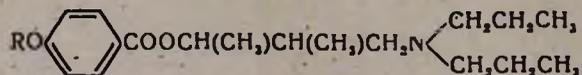
* Субехолин избирательно возбуждает только никотиночувствительные рецепторы.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	M_{RD}		А н а л и з в %					
					вычислено	найдено	С		Н		N	
							вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH ₃	58,5	180—182/2	1,0167	1,5090	84,34	86,14	69,59	69,87	9,27	9,27	4,77	4,95
CH ₂ CH ₃	52,4	193—195/2	1,0208	1,5130	88,96	90,50	70,32	70,34	9,50	9,55	4,55	4,80
CH ₂ CH ₂ CH ₃	64,6	196—198/2	1,0025	1,5050	93,57	95,08	70,96	71,21	9,72	9,88	4,36	4,22
(CH ₂) ₃ CH	52,7	192—194/2	1,9938	1,5030	93,57	95,60	70,96	70,64	9,72	10,00	4,36	4,49
CH ₂ (CH ₂) ₃	64,4	200—202/2	1,9927	1,5025	98,19	99,80	71,60	71,74	9,91	9,74	4,17	3,98
(CH ₂) ₂ CHCH ₂	53,3	198—200/2	1,0028	1,5060	98,19	99,37	71,60	71,86	9,91	9,72	4,17	4,31
CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂	57,2	210—212/2	1,9790	1,4920	102,81	103,56	72,16	72,11	10,09	10,37	4,01	4,17
(CH ₂) ₂ CHCH ₂ CH ₂	61,0	208—210/2	0,9852	1,4860	102,81	101,88	72,16	72,09	10,09	10,29	4,01	4,10

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з в %					
					вычислено	найдено	С		Н		N	
							вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH ₃	84,3	185—187/2	0,9942	1,4985	93,34	95,18	70,98	71,11	9,72	9,68	4,36	4,67
C ₂ H ₅	77,3	189—191/2	0,9817	1,4945	98,19	99,61	71,60	71,82	9,91	10,20	4,18	4,05
CH ₃ (CH ₂) ₂	72,6	193—195/2	0,9759	1,4940	102,81	104,05	72,16	72,35	10,09	10,34	4,01	4,17
(CH ₂) ₂ CH	72,4	187—189/2	0,9735	1,4940	102,81	104,51	72,16	72,30	10,09	10,35	4,01	4,20
CH ₃ (CH ₂) ₃	72,2	200—202/2	0,9895	1,5010	107,43	108,22	72,68	72,47	10,25	10,19	3,85	3,86
(CH ₂) ₂ CHCH ₂	70,2	197—199/2	0,9690	1,4905	107,43	108,55	72,68	73,05	10,25	10,35	3,85	4,13
CH ₃ (CH ₂) ₄	80	212—213/2	0,9648	1,4930	112,05	113,72	73,16	72,98	10,41	10,49	3,71	3,45
(CH ₂) ₃ CH(CH ₂) ₂	76,6	204—205/2	0,9645	1,4895	112,05	113,08	73,16	73,52	10,41	10,45	3,71	3,82

с удлинением и разветвлением углеродной цепи повышает активность. Так, повышение начинается у соединения с бутильным радикалом и его изобутильного аналога и достигает максимума у веществ с амилловым и изоамилловым остатками. Такая закономерность более отчетлива в ряду γ -метилпропиламино- α, β -диметилпропиловых эфиров.

Изучение влияния соединений в дозах 0,5—3 мг/кг на коронарное кровообращение показало, что большинство из них не увеличивает, а некоторые даже уменьшают количество крови, оттекающей из коронарного синуса. Коронаросуживающие свойства этих веществ более заметны в соединениях с амилокси- и, в частности, с изоамилокси-радикалами.

Среди изученных соединений наиболее выраженным коронарорасширяющим действием обладают α, β -диметил- γ -метилпропиламинопропиловый эфир *n*-бутоксibenзойной кислоты и α, β -диметил- γ -дипропиламинопропиловый эфир *n*-пропоксибензойной кислоты. Последний в дозе 1,5 мг/кг увеличивает объем крови на 15—20% с продолжительностью 20—30 минут (рис. 3).

Экспериментальная часть

4-(N-Метилпропил)-амино-3-метилбутанон-2. В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, кипятят смесь 0,6 моля хлоргидрата метилпропиламина, 0,75 моля параформальдегида и 2 моля метилэтилкетона в течение 12 часов. По охлаждении обрабатывают 40%-ным раствором едкого натра, извлекают эфиром, высушивают над прокаленным сульфатом натрия и перегоняют в вакууме при 100—106°/60 мм. Выход 45% теории, d_4^{20} 0,9030; n_D^{20} 1,4495. M_{RD} найдено 46,75, вычислено 47,77.

Найдено %: С 68,79; Н 12,05; N 8,89

$C_9H_{19}NO$. Вычислено %: С 68,73; Н 12,17; N 8,97.

4-(N-Метилпропил)-амино-3-метилбутанол-2. В стеклянный цилиндр с притертой пробкой помещают 0,2 моля аминокетона, 200 мл 50%-ной уксусной кислоты и небольшими кусочками вносят 1 кг 2% амальгамы натрия. Каждую новую порцию вносят после того, как прореагирует предыдущая. По окончании отделяют выделившуюся ртуть и обрабатывают водный раствор насыщенным раствором едкого кали до расслоения. Извлекают эфиром, сушат над безводным сульфатом натрия и перегоняют в вакууме. Выход 35%; т. кип. 115—120°/30 мм, d_4^{20} 0,8812; n_D^{20} 1,4390. M_{RD} найдено 47,52, вычислено 49,22.

Найдено %: С 68,04; Н 13,23; N 9,01; ОН 11,75.

$C_9H_{21}NO$. Вычислено %: С 67,87; Н 13,29; N 8,79; ОН 10,61.

4-(N-Дипропил)-амино-3-метилбутанон-2 получен по аналогии с 4-(N-метилпропил)-аминопроизводным. Выход 73%, т. кип. 108—114°/60 мм, d_4^{20} 0,8534; n_D^{20} 1,4330. M_{RD} найдено 56,44, вычислено 56,94.

Найдено %: С 71,15; Н 12,30; N 7,84
 $C_{11}H_{23}NO$. Вычислено %: С 71,29; Н 12,51; N 7,55.

4-(N-Дипропил)-амино-3-метилбутанол-2 получен по описанию, данному для 4-(N-метилпропил)-амино-3-метилбутанола-2. Выход 75,5%, т. кип. 125—130°/30 мм, d_4^{20} 0,8570; n_D^{20} 1,4380. M_{RD} найдено 57,37, вычислено 58,46.

Найдено %: С 70,65; Н 13,53; N 7,76; OH 10,19
 $C_{11}H_{23}NO$. Вычислено %: С 70,53; Н 13,45; N 7,47; OH 9,07.

Аминоэфиры. К бензольному раствору 0,05 моля хлорангидрида п-алкоксибензойной кислоты приливают бензольный раствор 0,06 моля аминоспирта. Нагревают на водяной бане в течение 4 часов. По охлаждении обрабатывают разбавленной соляной кислотой до кислой реакции на конго, отделяют водный слой, обрабатывают последний карбонатом натрия и экстрагируют эфиром. Высушивают над серно-кислым натрием и перегоняют.

В ы в о д ы

1. Получено 16 α,β -диметил- γ -метилпропил- и γ -дипропиламинопропиловых эфиров п-алкоксибензойных кислот.

2. Исследованиями фармакологических свойств растворимых солей (хлоргидраты, йодалкилаты) аминоэфиров показано, что они лишены мускаринолитических свойств и обладают преимущественно Н-холинолитическим действием.

Институт тонкой органической химии
 АН АрмССР

Поступило 3 IV 1963

Ա. Լ. Մեջոյան, Վ. Գ. Սֆրիկյան, Ս. Ն. Հովհաննիսյան,
 Գ. Ս. Խորենյան, Ռ. Ս. Ալեքսանյան և Ն. Օ. Սեփանյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ պ-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶՈՅԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXII: պ-Ալկօքսիբենզոյական բրուների α,β -դիմեթիլ- γ -մեթիլպրոպիլ- և γ -դիպրոպիլամիմապրոպիլ էսթերները

Ա մ փ ո փ ու մ

Սույն աշխատանքը նվիրված է պ-ալկօքսիբենզոյական թթուների ածանցյալների բնագավառում գանգլիաները բլոկադայի ենթարկող նյութերի որոնումներին:

Սույն աշխատիկ միացութունների սինթեզի ուղղութիւնում և նախկինում կատարված հետազոտութունները նպատակ ունեն պարզել զանազան հոմոլոգիական շարքերով սինթեզված պ-ալկօքսիբենզոյական թթուների ամինաէսթերների կառուցվածքի և բիոլոգիական հատկութունների միջև գոյութուն ունեցող կապը:

Ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ կախված նյութի կառուցվածքից, լուրաքանչլուր խումբ միացությունների մոտ փոխվում է ոչ միայն խոլինախտիկ ազդեցության ուժը, այլև ազդեցության ուղղությունը նիկոտինաման, կամ մուսկարինաման ռեցեպտորների վրա: Պարզվեց, որ ալլոքսի ռադիկալի առավել բարենհաջող կառուցվածքը ներկայացնում են նորմալ բուսոքսի և առաջնային իզոբուսոքսի կառուցվածքները, իսկ իզոմեր ակլինային մնացորդներից ամենից ակտիվները α, β -դիմեթիլ- γ -դիպիկրամինապրոպանոլային էսթերներն են: Ակլինային մնացորդում α -տեղից մեկ մեթիլ խմբի տեղափոխումը β -տեղը և հակառակը իջեցնում է ակտիվությունը: Ազոտի մոտ կանգնած ռադիկալների կառուցվածքը նույնպես ազդում է խոլինախտիկ ակտիվության վրա: Բոլոր դեպքերում γ -դիմեթիլամինաածանցյալներն ավելի ակտիվ են γ -դիմեթիլամինաածանցյալներին: Նպատակ ունենալով ավելի խորն ուսումնասիրել ազոտի մոտ եղած ակլիլ ռադիկալների կառուցվածքի ազդեցությունը նրանց գանգլիախտիկ ակտիվության վրա, մենք սինթեզեցինք γ -դիմեթիլամինաածանցյալներին իզոմերներ հանդիսացող պ-ալլոքսիբենզոլային թթուների γ -մեթիլպրոպիլ ամինաէսթերները: Համեմատության համար ստացանք նաև սրանց γ -դիպրոպիլամինաածանցյալները:

Ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ հիշյալ միացություններն օժտված են ն-խոլինախտիկ ազդեցությամբ և բոլորովին զուրկ են մուսկարինախտիկ ազդեցությունից: Ազոտի մոտ եղած դիմեթիլ և դիէթիլ ռադիկալները մեթիլպրոպիլ և դիպրոպիլ ռադիկալներով փոխարինումն առանձնապես չի անդրադառնում նրանց խոլինախտիկ ակտիվության վրա:

Ուսումնասիրված միացություններից մի քանիսը լայնացնում են սրտի պսակաձև անոթները: Նրանցից համեմատաբար ակտիվներն են բուսոքսիբենզոլային թթվի α, β -դիմեթիլ- γ -մեթիլպրոպիլ ամինապրոպիլային և պ-պրոպոքսիբենզոլային թթվի α, β -դիմեթիլ- γ -դիպրոպիլամինապրոպիլային էսթերները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Լ. Մնձոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ա. Դոխիկյան, Ա. Ն. Օգանեսյան, Մ. Թ. Գրիգորյան, Վ. Ե. Բաձալյան, Յ. Ա. Մարկարյան, Դ. Ա. Խորենյան, ԴԱՆ ԱրմՍՍՐ 18, 7, 39, 75 (1954); 18, 85 (1954); 21, 27, 121 (1955); 24, 105 (1957); 27, 161 (1958); 30, 287 (1960); 31, 161 (1960); 33, 21 (1961); Իզվ. ԱՆ ԱրմՍՍՐ, ԽՈ 16, 163 (1963).
2. Синтезы орг. препаратов 1. ИЛ, Москва, 1949, 179, 180.

А. А. Ароян

Хлорметилирование метиловых эфиров о-алкоксибензойных кислот и применение полученных продуктов в некоторых синтезах

Исследования по хлорметилированию эфиров *п*-алкоксибензойных кислот показали, что эти соединения хлорметируются значительно легче бензойной кислоты, но труднее соответствующих алкоксибензолов. Нами разработан метод получения соответствующих хлорметилпроизводных с 80% выходом [1].

В данной работе приводятся результаты, полученные при хлорметилировании метиловых эфиров *о*-алкоксибензойных кислот.

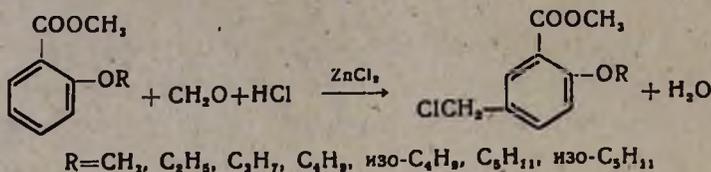
По этому вопросу в одном патенте [2] упоминается о получении 2-окси-5-хлорметилбензойной кислоты и ее метилового и этилового эфиров взаимодействием салициловой кислоты и ее эфиров с хлорметанолом, но подробности проведения синтеза не приводятся.

Бауер и Бюглер синтезировали метиловый эфир 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты хлорметилированием метилового эфира салициловой кислоты дихлорметиловым эфиром с последующим *О*-метилированием полученного метилового эфира 2-окси-5-хлорметилбензойной кислоты диазометаном [3]. Авторы описывают полученный продукт как жидкость, кипящую при 165–170°/22 мм, не приводя других физико-химических характеристик его и подробностей реакции.

Сопоставляя наши данные по хлорметилированию эфиров *п*-алкоксибензойных кислот с данными проведения этой реакции с алкиловыми эфирами *о*- и *п*-крезолов [4; 5], можно было полагать, что для хлорметилирования эфиров *о*-алкоксибензойных кислот необходимы более мягкие условия, чем для их *п*-алкоксиизомеров.

Действительно, опыты показали, что метиловый эфир *о*-метоксибензойной кислоты можно хлорметилировать уже в условиях, описанных для пропилового и изопропилового эфиров фенола [6]. Так, если смесь 0,1 моля метилового эфира *о*-метоксибензойной кислоты, 16,2 г формалина, 50 мл соляной кислоты и 30 мл бензола при 0–2° насыщать хлористым водородом и перемешивать при комнатной температуре в течение 3–4 часов, то с 50–55% выходом получается метиловый эфир 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты. Как было установлено ранее, в этих условиях из метилового эфира *п*-метоксибензойной кислоты образуются только следы соответствующего хлорметилпроизводного.

Однако при хлорметилировании метиловых эфиров *o*-метокси- и других *o*-алкоксибензойных кислот лучшие результаты получаются при проведении реакции действием параформальдегида и хлористого водорода в присутствии безводного хлористого цинка в среде абсолютного хлороформа:



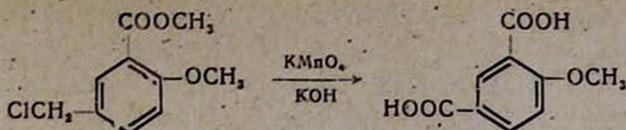
Выход соответствующих хлорметилпроизводных в этом ряду ниже, чем в ряду эфиров *p*-алкоксибензойных кислот. В результате реакции образуется большое количество остатка, который не перегоняется до 240—260°/2 мм и, следовательно, не представляет собой продукта бисхлорметилирования.

Это, по-видимому, объясняется тем, что эти соединения со свободным *p*-положением не только легко замещаются хлорметильной группой, но и легко конденсируются с полученными хлорметилпроизводными с образованием бис-(карбметоксиалкилоксифенил)-метанов и полимерных соединений аналогичной структуры.

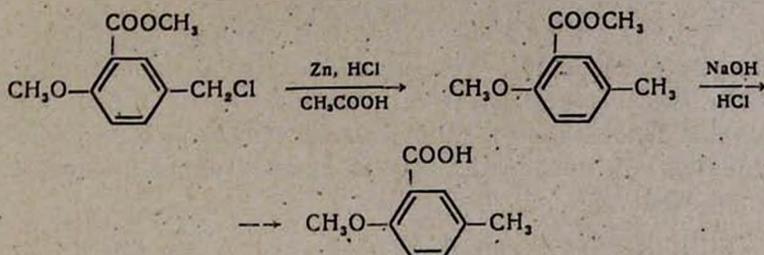
При этом важное значение имеет также количество применяемого хлористого цинка. Для получения лучших результатов в этом ряду необходимо использовать значительно меньше хлористого цинка, чем в ряду *p*-алкоксиизомеров. Так, если при хлорметилировании метилового эфира *o*-метоксибензойной кислоты использовать двойное количество хлористого цинка, на что указывается в экспериментальной части, (т. е. столько, сколько при хлорметилировании *p*-алкоксиизомеров), то выход хлорметилпроизводного снижается на 15—20% и количество остатка соответственно увеличивается. По-видимому, и в этом ряду хлористый цинк способствует образованию продуктов типа замещенных дифенилметанов.

Интересно отметить, что если при хлорметилировании эфиров *p*-алкоксибензойных кислот параформальдегидом и хлористым водородом в присутствии хлористого цинка увеличение алкоксильного радикала не отражается заметным образом на выходе продукта реакции, то в ряду *o*-алкоксибензойных кислот при проведении реакции формалином и соляной кислотой без катализатора такое увеличение значительно затрудняет протекание реакции. Так, если проводить реакцию с метиловым эфиром *o*-амилоксибензойной кислоты в условиях, описанных выше для *o*-метоксигомолога, то исходный продукт почти количественно выделяется из реакционной среды в неизменном виде.

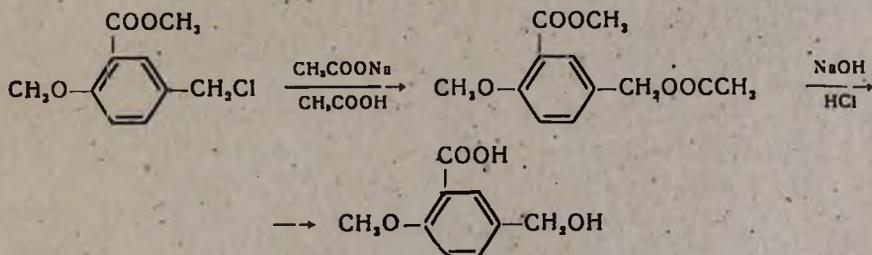
Положение хлорметильной группы в синтезированных соединениях установлено на примере хлорметилпроизводного метилового эфира 2-метоксибензойной кислоты. При окислении последнего перманганатом калия получается 4-метоксиизофталевая кислота:



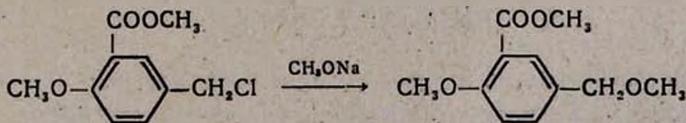
а восстановлением цинковой пылью и хлористым водородом и дальнейшим омылением—описанная в литературе 2-метокси-5-метилбензойная кислота:



Эфиры 2-алкокси-5-хлорметилбензойных кислот применены в некоторых синтезах. Взаимодействием этилового эфира 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты с ацетатом натрия в среде ледяной уксусной кислоты синтезирован метиловый эфир 2-метокси-5-ацетоксиметилбензойной кислоты, омыление которого приводит к 2-метокси-5-оксиметилбензойной кислоте:

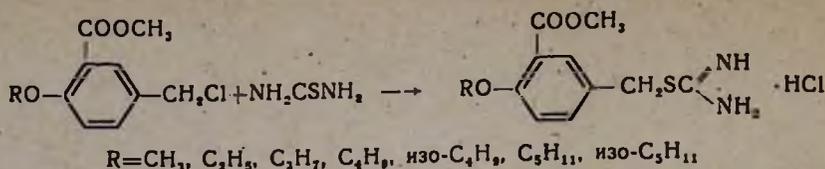


Взаимодействием с метилатом натрия получен метиловый эфир 2-метокси-5-метоксиметилбензойной кислоты:



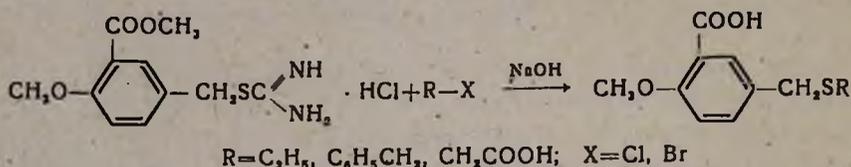
При омылении последнего получен маслообразный продукт, который не удалось выделить в кристаллическом виде: при попытке перегонки в вакууме происходит разложение.

Хлорметилпроизводные эфиров *o*-алкоксибензойных кислот при нагревании с эквимолекулярным количеством тиомочевины образуют хлористоводородные соли *S*-(3-карбметокси-4-алкокси)-бензилизотиомочевины:

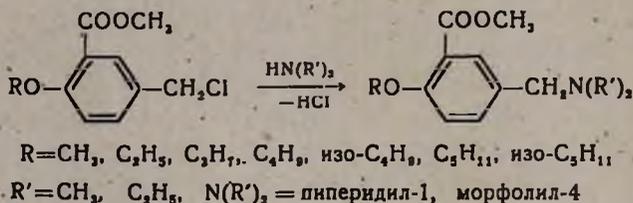


Последние представляют собой белые хорошо кристаллизующиеся вещества с четкой температурой плавления и поэтому могут служить для идентификации хлорметилпроизводных.

Они могут быть применены также в синтезе различных серусодержащих соединений [7]. Так, взаимодействием хлористоводородной S-(3-карбметокси-4-метоксибензил)-изотиомочевины с бромистым этилом, хлористым бензолом и хлоруксусной кислотой в щелочной среде синтезированы S-замещенные производные 2-метокси-5-тиометилбензойной кислоты:



Конденсацией эфиров 2-алкокси-5-хлорметилбензойных кислот с некоторыми вторичными аминами синтезированы соответствующие аминопроизводные:



Для испытания биологических свойств получены хлоргидраты, йодметилаты и йодэтилаты этих соединений.

Экспериментальная часть

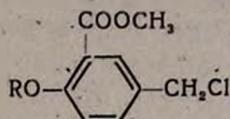
Метилловые эфиры 2-алкоксибензойных кислот синтезированы взаимодействием калиевого производного метилового эфира салициловой кислоты и алкилйодидов или бромидов в среде абсолютного этанола.

Метилловые эфиры 2-алкокси-5-хлорметилбензойных кислот. Смесь 0,2 моля метилового эфира 2-алкоксибензойной кислоты, 7,5 г (0,25 моля) параформальдегида, 5 г безводного хлористого цинка и 100 мл хлороформа при энергичном перемешивании насыщают сухим хлористым водородом. Реакция экзотермическая, поэтому содержимое колбы иногда охлаждают водой так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25—28°. После насыщения, на что требуется

около 30—40 минут, реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2,5—3 часов. Затем содержимое колбы 3—4 раза промывают ледяной водой, высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Метилловые эфиры 2-алокси-5-хлорметилбензойных кислот при стоянии кристаллизуются. Их можно перекристаллизовать из небольшого количества абсолютного метанола, причем для перекристаллизации высших членов ряда необходимо метаноловые растворы этих соединений усиленно охлаждать сухим льдом или охлаждающей смесью.

Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Т. пл. в °C	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ Cl в %	
						най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
CH ₃	68,5	156—157/2	67—68	—	—	—	—	16,76	16,52
C ₂ H ₅	63,2	150—151/1	34—35	1,2175	1,5440	59,30	57,56	15,32	15,50
C ₃ H ₇	60,9	165—167/4	40—42	1,1793	1,5340	63,98	62,18	14,44	14,61
C ₄ H ₉	61,3	172—175/4	36—38	1,1546	1,5300	68,69	66,80	13,71	13,81
изо-C ₄ H ₉	62,5	162—164/2	—	1,1395	1,5279	69,36	66,80	13,78	13,81
C ₅ H ₁₁	62,7	175—177/2	32—33	—	—	—	—	13,17	13,09
изо-C ₅ H ₁₁	62,3	172—174/2	—	1,1238	1,5250	73,74	71,41	13,12	13,09

Метилловый эфир 2-метокси-5-метилбензойной кислоты. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и стеклянной трубкой для ввода хлористого водорода, помещают 10,7 г (0,05 моля) метилового эфира 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты и 50 мл ледяной уксусной кислоты. При энергичном перемешивании в течение 10—15 минут небольшими порциями вносят 9,8 г (0,15 г-ат.) цинковой пыли. Затем пропускают ток сухого хлористого водорода с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась в пределах 55—65°. После насыщения и растворения цинковой пыли, на что требуется 1—1,5 часа, содержимое колбы вливают в 100 мл воды со льдом и тщательно экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты промывают водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 122—124°/4 мм. Выход 6,5 г (72,2%), d₄²⁰ 1,1281; n_D²⁰ 1,5318. MR_D найдено 49,48, вычислено 48,07.

По литературным данным [8], $d_4^{17,2}$ 1,1287; $n_D^{17,2}$ 1,5311.

Найдено %: С 66,82; Н 6,51
 $C_{10}H_{12}O_3$. Вычислено %: С 66,65; Н 6,71.

2-Метокси-5-метилбензойная кислота. Смесь 4,5 г (0,025 моля) метилового эфира 2-метокси-5-метилбензойной кислоты и раствора 2,8 г (9,05 моля) едкого кали в 20 мл воды при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов.

По охлаждении смесь фильтруют и приливают к ней 20%-ную соляную кислоту до кислой реакции на конго. Выделившееся масло экстрагируют эфиром, сушат над прокаленным сернокислым натрием, фильтруют и испаряют эфир в фарфоровой чашке в токе сухого воздуха. Оставшееся масло при стоянии кристаллизуется.

Перекристаллизованная из 15%-ной уксусной кислоты 2-метокси-5-метилбензойная кислота плавится при 66—67°. По литературным данным [8], т. пл. 69°.

Найдено %: С 65,12; Н 6,24
 $C_9H_{10}O_3$. Вычислено %: С 65,05; Н 6,09.

Окисление метилового эфира 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты. Смесь 5,35 г (0,025 моля) метилового эфира 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты, 5,6 г (0,1 моля) едкого кали и 75 мл воды при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 0,5 часа. Затем маленькими порциями в течение 2 часов вносят 10,5 г тонкоизмельченного перманганата калия и продолжают нагревание и перемешивание еще 5—6 часов.

По охлаждении фильтруют, к фильтрату приливают 20%-ную соляную кислоту до кислой реакции на конго и отсасывают выпавшие кристаллы. Полученный продукт после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты плавится при 270—271°. По литературным данным, т. пл. 4-метоксиизофталевой кислоты 270—271° [1].

Метилловый эфир 2-метокси-5-ацетоксиметилбензойной кислоты. Смесь 10,7 г (0,05 моля) метилового эфира 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты, 6,15 г (0,075 моля) безводного уксуснокислого натрия и 50 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании нагревают в течение 10—12 часов так, чтобы содержимое колбы интенсивно кипело. После охлаждения смесь вливают в 150 мл воды и тщательно экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты промывают водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 166—170°/2 мм. Выход 8,6 г (72,3%), d_4^{20} 1,2061; n_D^{20} 1,5270. M_{rD} найдено 60,23, вычислено 57,97.

Найдено %: С 60,38; Н 6,11
 $C_{11}H_{14}O_5$. Вычислено %: С 60,50; Н 5,92.

2-Метокси-5-оксиметилбензойная кислота. Смесь 5,95 г (0,025 моля) метилового эфира 2-метокси-5-ацетоксиметилбензойной кислоты и раствора 4 г (0,1 моля) едкого натра в 30 мл воды при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. По охлаждении фильтруют, приливают 10%-ную соляную кислоту до кислой реакции на конго и выпаривают растворитель на водяной бане до половины первоначального объема. Полученное масло при стоянии кристаллизуется. Продукт, перекристаллизованный из 20%-ной уксусной кислоты, плавится при 129—131°. Выход 2,5 г (55%).

Найдено %: С 59,27; Н 5,61

$C_9H_{10}O_4$. Вычислено %: С 59,34; Н 5,53.

Метилловый эфир 2-метокси-5-метоксиметилбензойной кислоты. В раствор метилата натрия, полученный из 1,15 моля (0,05 г-ат.) металлического натрия и 30 мл абсолютного метанола, при перемешивании вносят 10,7 г (0,05 моля) метилового эфира 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты. Смесь перемешивают, нагревая на водяной бане в течение 3—4 часов, и отгоняют растворитель. К остатку приливают 50 мл воды, полученное масло экстрагируют эфиром, сушат над прокаленным серноокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Продукт реакции перегоняется при 155—156°/2 мм. Выход 8,0 г (76,2%), d_4^{20} 1,1573; n_D^{20} 1,5300. M_{RD} найдено 56,11, вычислено 54,34.

Найдено %: С 63,02; Н 6,81

$C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено %: С 62,84; Н 6,71.

Хлористоводородные соли S-(3-карбметокси-4-алкоксибензил)-изотиомочевины. Смесь 0,1 моля метилового эфира 2-алкокси-5-хлорметилбензойной кислоты, 0,1 моля измельченной тиомочевины и 50 мл абсолютного этанола нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. Затем отгоняют 25—30 мл этанола и по охлаждении к остатку приливают 100—150 мл абсолютного эфира. Полученные кристаллы отсасывают и промывают небольшим количеством абсолютного эфира. Хлористоводородные соли иногда получаются в виде масел, которые при охлаждении кристаллизуются. Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы полученных солей приведены в таблице 2.

2-Метокси-5-этилтиометилбензойная кислота. Смесь 5,8 г (0,02 моля) хлористоводородной соли S-(3-карбметокси-4-метоксибензил)-изотиомочевины и 15 мл этанола при перемешивании нагревают до растворения, удаляют водяную баню, приливают 3,27 г (0,03 моля) бромистого этила, а затем из капельной воронки в течение 30 минут приливают 4 г (0,1 моля) едкого натра, растворенного в смеси 25 мл воды и 25 мл этанола. Нагревание на водяной бане и перемешивание продолжают в течение 4 часов, после чего отгоняют этиловый спирт, остаток по охлаждении фильтруют и вливают в стакан, содержащий

Таблица 2

R	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ Cl в %	
			найдено	вычислено
CH ₃	95,2	159—161	12,05	12,19
C ₂ H ₅	93,1	135—137	11,41	11,63
C ₃ H ₇	93,5	123—125	10,97	11,12
C ₄ H ₉	92,7	119—121	10,40	10,65
изо-C ₄ H ₉	93,1	139—141	10,82	10,65
C ₅ H ₁₁	91,7	120—121	10,06	10,22
изо-C ₅ H ₁₁	90,5	124—125	10,22	10,22

15 мл концентрированной соляной кислоты и 50 г льда. Полученные кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 3,8 г (84,0%), т. пл. 86—87°.

Найдено %: S 13,94

C₁₁H₁₄O₃S. Вычислено %: S 14,17.

2-Метокси-5-бензилтиометилбензойная кислота получена аналогичным образом прибавлением к раствору 5,8 г (0,02 моля) хлористоводородной S-(3-карбметокси-4-метоксибензил)-изотиомочевины в 15 мл этанола 3,8 г (0,03 моля) хлористого бензила, а затем 4 г (0,1 моля) едкого натра, растворенного в 50 мл 50%-ного этанола. После отгонки этанола еще горячий раствор фильтруют и подкисляют соляной кислотой. Полученное масло при длительном стоянии кристаллизуется. Перекристаллизованная из небольшого количества этанола 2-метокси-5-бензилтиометилбензойная кислота плавится при 98—99°. Выход 4,8 г (83,3%).

Найдено %: S 11,15

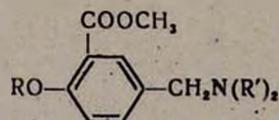
C₁₆H₁₈O₃S. Вычислено %: S 11,10.

2-Метокси-5-карбоксиметилтиометилбензойная кислота получена аналогичным образом из 5,8 г (0,02 моля) хлористоводородной S-(3-карбметокси-4-метоксибензил)-изотиомочевины, 2,9 г (0,03 моля) хлоруксусной кислоты и 6 г (0,15 моля) едкого натра. Перекристаллизованный из этанола продукт плавится при 160—161°. Выход 4,4 г (85,9%).

Найдено %: S 12,25

C₁₁H₁₂O₅S. Вычислено %: S 12,50.

Конденсация метиловых эфиров 2-алкокси-5-хлорметилбензойных кислот с вторичными аминами. Смесь 0,05 моля метило-



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ N в %		Т. пл. солей в °С		
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	хлор-гидраты	подметилаты	подэтилаты
CH ₃	CH ₃	75,2	145—146/3	1,0948	1,5295	62,96	61,25	6,48	6,27	174—175	214—215	177—178
CH ₃	C ₂ H ₅	81,3	155—156/3	1,0604	1,5212	72,18	70,49	5,79	5,57	153—155	167—169	—
C ₂ H ₅	CH ₃	71,4	148—150/3	1,0637	1,5192	67,74	65,87	6,08	5,93	103—105	176—177	103—105
C ₃ H ₇	CH ₃	74,6	158—160/4	1,0445	1,5150	72,56	70,49	5,88	5,60	126—127	184—185	141—142
C ₄ H ₉	CH ₃	77,5	156—158/2,5	1,0374	1,5120	76,74	75,11	5,50	5,30	129—131	171—172	116—117
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	79,1	156—158/3	1,0358	1,5121	76,89	75,11	5,42	5,30	131—132	173—174	136—138
C ₅ H ₁₁	CH ₃	80,5	172—173/4	1,0202	1,5090	81,77	79,72	5,21	5,04	95—97	157—158	85—86
изо-C ₅ H ₁₁	CH ₃	80,2	163—164/4	1,0176	1,5087	81,94	79,72	5,15	5,04	—	157—159	96—98
		79,5	175—177/2	1,1084	1,5412	74,66	72,90	5,48	5,32	173—174	166—167	—
		73,4	176—178/1	1,1765	1,5430	71,08 ³	69,92	5,49	5,28	155—156	184—186	—

вого эфира 2-алкокси-5-хлорметилбензойной кислоты и 0,11 моля вторичного амина, растворенного в 50 мл абсолютного бензола, оставляют на ночь, а затем нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 6—7 часов. По охлаждении обрабатывают 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции, отделяют бензол, водный слой насыщают углекислым калием, приливают несколько мл 20%-ного раствора едкого натра и экстрагируют эфиром.

Эфирный экстракт высушивают над сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице 3.

В ы в о д ы

1. Исследована реакция хлорметилирования метиловых эфиров 2-алкоксибензойных кислот. Установлено, что они хлорметилируются легче эфиров *n*-алкоксибензойных кислот, но труднее соответствующих феноловых эфиров. Увеличение алкоксильного радикала в этом ряду заметным образом затрудняет проведение реакции.

2. Полученные метиловые эфиры 2-алкокси-5-хлорметилбензойных кислот использованы в некоторых синтезах.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 4 IV 1963

Հ. Ս. Հառոյան

Օ-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶՈՅԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՄԵԹԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՔԼՈՐՄԵԹԻԼՈՒՄԸ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՄԻԱԹՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ ալկոքսիբենզոլաթթուների մեթիլէսթերները ալիլի հեշտ են ենթարկվում քլորմեթիլման, քան բենզոլաթթուն, սակայն ալիլի դժվար, քան համապատասխան ալկոքսիբենզոլները:

Ներկա աշխատանքում բերված են օ-ալկոքսիբենզոլաթթուների քլորմեթիլման ռեակցիայի ուսումնասիրման ընթացքում ուսացված արդյունքները:

Ելնելով ալկոքսիբենզոլաթթուների էսթերների և օ- ու ալկիբենզոլների էսթերների քլորմեթիլման տվյալներից, կարելի էր ենթադրել, որ օ-ալկոքսիբենզոլաթթուների մեթիլէսթերները կարող են քլորմեթիլվել ալիլի մեղմ պայմաններում, քան համապատասխան ալկոքսի իզոմերները: Եվ իրոք, պարզվեց, որ օ-մեթոքսիբենզոլաթթվի մեթիլէսթերը 50—55% ելքերով կարելի է քլորմեթիլել, չօգտագործելով կատալիզատոր, մոտավորապես ալիլիսի պայմաններում, որոնք նկարագրված են ֆենոլի որոշ էսթերների համար:

Ավելի լավ արդյունքներ ստացվում են, երբ քլորմեթիլումը կատարվում է քլորոֆորմի միջավայրում պարաֆորմալդեհիդի և քլորաջրածնի ազդամբ, իրև կատալիզատոր օգտագործելով անջուր ցինկի քլորիդ: Քլորմեթիլ ածանցյալների ելքերը այս դեպքում ավելի ցածր են, քան ալ-ալկօքսիբենզոլաթթուների էսթերների շարքում: Այդ ըստ երևույթին, պետք է բացատրել նրանով, որ ազատ ալ-տեղ ունեցող օ-ալկօքսիբենզոլաթթուները ոչ միայն հեշտութամբ տեղակալվում են քլորմեթիլ խմբերով, այլև հեշտութամբ կոնդենսվում են ստացված քլորմեթիլածանցյալների հետ, առաջացնելով բիս-(կարբոնթթուների)-մեթաններ և նման կառուցվածք ունեցող պոլիմերային միացություններ: Այդ կողմնակի պրոդուկտների առաջացմանն օգնում է ցինկի քլորիդի ներկայությունը:

Հետաքրքրական է նշել, որ այս շարքում ռեակցիան առանց կատալիզատորի, ֆորմալինով և քլորաջրածնով կատարելիս ալկօքսի խմբի մեծացումը զգալիորեն դժվարացնում է քլորմեթիլումը:

Ստացված միացությունների մեջ քլորմեթիլ խմբի տեղը 2-մեթօքսի-5-քլորմեթիլբենզոլաթթվի մեթիլէսթերի օրինակի վրա հաստատված է նրա օքսիդացումով՝ մինչև 4-մեթօքսիդոֆթալաթթու, ինչպես նաև այն վերականգնելով և սապոնացնելով 2-մեթօքսի-5-մեթիլբենզոլաթթվի:

Ստացված 2-ալկօքսի-5-քլորմեթիլբենզոլաթթուների մեթիլէսթերները օգտագործված են մի շարք նյութերի սինթեզներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 157 (1962).
2. Германский пат. 113723 (1900) [С. 1900, II, 795].
3. К. Н. Вауер, К. Вухлер, Arch. Pharm. 262, 128 (1924) [С. А. 18, 3189² (1924)].
4. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 8, 29 (1955).
5. А. А. Ароян, С. Г. Титаян, Г. А. Арзоян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) 53, 45 (1956).
6. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) 38, 21 (1952).
7. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 45 (1958); ДАН АрмССР 18, 101 (1958).
8. А. Guillaumin, Bull. [4], 7, 336 (1910).

А. Л. Миджоян, Н. А. Бабян и Н. Е. Акопян

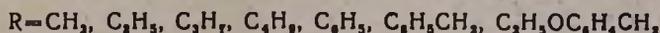
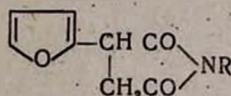
Исследования в области производных фурана

Сообщение XXVIII. N-Замещенные фурил-2-сукцинимиды

В числе применяемых ныне противоэпилептических средств находятся производные барбитуровой кислоты (люминал, мефобарбитал, метарбитал, примидон), гидантоина (дилантин, мезатоин), оксазолидин-2,4-диона (тридион, парадийон), бензиламид-β-хлорпропионовой кислоты (хлоракон), N-алкил-α-замещенные сукцинимиды (милонтин) и некоторые другие.

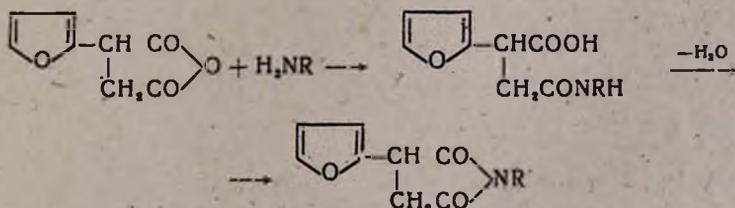
Известно, однако, что все эти средства лишь препятствуют проявлению симптомов заболевания—судорог, тремора, мышечной гипертензии или ослабляют их. Наряду с этим они дают побочные явления и обладают определенной токсичностью.

Исходя из того, что N-метил-α-фенилсукцинимид нашел применение в медицинской практике при малой эпилепсии [1], мы осуществили синтез и испытания противосудорожной активности N-замещенных фурил-2-сукцинимидов:



желая введением фуранового кольца повысить липоидотропность, а тем самым и активность препаратов этого ряда.

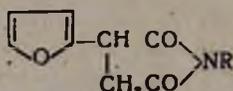
Указанные соединения получались в основном действием на ангидрид фурилянтарной кислоты соответствующих первичных аминов с последующим нагреванием промежуточных сукцинамовых кислот до 200—220°:



N-Алкилфурил-2-сукцинимиды могут быть получены также из фурилянтарной кислоты непосредственно, без перевода ее в ангидрид. На примере N-бутилфурил-2-сукцинимида эта реакция осуществлена с 60% выходом.

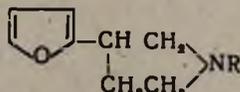
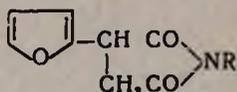
Синтезированная группа N-алкилсукцинимидов сведена в таблицу 1, в которой приведены выходы и основные физико-химические константы полученных соединений.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °C	Т. кип. в °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %					
						найдено	вычислено	C		H		N	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	78,5	91	179/3	—	—	—	—	58,26	57,87	4,56	4,24	8,54	8,48
CH ₃	70,0	56	181/18	—	—	—	—	60,31	60,33	5,21	5,03	7,76	7,82
C ₂ H ₅	61,7	—	161/3	1,5120	1,1950	48,51	47,92	62,20	62,16	5,97	5,73	7,47	7,25
C ₃ H ₇	74,8	—	167/4	1,5100	1,1719	52,88	52,54	63,65	63,77	6,41	6,28	6,99	6,78
C ₄ H ₉	72,3	—	163/4	1,5025	1,1378	57,41	57,16	65,47	65,11	6,90	6,78	6,45	6,33
C ₆ H ₅	85,9	142	220/5	—	—	—	—	69,73	69,70	4,90	4,56	6,11	5,80
C ₆ H ₅ CH ₂	70,1	76	222/3	1,5600	1,2352	66,80	68,01	70,65	70,59	5,45	5,03	5,75	5,49
C ₂ H ₅ OC ₄ H ₉ CH ₂	60,4	—	238/4	1,5450	1,889	79,59	78,89	72,40	72,08	6,30	6,00	5,38	5,23

На примере N-бутилфурил-2-сукцинимиды показана возможность восстановления N-замещенных фурил-2-сукцинимидов алюмогидридом лития в 1-алкил-3-фурилпирролидины:

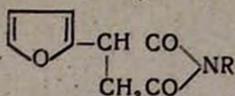


Для исследования противосудорожных свойств синтезированных соединений в качестве модели судорожных состояний выбраны коразоловые судороги, так как, согласно литературным данным, возбуждающее действие коразола на центральную нервную систему лучше других тестов воспроизводит явления, возникающие в нервной системе при малом судорожном припадке [2, 3]. Эффективность препаратов, предупреждающих коразоловые судороги, свидетельствовала о противосудорожной активности испытуемых соединений. Противосудорожная активность проверялась также на никотиновые и ареколиновые судороги (см. табл. 2).

Коразол вводился мышам подкожно в дозе 60 мг/кг; никотин (основание)—внутрибрюшинно в дозе 6 мг/кг, ареколин (бромистоводородный)—подкожно в дозе 0,3 мг на мыш. Препараты вводились пер ос в виде крахмальной взвеси и масляных растворов в дозе 100—200 мг/кг за 30—60 минут до введения коразола, никотина и ареколина.

Судороги оценивались по трехбалльной системе: 3 балла (+++)—сильные судороги, 2 балла (++)—судороги средней силы и 1 балл

Таблица 2



R	Коразол	Ареколин	Никотин
H	+++	+++	+++
CH ₃	++	+++	+++
C ₂ H ₅	++	+++	+++
C ₃ H ₇	+	+++	+++
C ₄ H ₉	+++	+++	+++
C ₆ H ₅	+++	+++	+++
C ₆ H ₅ CH ₂	+++	+++	+++
C ₆ H ₅ OC ₂ H ₄ CH ₂	+++	+++	+++
 хлоракон	+	+++	+

* Приведен в таблице для сравнения.

(+) — слабые судороги. Как видно из таблицы, ни одно из соединений не оказывает влияния на ареколиновые и никотиновые судороги. Против коразоловых судорог активны N-алкилфурил-2-сукцинимиды, у которых значения алкильных радикалов соответствуют метилу, этилу и пропилу, причем максимальный эффект, равный по силе действия хлоракону, падает на пропильный радикал. В таблице 2 действие хлоракона, применяемого при малой эпилепсии (*petit mal*), приведено для сравнительной оценки.

Экспериментальная часть

Фурил-2-янтарный ангидрид. Реакционная смесь, состоящая из 30 г (0,16 моля) фурилянтарной кислоты [4] (т. пл. 146—148°) и 75 г хлористого ацетила, оставлялась в колбе с обратным холодильником до перехода кислоты в раствор. После кипячения в течение 2 часов на водяной бане избыток хлористого ацетила отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме.

Получалось 20,6 г (73,5%) ангидрида, т. кип. 160—162°/4 мм, n_D^{20} 1,5050; d_4^{20} 1,3441. M_{R_D} найдено 36,65, вычислено 36,88.

Найдено %: С 57,85; Н 3,89

C₈H₆O₄. Вычислено %: С 57,82; Н 3,61.

Фурил-2-сукцинимид. В 100 мл колбу Вюрца с высоким отводом, снабженную термометром и приемником с отводом, помещалось 16,6 г

(0,1 моля) ангидрида 2-фурилянтарной кислоты. К нему при охлаждении приливалось в течение 10 минут 30 мл 28%-ного раствора аммиака (уд. вес. 0,89). Первая половина прибавлялась осторожно, при охлаждении, вторая—сразу. Содержимое колбы оставлялось на 2—3 часа или на ночь, затем нагревалось на масляной бане почти до полного прекращения отгонки воды. Остаток сливался в колбу Клайзена, в которой вместо капилляра помещался термометр, погруженный в реакционную смесь. Содержимое нагревалось на масляной бане до 210—220°. Затем продукт реакции подвергался вакуум-перегонке. Получалось 12,0—13,0 г (72,7—78,7%) вещества, кипящего при 165—172°/2 мм. 2-Фурилсукцинимид быстро закристаллизовывается; его перетирают с абсолютным эфиром (30—35 мл) и хрупкий светло-желтый кристаллический порошок отфильтровывают. Т. пл. 90—91°, после перекристаллизации из бензола 93—94°.

Найдено %: С 57,94; Н 4,41; 8,71
 $C_8H_7NO_2$. Вычислено %: С 58,12; Н 4,26; 8,47.

N-Замещенные фурил-2-сукцинимиды. В колбу Вюрца с высоким отводом, снабженную термометром и приемником с отводной трубкой, помещалось 0,1 моля ангидрида 2-фурилянтарной кислоты. К нему при охлаждении добавлялся в течение 5—10 минут 40%-ный раствор алкиламина, взятый с 25—50%-ным избытком. Первая половина раствора амина прибавлялась при охлаждении. Реакционная смесь оставлялась на ночь и затем нагревалась на масляной бане почти до прекращения отгонки воды. Остаток сливался в колбу Клайзена, которая вместо капилляра снабжалась термометром, погруженным в реакционную смесь, и нагревался на масляной бане до 200—210°. По достижении этой температуры продукт реакции перегонялся в вакууме при 2—4 мм остаточного давления. Полученные *N*-замещенные фурил-2-сукцинимиды сведены в таблицу 1.

N-Бутилфурил-2-сукцинимид получен также из янтарной кислоты и бутиламина непосредственно. По методу, описанному выше, в реакцию вводилось 8 г (0,05 моля) фурилянтарной кислоты и 20 г 40%-ного раствора бутиламина. В результате получалось 6,8 г (61,5%) *N*-бутилфурил-2-сукцинимиды с т. кип. 161°/2 мм.

Восстановление N-бутилфурил-2-сукцинимиды алюмогидридом лития. В трехгорлую литровую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, помещалось 5 г алюмогидрида лития (0,1 моля) в 250 мл абсолютного эфира. К смеси прибавлялось 10,5 г (0,047 моля) *N*-бутилфурил-2-сукцинимиды в 50 мл абсолютного эфира.

Реакционная смесь кипятилась на водяной бане 12 часов. По охлаждении к ней прикапывалась вода до полного разложения смеси. После перемешивания в течение одного часа эфирный слой декантировался, а остаток трижды промывался эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивались над обезвоженным сульфатом натрия.

Эфир отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 5,1 г (54,8%) 1-бутил-3-фурилпирролидина. Т. кип. 114°/12 мм, n_D^{20} 1,4880; d_4^{20} 0,9623. MR_D найдено 57,85, вычислено 57,86.

Найдено %: С 74,90; Н 10,01; 7,22
 $C_{12}H_{16}NO$. Вычислено %: С 74,61; Н 9,84; 7,25.

В ы в о д ы

1. Взаимодействием фурилянтарного ангидрида с первичными алкил-, арил-, аралкиламинами получено 8 неописанных N-замещенных фурил-2-сукцинимидов.

2. На примере N-бутилфурил-2-сукцинимида показана возможность восстановления с хорошим выходом N-алкилфурил-2-сукцинимидов алюмогидридом лития в 1-алкил-(3-фурил-2)-пирролидины.

3. Испытание противосудорожной активности синтезированной группы соединений на снятие коразоловых, никотиновых и ареколиновых судорог показало, что они в разной мере снимают только коразоловые судороги. Наиболее активным оказался N-пропилфурил-2-сукцинимид, по активности аналогичный хлоракону.

Институт тонкой органической химии
 АН АрмССР

Поступило 15 III 1963

Ա. Լ. ՄՈՋՈՂԱՆ, Ն. Ա. ՌԱԲԻՅԱՆ և Ն. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՖՈՒՐԻԼՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXVIII: N-Ցեղակալված ֆուրիլ-2-սուկցինիմիդներ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկայումս օգտագործվող հակաէպիլեպտիկ դեղամիջոցները հիմնականում հանդիսանում են բարբիտուրաթթվի (լլումինալ, մեֆորբարբիտալ, մետարբիտալ, պրիմիդոն), հիդանտոնի (դիլանտին, մեզատոն) և օքսազոլիդին-2,4-դիոնի (տրիդիոն, պարադիոն) ածանցյալներ:

Հայտնի է, սակայն, որ բոլոր այս դեղամիջոցները ոչ թե վերացնում են հիվանդության պատճառը, այլ արգելակում կամ թուլացնում են նրա սիմպտոմների, ցնցումների, մկանների հիպերտենզիայի ի հայտ գալը: Մյուս կողմից նրանք ունեն մեծ կամ փոքր չափով արտահայտված կողմնակի ազդեցություններ և տոքսիկություն:

Նյնևով այն հանգամանքից, որ N-մեթիլ-α-ֆենիլսուկցինիմիդը կիրառվում է բժշկական պրակտիկայում փոքր էպիլեպսիայի դեմ, մենք նպատակահարմար համարեցինք սինթեզել մի շարք N-տեղակալված ֆուրիլ-2-սուկցինիմիդներ:

Այդ միացությունների սինթեզն իրականացրել ենք ֆուրիլաթթվի անհիդրիդի և համապատասխան առաջնային ածինների փոխազդեցության միջոցով: Նրանք կարող են ստացվել նաև անմիջականորեն ֆուրիլ-2-աթա-

թիվից և առաջնային ամիներին: Ստացված սուկցինիմիդներին մեկը լիթիումի ալլումինահիդրիդի միջոցով վերականգնված է մինչև համապատասխան պիրրոլիդին:

Սինթեզված միացութունների հակացնցումային ազդեցութունը ստուգված է կորազուլային ցնցումների մոդելի վրա: Ստացված արդյունքները բերված են 2 աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

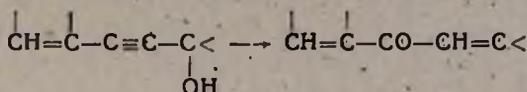
1. D. T. Davidson, C. Lombroso, New Engl. J. Med. 251, 853, 897 (1954) [С. А. 49, 4151g (1955)]; Брит. патент 787,061 (1957) [С. А. 8199d (1958)].
2. L. S. Goodman, J. E. Toman, E. A. Swinyard, Amer. J. Med. 1, 213 (1946).
3. L. S. Goodman, A. Gilman, Pharmacological Basis of Therapeutics, MacMillan Co., New-York, 1941, 128.
4. Синтезы гетероциклических соединений 2. АН АрмССР, Ереван, 1957, 14.

С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян и А. С. Норавян

Химия винилацетилена

Сообщение ХLI. Синтез и некоторые превращения замещенных дивинилкетонов

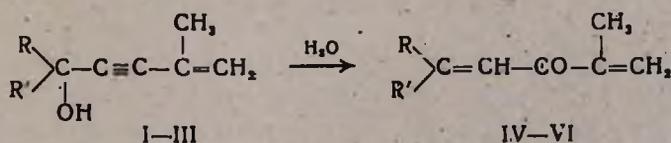
Ранее был описан простой способ получения тетразамещенных дивинилкетонов изомеризацией соответствующих винилацетиленовых спиртов под влиянием сернистой ртути [1—4]:



Эти дивинилкетоны отличаются большой реакционной способностью и легко вступают в разнообразные реакции присоединения, что обусловливается наличием в них карбонильной группы, сопряженной с двумя двойными связями. Как показали работы Назарова, дивинилкетоны легко присоединяют аммиак, амины, водород, сероводород, галоидоводороды, воду, спирты и т. д., что представляет широкие возможности синтеза на базе ацетилена разнообразных гетероциклических соединений, содержащих кислород, азот и серу [5].

В связи с этим интересно было проверить возможность изомеризации полученных ранее изопропенилэтинилкарбинолов [6,7] в соответствующие дивинилкетоны, могущие служить хорошими исходными соединениями для синтеза новых замещенных тетрагидропиран-4-онов и 4-пиперидонов.

Оказалось, что изопропенилэтинилкарбинолы (I—III) при нагревании (50—55°) в сухом метаноле в присутствии сульфата ртути подвергаются изомеризации с образованием ожидаемых дивинилкетонов (IV—VI). Упомянутые дивинилкетоны получают также при гидратации этих карбинолов в водных растворах метанола (80—90%) в присутствии сернистой ртути:



I R=R'=CH₃

III R=R'=C₂H₅

V R=CH₃; R'=C₂H₅

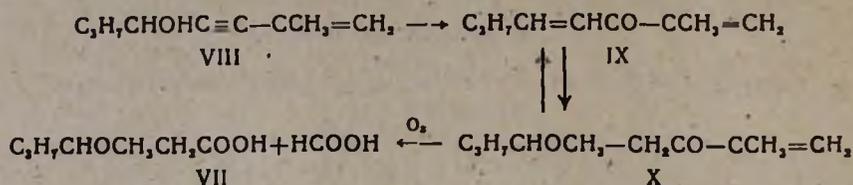
II R=CH₃; R'=C₂H₅

IV R=R'=CH₃

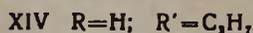
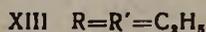
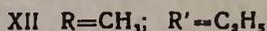
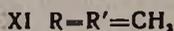
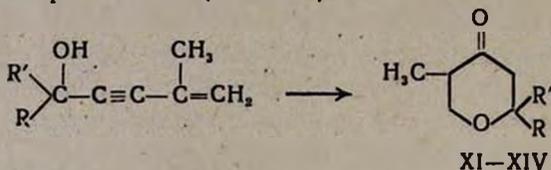
VI R=R'=C₂H₅

Надо отметить, что в случае пропилизопропенилэтинилкарбинола (VIII) как при изомеризации, так и при гидратации вместо ожидаемого дивинилкетона (IX) получается продукт присоединения

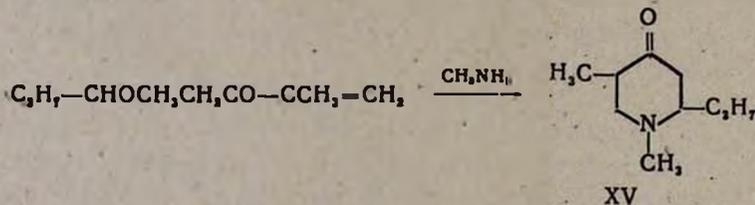
одной молекулы метанола, к последнему, т. е. соответствующий β -метоксикетон (X). Строение последнего доказано озонированием. При этом выделены β -метоксиапроновая (VII) и муравьиная кислоты. Дивинилкетон (IX) получен отщеплением метанола от метоксикетона (X) перегонкой последнего с *n*-толуолсульфокислотой:



Показано, что как вторичные, так и третичные изопропенилэтилкарбинолы при нагревании в растворе 7%-ной серной кислоты в присутствии сернокислой ртути аналогично другим винилацетиленовым спиртам [4] подвергаются циклогидратации с образованием замещенных тетрагидропиран-4-онов (XI—XIV):



При нагревании метоксикетона (X) с водным раствором метиламина образуется 1,5-диметил-2-пропил-4-пиперидон (XV):



Экспериментальная часть

2,5-Диметил-1,4-гексадиен-3-он (IV). а) В трехгорлую круглодонную колбу с обратным холодильником и механической мешалкой помещены 30 г перегнанного метанола, 1 г сернокислой ртути и 10 г 2,5-диметил-1-гексен-3-ин-5-ола (I). Смесь нагревалась на водяной бане при 50—55° в течение 6 часов. При этом прибавлено еще 0,5 г сернокислой ртути. Раствор отфильтрован, основная часть метанола отогнана в небольшом вакууме при температуре бани 40°. Продукт реакции экстрагирован эфиром, эфирный экстракт нейтрализован раствором соды, промыт водой и высушен сульфатом магния. После

удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 8 г (80%) 2,5-диметил-1,4-гексадиен-3-она; т. кип. 52—54° при 10 мм, n_D^{20} 1,4720, что совпадает с литературными данными [8]. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 130—131° (из спирта).

б) 10 г 2,5-диметил-1-гексен-3-ин-5-ола (I) в растворе 40 г 90%-ного метанола, 1 г сернокислой ртути и 0,5 мл серной кислоты гидратировались в течение 6 часов при 50—55°. Смесь далее обрабатывалась, как описано в предыдущем опыте. Получено 7 г (70%) 2,5-диметил-1,4-гексадиен-3-она с т. кип. 52—54° при 10 мм, n_D^{20} 1,4720. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 130—131°. Температура плавления смешанной пробы с предыдущим образцом не дала депрессии.

2,5-Диметил-1,4-гептадиен-3-он (V) получен аналогичным образом из смеси 10 г 2,5-диметил-1-гептан-3-ин-5-ола (II) в 40 г сухого метанола, 1,5 г сернокислой ртути и 0,5 мл серной кислоты. Выход 7 г (70%). Т. кип. 62—64° при 10 мм, n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 0,9033. MR_D найдено 42,96, вычислено 42,83.

Найдено %: С 78,90; Н 9,65

$C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14.

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 74—75° (из спирта).

Найдено %: N 17,86

$C_{15}H_{18}N_4O_4$. Вычислено %: N 17,61.

2-Метил-5-этил-1,4-гептадиен-3-он (VI). Из 15 г 2-метил-5-этил-1-гептен-3-ин-5-ола (III) в 48 г сухого метанола, 1,5 г сернокислой ртути и 0,5 мл серной кислоты вышеописанным способом получено 12,5 г (83,4%) кетона, т. кип. 74—75° при 10 мм, n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,8745. MR_D найдено 48,58, вычислено 47,45.

Найдено %: С 78,43; Н 10,77

$C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: С 78,94; Н 10,53.

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 101—101,5° (из спирта).

Найдено %: N 16,85

$C_{16}H_{20}N_4O_4$. Вычислено %: N 16,86.

2-Метил-5-метоксиоктен-1-он-3 (X). а) К раствору 1 г сернокислой ртути в 10 г сухого метанола при интенсивном перемешивании в течение 40 минут через капельную воронку прибавлено 10 г 2-метил-1-октен-3-ин-5-ола (VIII). Температура реакции поддерживалась в пределах 25—30°. Затем смесь нагревалась при 40° в течение 3 часов; далее обрабатывалась, как описано выше. Получено 8 г (66,61%) кетона. Т. кип. 85—87° при 10 мм, n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 0,9216. MR_D найдено 49,84, вычислено 49,56.

Найдено %: С 71,10; Н 10,62

$C_{10}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 70,58; Н 10,58.

Семикарбазон этого кетона выпадает в виде масла и не кристаллизуется.

б) Смесь 41 г 90%-ного метанола, 1 г сернокислой ртути, 0,5 мл серной кислоты и 10 г 2-метил-1-октен-3-ин-5-ола (VIII) нагревалась при 60—65° в течение 5,5 часов, далее обрабатывалась как обычно. Получено 9 г (75%) метоксикетона (X). Т. кип. 82° при 8 мм, n_D^{20} 1,4560.

Озонирование метоксикетона (X). Через раствор 5 г метоксикетона в 40 мл сухого хлороформа пропускался в течение 22 часов озонированный кислород (концентрация озона 5%). Смесь оставлена на ночь. На следующий день добавлялось 40 мл 5%-ного раствора перекиси водорода, и при перемешивании смесь нагревалась в течение 6 часов при 50°, после чего продукт нейтрализовался раствором соды, трижды экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и разгонялся в вакууме. Получен 1 г непрореагировавшего метоксикетона, т. кип. 84—86° при 10 мм, n_D^{20} 1,4560. Водный раствор солей органических кислот выпарен досуха на водяной бане, подкислен концентрированной соляной кислотой, и кислоты тщательно экстрагированы эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния и после отгонки эфира выделены: а) муравьиная кислота с т. кип. 99—104°, которую определили каломельным способом; б) β -метоксикапроновая кислота (VII) с т. кип. 145—147° при 6 мм, n_D^{20} 1,4500; получена серебряная соль.

Найдено %: Ag 42,95

$C_7H_{13}O_3Ag$. Вычислено %: Ag 42,68.

Отщепление метанола от метоксикетона (X). Смесь 5 г свежеперегнанного метоксикетона (X) и 0,1 г *p*-толуолсульфокислоты нагревалась при 60° и 15 мм в течение 30 минут, затем перегонялась. Получено 3 г (67,72%) 2-метил-1,4-октадиен-3-ола (IX), т. кип. 76—77° при 10 мм, n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 0,8971. M_{RD} найдено 42,47, вычислено 42,84.

Найдено %: C 78,96; H 9,89

$C_9H_{14}O$. Вычислено %: C 78,26; H 10,14.

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 142—143° (из спирта).

Найдено %: N 17,42

$C_{15}H_{18}N_4O_4$. Вычислено %: N 17,61.

2,2,5-Триметилтетрагидропиран-4-он (XI). Смесь 240 г 7%-ной серной кислоты, 6 г сернокислой ртути и 60 г 2,5-диметил-1-гексен-3-ин-5-ола (I) при интенсивном перемешивании нагревалась на водяной бане в течение 16 часов при 80—85°. При этом по порциям прибавлено еще 15 г сернокислой ртути. Продукт реакции экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт нейтрализован раствором соды, промыт водой и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 30 г (68%) 2,2,5-триметилтетрагидропиран-4-ола (XI). Т. кип. 63—66° при 10 мм, n_D^{20} 1,4445.

Семикарбазон плавился при 153—154° (из водного метанола) [8].
Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 149—150° (из спирта).

Найдено %: N 17,62

$C_{14}H_{16}N_4O_5$. Вычислено %: N 17,39.

2,5-Диметил-2-этилтетрагидропиран-4-он (XII). Смесь 170 г 7%-ной серной кислоты, 10 г сернокислой ртути и 50 г 2,5-диметил-1-гептан-3-ин-5-ола (II) нагревалась при 80—85° в течение 30 часов. При этом по порциям прибавлено еще 8 г сернокислой ртути. Получено 28 г (50%) 2,5-диметил-2-этилтетрагидропиран-4-она, т. кип. 70—72° при 10 мм, n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,9556. MR_D найдено 44,04, вычислено 43,21.

Найдено %: C 69,42; H 10,20

$C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: C 69,29; H 10,25.

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 140—141° (из спирта).

Найдено %: N 16,72

$C_{15}H_{20}N_4O_5$. Вычислено %: N 16,66.

5-Метил-2,2-диэтилтетрагидропиран-4-он (XIII). Смесь 170 г 7%-ной серной кислоты, 10 г сернокислой ртути и 50 г 2-метил-5-этил-1-гептен-3-ин-5-ола (III) нагревалась при 80—85° в течение 24 часов. За это время прибавлено еще 8 г сернокислой ртути. Получено 23 г (41%) тетрагидропирана, т. кип. 73—75° при 8 мм, n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 0,9385. MR_D найдено 49,46, вычислено 47,83.

Найдено %: C 71,05; H 10,24

$C_{10}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 70,58; H 10,58.

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 108° (из спирта).

Найдено %: N 15,82

$C_{16}H_{22}N_4O_5$. Вычислено %: N 16,00.

5-Метил-2-пропилтетрагидропиран-4-он (XIV). а) Смесь 35 г 7%-ной серной кислоты, 1,5 г сернокислой ртути и 10 г 2-метил-1-октен-3-ин-5-ола (VIII) нагревалась при 75—76° в течение 14 часов. При этом прибавлен еще 1 г сернокислой ртути. Получено 6,5 г (58%) пирана, т. кип. 80—81° при 10 мм, n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 0,9379. MR_D найдено 45,21, вычислено 43,21.

Найдено %: C 69,50; H 10,30

$C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: C 69,29; H 10,25.

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 148—149° (из спирта).

Найдено %: N 16,94

$C_{15}H_{20}N_4O_5$. Вычислено %: N 16,96.

б) Смесь 40 г 7%-ной серной кислоты, 1,5 г сернокислой ртути и 10 г метоксикетона (X) нагревалась при 75—80° в течение 14 часов. За это время прибавлен еще 1 г сернокислой ртути. Получено 7 г (62,5%) 5-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-она, т. кип. 76—77° при 3 мм, n_D^{20} 1,4568.

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 149° (из спирта).

Смешанная проба не дала депрессии с 2,4-динитрофенилгидразоном пирона (XIV), полученного при циклогидратации карбинола (VIII).

1,5-Диметил-2-пропил-4-пиперидон (XV). Смесь 20 г метоксикетона (X), 80 мл 25%-ного раствора метиламина и 10 мл спирта в закрытой ампуле нагревалась при 80—82° в течение 12 часов. Получено 12 г (60%) 1,5-диметил-2-пропил-4-пиперидона, т. кип. 90—91° при 10 мм, n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,9268. MR_D найдено 50,23, вычислено 50,13.

Найдено %: N 7,38

$C_{10}H_{19}NO$. Вычислено %: N 8,28.

Пикрат, т. пл. 151° (из спирта).

Найдено %: N 13,81

$C_{16}H_{23}N_4O_5$. Вычислено %: N 14,07.

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 78—79° (из спирта).

Найдено %: N 20,43

$C_{16}H_{23}N_5O_4$. Вычислено %: N 20,06.

В ы в о д ы

1. Показано, что изопропенилэтинилкарбинолы как при гидратации в водном растворе метанола, так и при изомеризации в сухом метаноле дают одни и те же дивинилкетоны (IV—VI).

2. При гидратации изопропенилэтинилкарбинолов в растворе разбавленной серной кислоты (7%) в присутствии сернокислой ртути аналогично другим винилэтинилкарбинолам образуются замещенные тетрагидропиран-4-оны (XI—XIV).

3. Нагреванием 2-метил-5-метоксиоктен-1-она-3 с водным раствором метиламина получен 1,5-диметил-2-пропил-4-пиперидон (XV).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 III 1963

Ս. Չ. Վարդանյան, Վ. Կ. Ժամազորժյան և Ս. Ս. Կորովյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XL1: Տեղակալված դիվինիլկետոնների սինթեզը և մի քանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Այս աշխատանքում ցույց է տրված, որ իզոպրոպենիլէթինիլկարբինոլները (I—III) մեթանոլում սնդիկի սուլֆատի ներկայութեամբ տաքացնելիս իզոմերանում են, առաջացնելով դիվինիլկետոններ (IV—VI): Նույն կետոններն ստացվում են նաև (I—III) կարբինոլները մեթանոլի 80—90% ջրալին լուծույթում սնդիկի սուլֆատի և ծծմբական թթվի ներկայութեամբ հիդրատացնելով:

Պրոպիլիզոպրոպենիլէթինիլկարբինոլի դեպքում, ինչպես իզոմերացմամբ, նույնպես և հիդրատացմամբ ստացվում է դիվինիլկետոնի և մեկ մոլեկուլ մեթանոլի միացման պրոդուկտը՝ 2-մեթիլ-5-մեթօքսի-1-օկտեն-3-ոն (X):

Ցույց է տրված, որ երկրորդային և երրորդային իզոպրոպենիլէթինիլկարբինոլները 70%-ոց ծծմբական թթվի ջրալին լուծույթում սնդիկի սուլֆատի ներկայութեամբ տաքացնելիս, վինիլացետիլենային սպիրտների նման, առաջացնում են տետրահիդրոպիրան-4-ոններ (XI—XIV): Մեթօքսիկետոնը (X) մեթիլամինի ջրալին լուծույթում տաքացնելիս ստացվել է 1,5-դիմեթիլ-2-պրոպիլ-4-պիպերիդոն (XV):

Л И Т Е Р А Т У Р А

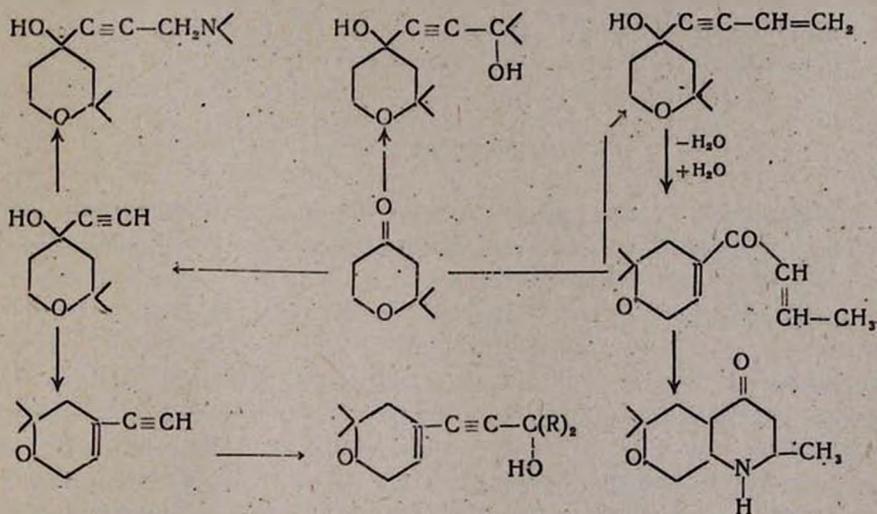
1. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 180 (1959).
2. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 53 (1962).
3. С. А. Вартамян, Ш. Л. Шагбатьян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 577 (1961).
4. С. А. Вартамян, Ш. Л. Шагбатьян, ЖОХ, в печати.
5. И. Н. Назаров, Усп. химии 18, 377 (1949).
6. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 695.
7. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Бадянян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 449 (1962).
8. И. Н. Назаров, С. С. Бахмутская, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 205.

С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян и Л. Г. Григорян

Химия винилацетилена

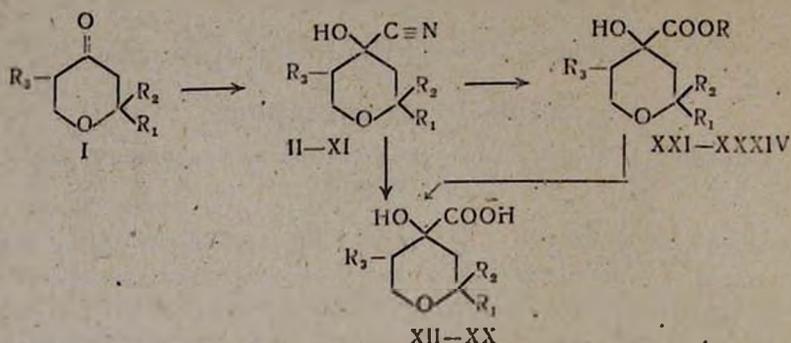
Сообщение XLII. Синтез 4-окситетрагидропиран-4-карбоновых кислот и их эфиров

В нашей лаборатории систематически проводятся исследования, посвященные разнообразным превращениям тетрагидропиран-4-онов. Было показано, что эти пираноны легко конденсируются с ацетиленом [1] и винилацетиленом [2] с образованием соответствующих тетрагидропиранолов. Путем превращений винилацетиленовых тетрагидропиранолов получается новый ряд бициклических соединений с разными гетероатомами в цикле [3—5]. Аминометилированием 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола получены аминокетиленовые тетрагидропиранолы [6]:



Проведенные исследования намечают новые возможности использования ацетилена для синтеза разнообразных и труднодоступных соединений гетероциклического ряда, что, несомненно, будет способствовать дальнейшему развитию работ в области изыскания новых биологически активных веществ. С целью изыскания новых синтетических возможностей в данной области в настоящей работе ставилась задача изучения возможности получения оксикарбоновых кислот тетрагидропиранового ряда. Синтез последних осуществлен конденсацией синильной кислоты с тетрагидропиран-4-онами (I) известным способом [7, 8]; при этом с хорошими выходами получены 4-циантетрагидропиран-4-олы (II—XI).

При нагревании смеси оксинитрилов с дымящей соляной кислотой в течение 4—6 часов при 70—80° гидролизом нитрилов образуются оксикарбоновые кислоты тетрагидропиранового ряда (XII—XX):



Реакция алкоголиза вышеуказанных нитрилов протекает гладко при насыщении спиртового раствора соответствующего нитрила хлористым водородом; при этом получают эфиры ожидаемых кислот (XXI—XXXIV). Нагреванием смеси этилового эфира 2-изопропил-4-окситетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (XXXI) с раствором щелочи получена оксикарбоновая кислота (XV), идентичная кислоте, получающейся при гидролизе соответствующего оксинитрила (V).

Экспериментальная часть

Исходные тетрагидропиран-4-оны (I) получены известным способом: циклогидратацией соответствующих винилэтинилкарбинолов [9].

2,2-Диэтилтетрагидропиран-4-он. Смесь 50 г диэтилвинилэтинилкарбинола, 250 мл 7%-ной серной кислоты и 10 г сернокислой ртути при интенсивном перемешивании нагревалась при 75—80° в течение 12 часов. При этом по порциям прибавлено еще 10 г сернокислой ртути. Продукт реакции экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт нейтрализован раствором соды, промыт водой, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 21,5 г (38,4%) 2,2-диэтилтетрагидропиран-4-она, т. кип. 74° при 3 мм, n_D^{20} 1,4578; d_4^{20} 0,9807. M_{RD} найдено 43,12, вычислено 43,21.

Найдено %: С 69,58; Н 10,12

$C_8H_{16}O_2$. Вычислено %: С 69,23; Н 10,25.

Семикарбазон, т. пл. 155° (из спирта).

Найдено %: N 17,36

$C_{12}H_{20}O_2N_2$. Вычислено %: N 16,86.

2-Метил-2-бутилтетрагидропиран-4-он. Из 50 г метилбутилвинилэтинилкарбинола с 250 мл 7%-ной серной кислоты и 35 г серно-

кислой ртути вышеописанным методом получено 17,1 г (30%) 2-метил-2-бутилтетрагидропиран-4-она, т. кип. 79° при 2 мм, n_D^{20} 1,4568; d_4^{20} 0,9649. MR_D найдено 47,17, вычислено 47,73.

Найдено %: С 70,67; Н 10,60

$C_{10}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 70,59; Н 10,58.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 112—113° (из спирта).

Найдено %: N 16,35

$C_{10}H_{22}O_5N_4$. Вычислено %: N 15,71.

2-Изобутилтетрагидропиран-4-он. Смесь 100 г изобутилвинилэтинилкарбинола, 300 мл 7%-ной серной кислоты, 20 г сернокислой ртути нагревалась в течение 24 часов при 80—85°. За это время прибавлено еще 20 г сернокислой ртути. Смесь обработана вышеописанным методом. Получено 57 г (50,4%) 2-изобутилтетрагидропиран-4-она, т. кип. 84° при 10 мм, n_D^{20} 1,4552; d_4^{20} 0,9603. MR_D найдено 44,02, вычислено 44,08.

Найдено %: С 68,90; Н 10,00

$C_8H_{16}O_2$. Вычислено %: С 69,19; Н 10,22.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 95° (из спирта):

Найдено %: N 16,36

$C_{13}H_{20}O_5N_4$. Вычислено %: N 16,66.

Получение оксинитрилов тетрагидропиранового ряда (II—XI).

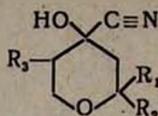
Все опыты проделаны аналогично описанным ниже. Конденсация тетрагидропиран-4-онов с синильной кислотой проведена двумя способами:

а) В закрытой системе при постоянном перемешивании к смеси, состоящей из 20 мл воды, 5 г (0,1 моля) цианистого натрия и 10 г (0,1 моля) тетрагидропиран-4-она, в течение 6—10 часов из капельной воронки прибавлено 30 г 30%-ного раствора серной кислоты; температура реакции поддерживалась в пределах 15—20°. Реакция заканчивалась в течение 10—15 часов. Затем образовавшийся маслянистый слой отделялся и к нему прибавлялся эфирный экстракт водного слоя. Эфирный раствор высушивался сульфатом магния и после отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Константы синтезированных соединений приведены в таблице 1.

б) К смеси тетрагидропиран-4-она (0,1 моля) и 40%-ного раствора бисульфита натрия (40 г) при охлаждении льдом и интенсивном перемешивании в течение 2—3 часов прибавлялся водный раствор цианистого натрия (0,1 моля). Перемешивание продолжалось еще 2 часа. Остальная обработка аналогична предыдущей.

Получение оксикарбоновых кислот (XII—XX). Смесь 4,5 г (0,031 моля) 2-метил-4-циантетрагидропиран-4-ола и 13 мл дымящей соляной кислоты нагревалась при 80—85° на водяной бане в течение 4—5 часов. После охлаждения реакционная масса экстрагирована

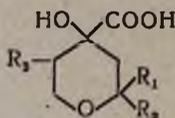
Таблица 1



№№ п/п	R ₁	R ₂	R ₃	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		N в %	
								найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено
II	H	H	H	55,9	*	—	—	—	—	10,88	11,02
III	CH ₃	C ₂ H ₅	H	50,2	124—126/3	1,4590	1,0410	44,48	44,55	8,19	8,28
IV	H	C ₂ H ₇	H	54,6	115—116/2	1,4552	1,0362	44,55	44,55	8,35	8,28
V	H	изо-C ₂ H ₇	H	62,5	120—121/3	1,4565	1,0372	44,39	44,55	8,23	8,28
VI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	52,5	121—122/2	1,4610	1,0292	48,81	49,17	7,29	7,64
VII	H	изо-C ₄ H ₉	H	46,0	125—126/2	1,4648	1,0172	49,77	49,17	8,01	7,64
VIII	CH ₃	C ₄ H ₉	H	50,5	129—130/2	1,4670	1,0132	54,00	53,78	7,28	7,10
IX	CH ₃	CH ₃	CH ₃	64,6	117—118/8	1,4680	1,0502	44,88	44,55	8,66	8,28
X	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	57,2	118—119/1	1,4685	1,0157	48,35	49,16	8,00	7,64
XI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	56,0	129/2	1,4745	1,0232	53,70	53,78	7,20	7,10

* Т. пл. 46° (из бензола).

Таблица 2

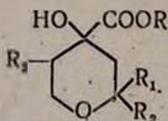


№№ п/п	R ₁	R ₂	R ₃	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	С в %		Н в %	
						найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено
XII	H	CH ₃	H	73,2	126/3	52,30	52,50	7,75	7,50
XIII	CH ₃	C ₂ H ₅	H	62,9	138/3	58,01	57,44	8,84	8,51
XIV	H	C ₂ H ₇	H	53,28	153/3	57,56	57,44	8,52	8,51
XV	H	изо-C ₂ H ₇	H	67,7	145—146/2	57,70	57,44	8,61	8,51
XVI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	54,7	156/2	59,51	59,40	8,67	8,91
XVII	H	изо-C ₄ H ₉	H	63,6	148/1*	59,36	59,40	8,93	8,95
XVIII	CH ₃	CH ₃	CH ₃	45,4	140—141/1	58,04	57,5	8,11	8,56
XIX	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	57,2	149—150/2	59,46	59,40	9,12	8,91
XX	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	48,9	155—156/2	61,1	61,68	9,26	9,44

* Т. пл. 110—111° (из бензола).

№№ п/п	R	R ₁	R ₂	R ₃	Выход в %
XXI	CH ₃	H	CH ₃	H	56,4
XXII	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	62,7
XXIII	CH ₃	H	C ₂ H ₇	H	55,8
XXIV	CH ₃	H	ИЗО-C ₃ H ₇	H	55,8
XXV	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	51,6
XXVI	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	51,07
XXVII	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	50,8
XXVIII	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	66,6

Таблица 3



Т. кип. в °С/мм.	n_D^{20}	d_4^{20}	$M_R D$		С в %		Н в %	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
76/3	1,455С	1,1502	41,40	41,77	54,69	55,10	8,36	8,04
94—95/2	1,4598	1,0812	51,20	51,00	60,20	59,40	9,22	8,92
104—105/3	1,4600	1,0742	51,40	51,00	59,56	59,40	9,19	8,92
98—99/2	1,4620	1,0742	51,82	51,00	59,71	59,40	9,0	8,92
100—101/2	1,4640	1,0622	56,14	55,62	61,21	61,11	9,26	9,26
96—97/3	1,4696	1,0872	51,80	51,00	64,70	64,37	9,00	8,91
99—100/3	1,4660	1,0662	56,15	55,62	66,00	65,74	9,48	9,21
91/3	1,4518	1,0792	46,77	46,38	57,90	57,44	8,65	8,51
98/2	1,4520	1,0532	55,20	55,62	61,20	61,11	9,07	9,26
109/3	1,4540	1,0342	56,33	55,62	61,40	61,11	9,54	9,26
111—112/3	1,4520	1,0322	56,45	55,62	61,50	61,11	9,55	9,26
115—116/3	1,4548	1,0482	59,54	60,23	63,08	62,62	10,0	9,56
101—102/3	1,4600	1,0562	56,02	55,62	60,1	59,52	9,21	9,26
105—106/3	1,4610	1,0372	60,88	60,24	62,10	62,62	8,95	9,13

эфиром, потом разбавлена 10 мл воды и снова экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт промыт насыщенным раствором соли, водой, высушен сульфатом магния. После удаления эфира продукт реакции перегнан в вакууме. Так же получались и остальные кислоты. Константы синтезированных веществ приведены в таблице 2. Полученные оксикарбоновые кислоты в основном густые вещества, которые при стоянии в эксикаторе не кристаллизуются.

Получение эфиров оксикарбоновых кислот (XXI—XXXIV). Через раствор 5 г (0,35 моля) 2-метил-4-циантетрагидропиран-4-ола в 5 мл сухого метанола при охлаждении смесью льда и соли (-10°) в течение 4 часов пропускался ток сухого хлористого водорода. Затем при охлаждении в течение 15 минут прибавлено 30 мл воды. Продукт реакции экстрагирован эфиром. Водный раствор нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром. Эфирные экстракты соединены, промыты водой и высушены сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Так же получались остальные эфиры, константы которых приведены в таблице 3.

2-Изопропил-4-окситетрагидропиран-4-карбоновая кислота (XV). Смесью 1 г едкого кали, 5 мл абсолютного этилового спирта и 2 г этилового эфира 2-изопропил-4-окситетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (XXXI) нагревалась на кипящей водяной бане в течение 4 часов. После охлаждения реакционная масса нейтрализована соляной кислотой. Продукт реакции экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 1,1 г 2-изопропил-4-окситетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (XV), которая представляет собой густую жидкость с т. кип. $145-147^{\circ}$ при 1 мм.

В ы в о д ы

Конденсацией тетрагидропиран-4-онов с синильной кислотой синтезированы 4-циантетрагидропиран-4-олы (I—XI). Путем алкоголиза и гидролиза последних получены соответственно 4-окситетрагидропиран-4-карбоновые кислоты (XII—XX) и их сложные эфиры (XXI—XXXIV).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 8 IV 1963

Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ճամագործյան և Լ. Գ. Գրիգորյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XLII: 4-Օբսիտեարահիդրոպիրան-4-կարբոնաթթուների և նրանց էսթերների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր լաբորատորիայում վերջին մի շարք տարիների ընթացքում ուսումնասիրվել են տետրահիդրոպիրան-4-ոնների դանազան փոխարկումները:

Այս աշխատանքում տետրահիդրոպիրան-4-ոնները կոնդենսվել են կապտաթթվի հետ և ստացվել են 4-ցիանտետրահիդրոպիրան-4-ոլներ (I—XI), որոնք ծխացող աղաթթվի հետ 70—80° տաքացնելիս, 4—6 ժամում ենթարկվում են հիդրոլիզի, առաջացնելով տետրահիդրոպիրանային շարքի օքսիկարբոնաթթուներ (XII—XX): Այս թթուների էսթերները (XXI—XXXIV) ստացվել են համապատասխան ցիանպիրանոլների ալկոհոլիզի ռեակցիայով: 2-իզոպրոպիլ-4-օքսիտետրահիդրոպիրան-4-կարբոնաթթվի էթիլային էսթերը (XXXI) հիմնային լածուլթի հետ տաքացնելով, ստացվել է օքսիկարբոնաթթու, որը նուսական է համապատասխան օքսիտիրիլի (V) հիդրոլիզով ստացվող թթվի (XV) հետ:

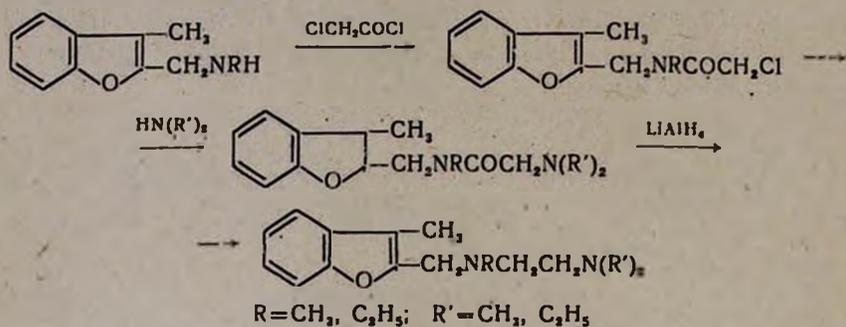
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *И. Н. Назаров, И. В. Торгов*, ЖОХ **19**, 1766 (1949).
2. *И. Н. Назаров, И. В. Торгов*, ЖОХ **18**, 1338 (1948).
3. *И. Н. Назаров, С. А. Вартамян*, ЖОХ **21**, 374 (1951).
4. *И. Н. Назаров, С. А. Вартамян*, ЖОХ **22**, 1412 (1952).
5. *И. Н. Назаров, Л. И. Иванова*, ЖОХ **26**, 78 (1956).
6. *С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян*, Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 353 (1962).
7. *С. А. Вартамян, Р. С. Гюли-Кевхян*, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ **7**, 45 (1954).
8. *И. Н. Назаров, Б. В. Унковский*, ЖОХ **28**, 3181 (1956).
9. *И. Н. Назаров*, Усп. хим. **18**, 377 (1949); *С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. С. Норабян*, Изв. АН АрмССР, ХН **18**, 199 (1963).

фенолятом натрия и последующим омылением образовавшегося эфира [4].

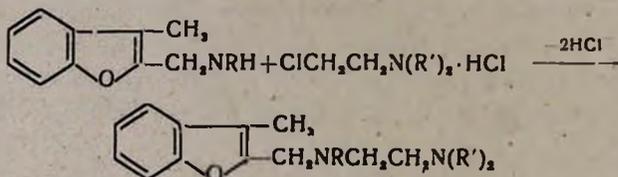
Взаимодействием этой кислоты с хлористым тионилем в среде абсолютного бензола получен ее хлорангидрид, который введен в реакцию с различными первичными и вторичными аминами. Синтезированные таким образом моно- и ди-N-замещенные амиды 3-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты восстановлены алюмогидридом лития в соответствующие амины.

Синтез N-алкил-N-(3-метилбензофурфурил)-N',N'-диалкилэтилендиаминов осуществлен восстановлением алюмогидридом лития аминок амидов, полученных по следующей схеме:



Диамины получают с 70—85%-ными выходами.

В поисках более простого способа получения диаминов синтез этих соединений проведен также взаимодействием 3-метилбензофурфурилламинаминов с хлоргидратами диалкиламиноэтилхлоридов:



Выходы N-алкил-N-(3-метилбензофурфурил)-N',N'-диметилэтилендиаминов составили 20—25%, а диэтил-аналогов—75—80%.

Синтезированные моно- и диамины представляют собой не растворимые в воде светло-желтые жидкости. Некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа полученных соединений приведены в таблицах 1—3.

С целью фармакологических исследований получены растворимые в воде соли—хлоргидраты, йодметилаты и йодэтилаты.

Экспериментальная часть

3-Метилбензофуран-2-карбоновая кислота получена конденсацией α -хлорацетоуксусного эфира с фенолятом натрия и последующей циклизацией образовавшегося α -феноксацетоуксусного эфира. Т. пл. 192—193° [4].

Хлорангидрид 3-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты получен взаимодействием 3-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты с хлористым тиоилом в среде бензола. Выход 92,7%, т. кип. 134—135°/6 мм [5].

Метиламид 3-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты. К 6,2 г (0,2 моля) метиламина, растворенного в 50 мл абсолютного бензола, при охлаждении льдом прибавляют 19,5 г (0,1 моля) хлорангидрида 3-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты в 50 мл абсолютного бензола. Смесь нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов. Отфильтровывают хлоридат метиламина, промывают его абсолютным бензолом. После отгонки бензола остаток сливают в стакан и закристаллизовавшийся метиламид 3-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты отфильтровывают. Выход 17,5 г (92,5%), т. пл. 124—125°. Этил-, диметил-, диэтиламиды 3-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты, 1-(3-метилбензофууроил-2)-пиперидин и 4-(3-метилбензофууроил-2)-морфолин получены аналогичным образом, с тем отличием, что эти амиды перегонялись в вакууме (таблица 1).

3-Метилбензофурфурилалкиламины. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,3 моля алюмогидрида лития в 300 мл абсолютного эфира. При перемешивании прибавляют 0,15 моля амида 3-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты в 100 мл абсолютного эфира. После прибавления всего амида смесь нагревают на водяной бане 18—20 часов. Затем при охлаждении и перемешивании по каплям прибавляют 30 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром. Соединенные фильтраты высушивают над сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Некоторые физико-химические константы, а также выходы аминов приведены в таблице 2.

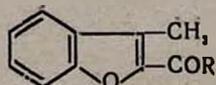
3-Метилбензофурфурилалкиламиды хлоруксусной кислоты. К раствору 0,1 моля хлорангидрида хлоруксусной кислоты в 50 мл абсолютного эфира при охлаждении льдом прибавляют 0,2 моля 3-метилбензофурфурилалкиламина в 100 мл абсолютного эфира. После нагревания смеси на водяной бане в течение 3—4 часов прибавляют 50 мл воды, раствор подкисляют 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции (конго).

Эфирный слой отделяют от водного, последний экстрагируют эфиром. После высушивания соединенного эфирного экстракта над сернокислым натрием отгоняют эфир, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 3-метилбензофурфурилметиламида хлоруксусной кислоты 20,8 г (82,9%); т. кип. 197—198°/4 мм, d_4^{20} 1,2706; n_D^{20} 1,5780. $M R_D$ найдено 65,73, вычислено 66,43.

Найдено %: Cl 13,91

$C_{13}H_{14}ClNO_2$. Вычислено %: Cl 14,04.

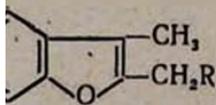
Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з в %					
						найдено	вычислено	С		Н		N	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₂ NH	92,5	—	124—125	—	—	—	—	70,07	69,83	5,72	5,85	7,09	7,40
C ₂ H ₅ NH	95,0	165—167/4	100—101	—	—	—	—	70,58	70,91	6,19	6,44	6,93	6,89
(CH ₃) ₂ N	78,2	159—161/4	—	1,1455	1,5775	58,81	56,82	70,89	70,91	6,90	6,44	6,52	6,89
(C ₂ H ₅) ₂ N	95,2	163—165/3	63—64	—	—	—	—	72,47	72,70	7,34	7,41	6,35	6,06
CH ₂ <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{N}$ </div>	83,1	195—196/5	61—62	—	—	—	—	73,85	74,05	7,57	7,04	5,91	5,75
O <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N}$ </div>	82,4	206—208/5	70—71	—	—	—	—	68,24	68,56	6,38	6,16	5,61	5,71

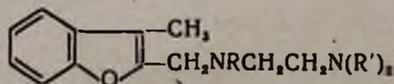
R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	
CH_3NH	72,0	135—136/4	—	1,0703	1,5600	5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$	84,4	130—132/3	—	1,0387	1,5510	5
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	65,6	112—114/3	—	1,0357	1,5480	5
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	87,6	126—128/2	—	1,0081	1,5250	6
$\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \text{CH}_2 \end{array} \text{N}$	62,3	160—162/4	53	—	—	
$\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \text{CH}_2 \end{array} \text{N}$	71,0	169—170/4	72	—	—	

Таблица 2



MR_D		А н а л и з в %						Т. пл. солей в $^{\circ}\text{C}$		
найдено	вычислено	С		Н		N		йод-метилаты	йод-этилаты	хлор-гидраты
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
2,95	51,97	75,68	75,39	7,55	7,41	7,66	7,99	183—184	172—173	189—190
8,12	56,59	76,39	76,15	7,93	7,98	7,46	7,40	202—203	152—153	197—198
8,03	56,93	76,38	76,15	8,30	7,98	7,71	7,40	—	—	222—223
6,04	66,17	77,76	77,37	8,85	8,81	6,74	6,44	158—159	168—169	145—146
—	—	78,34	78,56	8,20	8,35	6,32	6,10	198—199	178—179	242—243
—	—	72,37	72,70	7,08	7,40	5,54	6,05	182—183	—	258—259

Таблица 3



R	R'	Способ получения	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з в %						Т. пл. солей в °С		
							найдено	вычислено	С		Н		N		Иод-метилаты	Иод-этилаты	хлор-гидраты
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
CH ₃	CH ₃	А(Б)	60,1 (22)	140—142/1	1,0099	1,5372	76,21	74,73	72,89	73,13	9,00	9,01	11,34	11,36	—	—	236—238
CH ₃	C ₂ H ₅	Б	80,0	173—175/4	1,0257	1,5370	83,55	83,96	74,60	74,41	9,24	9,55	10,46	10,21	129—130	—	185—186
C ₂ H ₅	CH ₃	А(Б)	85,5 (24)	179—181/6	1,0170	1,5330	79,46	79,34	73,73	73,80	9,27	9,28	10,68	10,75	171—173	123—125	214—116
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Б	70,4	158—160/1	1,9889	1,5271	89,68	88,58	74,88	74,96	9,54	9,78	9,47	9,74	—	—	—

Выход 3-метилбензофурфурилэтиламида хлоруксусной кислоты 20,8 г (78,8^o); т. кип. 190—192^o/3 мм, d_4^{20} 1,2167; n_D^{20} 1,5691. MR_D найдено 71,57, вычислено 71,04.

Найдено %: Cl 13,34

$C_{14}H_{16}ClNO_2$. Вычислено %: Cl 13,38.

3-Метилбензофурфурилалкилами́ды диалкиламиноуксусных кислот. Смесь 0,1 моля диалкиламина в 50 мл абсолютного бензола и 0,05 моля 3-метилбензофурфурилалкиламида хлоруксусной кислоты нагревают в запаянной трубке в водяной бане в течение 18—20 часов. Содержимое трубки подкисляют 10^o-ной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Бензольный слой отделяют от водного, последний подщелачивают раствором едкого натра и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают над серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме.

Выход 3-метилбензофурфурилметиламида диметиламиноуксусной кислоты 78,0^o; т. кип. 212—213^o/9 мм, d_4^{20} 1,1010; n_D^{20} 1,5500. MR_D найдено 75,37, вычислено 74,74.

Найдено %: C 68,99; H 7,55; N 11,00

$C_{13}H_{20}N_2O_2$. Вычислено %: C 69,20; H 7,74; N 10,76.

Выход 3-метилбензофурфурилэтиламида диметиламиноуксусной кислоты 87,4^o; т. кип. 175—177^o/2 мм, d_4^{20} 1,0837; n_D^{20} 1,5460. MR_D найдено 80,19, вычислено 79,35.

Найдено %: C 70,24; H 8,26; N 9,86

$C_{16}H_{22}N_2O_2$. Вычислено %: C 70,04; H 8,15; N 10,21.

Выход 3-метилбензофурфурилэтиламида диэтиламиноуксусной кислоты 74,4^o; т. кип. 193—195^o/3 мм, d_4^{20} 1,0566; n_D^{20} 1,5350. MR_D найдено 89,11, вычислено 88,59.

Найдено %: C 71,73; H 8,87; N 9,19

$C_{18}H_{26}N_2O_2$. Вычислено %: C 71,49; H 8,66; N 9,26.

N-Алкил-N-(3-метилбензофурфурил)-N',N'-диалкилэтилендиамины. А. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 0,1 моля алюмогидрида лития в 150 мл абсолютного эфира. При перемешивании из капельной воронки прибавляют 0,05 моля 3-метилбензофурфурилалкиламида диалкиламиноуксусной кислоты в 50 мл абсолютного эфира. После нагревания смеси на водяной бане в течение 10—12 часов при охлаждении колбы водой прибавляют 30 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром. Эфирные фильтраты высушивают над серноокислым натрием, отгоняют эфир, остаток перегоняют в вакууме. Данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы полученных диаминов приведены в таблице 3.

Б. Смесь 0,1 моля хлоргидрата диалкиламиноэтилхлорида и 0,2 моля алкил-3-метилбензофурфуриламина нагревают на сплаве Вуда при температуре 140—150° в течение 6—8 часов. Затем обрабатывают 10%-ным раствором едкого натра, экстрагируют эфиром и высушивают над сернистым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (таблица 3).

В ы в о д ы

1. Синтезировано 6 амидов 3-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты и 6 3-метилбензофурфуриалкиламинов.

2. Взаимодействием 3-метилбензофурфуриалкиламинов с хлорангидридом хлоруксусной кислоты получены хлорамиды, которые переведены в соответствующие аминокамиды. Восстановлением последних алюмогидридом лития получено 4 N-алкил-N-(3-метилбензофурфурил)-N',N'-диалкилэтилендиамина. Для испытания фармакологических свойств получены растворимые в воде соли аминов и диаминов (хлоргидраты, йодметилаты и йодэтилаты).

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 3 IV 1963

Ս. Լ. Մճոյան, Հ. Ս. Ազարյան, Մ. Ա. Իրադյան և Հ. Ա. Հարոյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԵՆԶՈՖՈՒՐԱՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում X: Մի քանի N-ալկիլ-N-(3-մեթիլբենզոֆուրֆուրիլ)-N',N'-դիալկիլէթիլեն-դիամինների սինթեզը

Ո Վ Փ Ո Փ Ո Վ

Քիմիական կառուցի և դանդախալիտիկ ակտիվության միջև եղած կապը ուսումնասիրելու նպատակով հետաքրքրություն էր ներկայացնում 3-մեթիլբենզոֆուրֆուրիլալկիլամինների սինթեզը և նրանց օգտագործումը նոր, ոչ սինետրիկ էթիլենդիամինների ստացման համար:

3-Մեթիլբենզոֆուրֆուրիլալկիլամինների սինթեզը իրականացված է թթվի քլորանհիդրիդի և առաջնալին ու երկրորդալին ամինների փոխադրեցուցումը ստացված 3-մեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի N-տեղակալված ամիդները, լիթիումի ալյումինահիդրիդով վերականգնելով:

N-Ալկիլ-N-(3-մեթիլբենզոֆուրֆուրիլ)-N', N'-դիալկիլէթիլենդիամինները սինթեզված են 70—85% ելքերով 3-մեթիլբենզոֆուրֆուրիլալկիլամիններից և քլորքացալաթթվի քլորանհիդրիդից ստացված համապատասխան ամինամիդները լիթիումի ալյումահիդրիդով վերականգնելով: Ավելի պարզ մեթոդ գտնելու նպատակով հիշյալ դիամինները սինթեզված են նաև 3-մեթիլբենզոֆուրֆուրիլալկիլամինները դիալկիլամինալկիլքլորիդների քլորհիդրատների հետ փոխադրեցուցման մեջ մացնելով: Սակայն այս դեպքում

N-ալկիլ-N-(3-մեթիլբենզոֆուրոֆուրիլ)-N',N'-դիմեթիլէթիլենդիամինների ելքերը կազմում են 20—25%, իսկ դիէթիլալին համամասնները 75—80%:

Ֆարմակոլոգիական հետազոտութլունների նպատակով ստացված են ամինների և դիամինների ջրում լուծելի աղերը՝ քլորիդրատները, լողմեթիլատները և լողէթիլատները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, М. А. Калдрикян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 55 (1960); 14, 495 (1961).
2. А. Л. Мнджоян, М. А. Калдрикян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 85 (1962).
3. А. Л. Мнджоян, В. М. Авакян, Изв. АН АрмССР (серия биол. наук) 16, (1963).
4. W. N. Voghte, Org. Synth. 33, 43 (1953).
5. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 425 (1960).

ԸՆԳՈՒՄՆԵՐ Ե ՖԻԳՐԱԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻԱ

- Ա. Հ. Այլուջյան, Մ. Հ. Մանտիկյան, Ա. Մ. Հայկազյան—Դեհիդրման ազոտրթթիոն խառը կատալիզատորները ուսումնասիրությունը: Հաղորդում I: Pd/SiO₂ որպես ցիկլոհեքսանի դեհիդրման կատալիզատոր 303
- Ա. Հ. Այլուջյան, Մ. Հ. Մանտիկյան, Ա. Մ. Հայկազյան—Դեհիդրման ազոտրթթիոն խառը կատալիզատորները ուսումնասիրությունը: Հաղորդում II: Pd—Ag/SiO₂ որպես ցիկլոհեքսանի դեհիդրման կատալիզատոր 313

ԱՆՈՐԳԱԿԱՆ Ե ԱՆՈՐԳԱՆԻԿ ԲԻՄԻԱ

- Հ. Գ. Բարայան, Ա. Գ. Դյունցյան—Նատրիում-հալիումի մի քանի մեթաթիլիկառնների թերմոդինամիկ ուսումնասիրությունը 327
- Մ. Վ. Դարբինյան, Գ. Ս. Կայրակյան—Ռենինում մոլիբդենից բաժանելու իոնափոխանակային մեթոդը: Հաղորդում IV: Ռենինումի բաժանումը մոլիբդենից մի քանի կոմպլեքսազոտրթթիոնից թթուների միջավայրում 335
- Ռ. Ս. Մխիթարյան, Լ. Հ. Զատիկյան—Ամոնիակի ջրային լուծույթներում ցինկի քլորիդի լուծվելու ռեակցիայի ուսումնասիրությունը 35°C-ում (ամիակատոնների առաջացման մարդում) 343

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻԱ

- Ա. Գ. Մացոյան, Ն. Մ. Մոսյան—Հետազոտություններ ցիկլիկ պոլիմերացման և համատեղ պոլիմերացման ընդհանուրում: Հաղորդում XXV: Դիմեթիլվինիլէթիլենի կառուցվածքի պոլիմերի կառուցվածքի և զոլոցման մեխանիզմի ուսումնասիրությունը 347
- Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Լ. Պատյան, Մ. Ա. Բաղդյան—Հետազոտություններ տեղակալված բացառաթթուների ածանցյալների ընդհանուրում: Հաղորդում XXV: 1-(պ-սուլֆոբենզիլ)-ցիկլոպենտանի կարբոնաթթվի β-դիալկիլամինապրոպիլ էսթերները և β,β-դիմեթիլ-γ-դիալկիլամինապրոպիլ էսթերները 359
- Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ն. Հովհաննիսյան, Գ. Ա. Խորենյան, Ռ. Ա. Ալեքսանյան, Ն. Օ. Մանուկյան—Հետազոտություններ պ-ալիլօքսիբենզոլային թթուների ածանցյալների ընդհանուրում: Հաղորդում XXVI: պ-Ալիլօքսիբենզոլային թթուների α, β-դիմեթիլ-γ-մեթիլպրոպիլ- և γ-դիպրոպիլամինապրոպիլ էսթերները 365
- Հ. Ա. Հարություն—Օ-Ալիլօքսիբենզոլային թթուների մեթիլէսթերների քլորմեթիլումը և ստացված միացությունների օզոնազոթումը մի քանի սինթեզներում 373
- Ա. Լ. Մնջոյան, Ն. Ա. Բարինյան, Ն. Ս. Հակոբյան—Հետազոտություններ ֆուրանի ածանցյալների ընդհանուրում: Հաղորդում XXVIII: N-Տեղակալված ֆուրիլ-2-օուկցինիլներ 385
- Ա. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամազորձյան, Ա. Ս. Նորավյան—Վինիլացետիլենի բիմիան: Հաղորդում XLII: Տեղակալված դիվինիլկետոնների սինթեզը և մի քանի փոխարկումները 391
- Ա. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամազորձյան, Լ. Գ. Գրիգորյան—Վինիլացետիլենի բիմիան: Հաղորդում XLIII: 4-Օքսիաետրահիդրոպիրան-4-կարբոնաթթուների և նրանց էսթերների սինթեզը 399
- Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Ա. Ազարյան, Մ. Ա. Իրադյան, Հ. Ա. Հարություն—Հետազոտություններ բենզոֆուրանի ածանցյալների ընդհանուրում: Հաղորդում X: Մի քանի N-ալկիլ-N-(3-մեթիլբենզոֆուրիլ)-N',N'-դիալկիլէթիլենդիամինների սինթեզը 407

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, А. М. Айказян*—Исследование смешанных адсорбционных катализаторов дегидрирования. Сообщение I. Pd/SiO₂ как катализатор дегидрирования циклогексана 303
- А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, А. М. Айказян*—Исследование смешанных адсорбционных катализаторов дегидрирования. Сообщение II. Pd—Ag/SiO₂ как катализатор дегидрирования циклогексана 315

Неорганическая и аналитическая химия

- Г. Г. Бабаян, А. П. Гюнашян*—Термографическое исследование некоторых метасиликатов натрия и калия 327
- М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакиан*—Ионообменное отделение рения от молибдена на катионите КУ-2. Сообщение IV. Отделение рения от молибдена в среде некоторых кислот-комплексобразователей 335
- Р. С. Мхитарян, Л. О. Затикиан*—Изучение растворимости хлорида цинка в водно-аммиачных растворах при 35°C (область образования аммиакатов) 343

Органическая химия

- С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян*—Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. Сообщение XXV. Изучение строения полимеров диметилвинилэтилкарбинола и механизм их образования 347
- А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян, М. А. Багоян*—Исследования в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение XXV. β-Диалкиламиноэтиловые, α-метил-γ-диалкиламинопропиловые и β,β-диметил-γ-диалкиламинопропиловые эфиры 1-(*p*-хлорфенил)-циклопентанкарбоновой кислоты 359
- А. Л. Мнджян, В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян, Г. А. Хорвян, Р. А. Александриян, Н. О. Степанян*—Исследования в области производных *p*-алкоксибензойных кислот. Сообщение XXII. α,β-Диметил-γ-метилпропил- и γ-дипропиламинопропиловые эфиры *p*-алкоксибензойных кислот 365
- А. А. Ароян*—Хлорметилирование метиловых эфиров *o*-алкоксибензойных кислот и применение полученных продуктов в некоторых синтезах . . . 373
- А. Л. Мнджян, Н. А. Бабиян, Н. Е. Акопян*—Исследования в области производных фурана. Сообщение XXVIII. N-замещенные фурил-2-сукцинимиды 385
- С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. С. Норавян*—Химия винилацетилена. Сообщение XLI. Синтез и некоторые превращения замещенных дивинилкетонов 391
- С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян*—Химия винилацетилена. Сообщение XLII. Синтез 4-окситетрагидропирив-4-карбоновых кислот и их эфиров 399
- А. Л. Мнджоян, А. С. Азарян, М. А. Ирадян, А. А. Ароян*—Исследования в области производных бензофурана. Сообщение X. Синтез некоторых N-алкил-N-(3-метилбензофурфурил)-N',N'-диалкилэтилендиаминов 407