

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ  
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ  
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ  
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

**ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՅԳԻՆ**

- Վ. Դ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Հ. Ալլալյան.  
Հ. Գ. Բարսյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (պատ. խմբագրի),  
Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Շակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ.  
Մանվելյան, Հ. Հ. Զալթիկյան, Ա. Հ. Վարդանյան.  
Տ. Վ. Քրմայան

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

*Վ. Դ. Ազատյան (зам. редактора), А. Կ. Առաքյան, Ա. Ա. Ալ-  
լալյան, Ա. Ա. Արայան, Դ. Գ. Բաբայան, Տ. Ա. Վարդանյան,  
Մ. Գ. Զալթիկյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Վ. Մ. Քառայան, Գ. Տ.  
Քաղևոսյան (ответ. редактор), Օ. Ա. Շախմատյան*

*Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 26:*

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

ԸՆԳԻՏԱԿԱՆ ԵՎ ՓԻՂԵԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

Վ. Ն. Սարգսյան—Անլամել կուտակելի զրահան էլեկտրոդի ակտիվ մասայի պատ-  
րաստման պայմանների աղղեցութունը էլեկտրոդի սեղանական էլեկտրա-  
կան հատկութունների վրա . . . . . 473

Է. Ա. Հայկազյան—Անընդհատ նորացվող, հաստատուն մեծութան մակերես ունեցող  
պինդ էլեկտրոդ օսցիլլոգրաֆիական պայարագրաֆիայում . . . . . 477

Լ. Գ. Մելրոնյան, Ռ. Վ. Բարդասարյան, Ա. Վ. Գևորգյան—Պոլիբրոպրենային կառու-  
չուկների մակրոմոլեկուլների լուսացրումը և հիդրոգինամիկական վարքը  
լուծույթներում և նախքան KՐ-ի բենզոլային լուծույթների լուսացրումը և  
մածուցիկութունը . . . . . 483

ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ԱՆՈՐԳԱՆՈՒԹՅԱՆ ԲԻՄԻՄ

Հ. Գ. Բաբայան, Հ. Ն. Սարգսյան, Զ. Ա. Գյոդակյան—Նատրիումի մեթաքսիլիկատի և  
նատրիումի ու կալիումի սիլիկատների կրկնակի ազդի բյուրեղահիդրատ-  
ների լուծելիությունը ջերմության որոշումը . . . . . 491

Մ. Վ. Գարբիցյան, Ա. Հ. Գանգիլյան—Մոլեկուլների վոլֆրամի, վանադիումի և ու-  
նիումի իոնափոխանակային բաժանումը և Մոլեկուլների և վոլֆրամի իոնա-  
փոխանակային բաժանումը . . . . . 495

Դ. Ս. Գալստյան, Մ. Վ. Գարբիցյան—Լուծույթներում սեղան (IV) և աեուր (IV)  
իոնների վիճակի մասին . . . . . 501

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

Ա. Հ. Վարդանյան, Ե. Հ. Բաղդանյան, Ա. Վ. Մուշեղյան—Վինիլացեալիենի քիմիան  
LII Ացետիլեն-ալկեն-կուլումուլենային վերախմբավորում՝ մեթիլեթիլվինիլե-  
թիլիլբրոմիդի մեթանում ամիններից ընդի նուկլեոֆիլային տեղակալման ժամա-  
նակ . . . . . 505

Ա. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Փիրեցյան, Ռ. Վ. Քոբալդյան—Վինիլացեալիենի քիմիան  
LIII Երբորդային վինիլեթիլիլկարբոնատների դեհիդրատացումը կատոնիտ-  
ների ներկայությամբ . . . . . 513

Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Է. Ա. Գրիգորյան, Ա. Ք. Բաբայան—Ամինների միացումը  
բուտադիենին . . . . . 517

Ա. Գ. Մացոյան, Ն. Մ. Մուրյան—Հետազոտություններ ցիկլիկ պոլիմերացման և հա-  
մատեղ պոլիմերացման բնագավառում: XXXIII: Դիմեթիլվինիլեթիլիլկարբո-  
նատի և վինիլային մոնոմերների համատեղ պոլիմերացման ուսումնասիրու-  
թյունը . . . . . 522

Հ. Ա. Հարոյան—Մի ջանի օ-ալիլօքսիբրոմիդների ընթացիկությունը . . . . . 532

Հ. Ա. Հարոյան, Ս. Գ. Բոչայրյան—Մի ջանի ամինների, ամիդօքսիմների և գուանի-  
դինի ածանցյալների սինթեզ . . . . . 543

Ն. Ա. Բաբիյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Ռ. Գ. Հորաթյունյան, Ն. Ս. Հակոբյան, Հ. Լ.  
Մնացյան—Հետազոտություններ երկհիմն կարբոնաթթուների ածանցյալների  
բնագավառում: XXVI: Մի ջանի α-(պ-Ալիլօքսիբենզիլ)-N-ալիլուրեթիմիդ-  
ները . . . . . 549

Գ. Մ. Շահնագարյան, Ա. Հ. Հախնագարյան, Ս. Ս. Ռսկանյան, Մ. Յ. Դառնյան—Շեղակալված Դ-բուռաբալախառն-Դ-կարբոն աթթուների փոխազդեցությունը շիջիանդիամիդի հետ . . . . .	356
Օ. Գ. Աղբալյան, Լ. Ա. Ներսիսյան—1-Մեթիլ-3,4-դիհիդրոդիոլիտի մեթիլ խմբի ալաիվություն մասին: I: 1-Մեթիլ-3,4-դիհիդրոդիոլիտի կոնդենսումը ալգինիդների հետ . . . . .	362
Ա. Գ. Քերզյան, Ռ. Ռ. Սահրազբեկյան, Ռ. Ա. Սուկասյան, Փ. Գ. Հակոբյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան—Ինդոլի ածանցյալները: XIV: Հոբախամիտի անալոգները . . . . .	367

**Քիմիական սեխնուօգիա**

Մ. Գ. Մոնվելյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Կարախանյան—Կերակրի աղի կոմպլեքսային մշակում: I: Կերակրի աղի կոմպլեքսային մշակման նոր սխեմա . . . . .	378
Ա. Հ. Ալյուջյան, Ա. Ա. Դյուլզադյան, Բ. Հ. Բուղադյան, Կ. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Ա. Աշիկյան—Սվաբանցի երկաթ-օլիգինիտային հանքաքարի մագնիսական գոմամբ հարստացումից ստացված պոչերի ջրմիական վերամշակումը: I: Աղաթթվում պոչերի լուծելիության ուսումնասիրությունը . . . . .	377

**Կարն հաղորդունեք**

Տ. Վ. Քրմոյան, Ռ. Կ. Պողոսյան—Պոլյար և ոչ պոլյար հեղուկ հալվանյութերի ազդեցությունը հեքսագեկանոլ-1-ի միաշերտի միջով ջրի գոլորշիացման դանդաղեցման վրա . . . . .	387
Ա. Ա. Աբրահամյան, Մ. Ա. Բալյան—CO <sub>2</sub> O <sub>4</sub> որպես այրման կատալիզատոր օրգանական միացություններում ածխածնի և ջրածնի որոշման ժամանակ . . . . .	391

**СОДЕРЖАНИЕ**

Стр.

**Общая и физическая химия**

Л. Н. Сагоян — Влияние условий приготовления активной массы положительного электрода безламельного аккумулятора на его начальные электрические характеристики . . . . .	473
Э. А. Айказян — Твердый электрод с непрерывно обновляющейся поверхностью постоянной величины в осциллографической полярографии . . . . .	477
Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян — Светорассеяние и гидродинамическое поведение макромолекул полихлоропреновых каучуков в растворе. I. Светорассеяние и вязкость бензолных растворов наирита КР . . . . .	483

**Неорганическая и аналитическая химия**

Г. Г. Бабаян, Г. Н. Сарксян, Дж. А. Гедакян — Определение теплот растворения кристаллогидратов метасиликатов натрия и двойных солей на основе силикатов натрия и калия . . . . .	491
М. В. Дарбинян, А. А. Даниелян — Ионнообменное разделение молибдена, вольфрама, ванадия и рения. I. Ионнообменное разделение молибдена и вольфрама . . . . .	495
Д. С. Гайбакян, М. В. Дарбинян — О состоянии ионов селена (IV) и теллура (IV) в растворах . . . . .	501

**Органическая химия**

С. А. Вартамян, Ш. О. Бадамян, А. В. Мушегян — Химия винилацетилен. LII. Ацетилен-аллен-кумуленовая перегруппировка при нуклеофильном замещении хлора в метилэтилвинилэтинилхлорметане аминами . . . . .	505
--	-----

<i>С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян</i> — Химия винилацетилена. LIII. Дегидратация третичных винилэтинилкарбинолов в присутствии катионитов . . . . .	513
<i>Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян</i> — Присоединение аминов к бутадиеву . . . . .	517
<i>С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян</i> — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXIII. Изучение совместной полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола с виниловыми мономерами . . . . .	522
<i>А. А. Ароян</i> — Хлорметилирование некоторых <i>o</i> -алкоксибромбензолов . . . . .	532
<i>А. А. Ароян, С. П. Кочарян</i> — Синтез некоторых аминов, амидоксимов и производных гуанидина . . . . .	543
<i>Н. А. Бабиян, В. А. Мнацаканян, Р. Г. Арутюнян, Н. Е. Акопян, О. Л. Мнджоян</i> — Исследования в области производных двухосновных карбоновых кислот. XXVI. Некоторые $\alpha$ -( <i>p</i> -алкоксибензил)- <i>N</i> -алкилсукцинимиды . . . . .	549
<i>Г. М. Шахназарян, А. А. Ахназарян, С. М. Восканян, М. Т. Дангян</i> — Взаимодействие $\alpha$ -замещенных $\gamma$ -бутиролактон- $\gamma$ -карбоновых кислот с дидиандинамидом . . . . .	556
<i>С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсисян</i> — Об активности метильной группы 1-метил-3,4-дигидроизохинолина. I. Конденсация 1-метил-3,4-дигидроизохинолина с альдегидами . . . . .	562
<i>А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбекян, Р. С. Сукасян, Ж. Г. Акопян, Г. Т. Татвоян</i> — Производные индола. XIV. Аналоги гортиамина . . . . .	567

#### Химическая технология

<i>М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян</i> — Комплексная переработка поваренной соли. I. Новая схема комплексной переработки поваренной соли . . . . .	573
<i>А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзаян, Б. О. Будагян, К. Г. Месропян, М. А. Ашикян</i> — Химическая переработка хвостов сваранцской железно-оливинитовой руды, полученных обогащением магнитной сепарацией. I. Изучение растворимости хвостов в соляной кислоте . . . . .	577

#### Краткие сообщения

<i>Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян</i> — Влияние примесей полярных и неполярных жидкостей на замедление испарения воды через монослой 1-гексадеканола . . . . .	587
<i>А. А. Абрамян, М. А. Балян</i> — $\text{Co}_2\text{O}_3$ как катализатор сжигания при определении углерода и водорода в органических соединениях . . . . .	591



ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

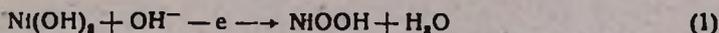
Л. Н. Сагоян

**Влияние условий приготовления активной массы  
положительного электрода безламельного аккумулятора  
на его начальные электрические характеристики**

Приготовление положительного электрода щелочного аккумулятора по существующей технологии [1,2] сводится к пропитке пористой никелевой основы раствором азотнокислого никеля ( $\cong 300$  г/л) и обработке в щелочи с удельным весом 1,19—1,21 при температуре 60—70°. Далее, после тщательной промывки в воде, пластины сушат при 90—110°. Такой цикл обработки повторяется два-три раза, до достижения определенного привеса гидрата. В литературе имеются указания [2], что повышение температуры при обработке пластин в щелочи приводит к увеличению коэффициента использования никеля, однако оптимальный режим не приводится.

Целью настоящей работы являлась проверка влияния концентрации и температуры обработки пластин в щелочи, температуры сушки и количества гидрата закиси никеля в пластине на начальные электрические характеристики.

*Методика.* В качестве основы использовались пластины заводского изготовления размером  $2,8 \times 5,6 \times 0,2$  см<sup>3</sup>. Заряд и разряд производились при температуре 25° и силе тока 600 мА. Заряд прекращался по достижении выхода по току для кислорода, равного или близкого 100%. Разряд электрода прекращался после полного использования активной массы, когда потенциал электрода, измеряемый с помощью вспомогательного окисно-ртутного электрода, резко падал до нуля. Коэффициент использования никеля рассчитывался как выраженное в процентах отношение действительной емкости к теоретической по реакции:



**Экспериментальная часть**

В таблице 1 приведены результаты исследования влияния температуры пропитки пластин в щелочи и температуры сушки на коэффициент использования никеля.

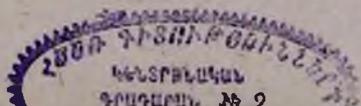


Таблица 1

Т. щелочи в °С	Т. сушки в °С	Количество гидрата в г	Теорети- ческая емкость в А/час.	Коэффициент использования никеля в %, по циклам		
				1	2	3
70	80	2,484	0,719	102,0	98,4	98,0
90	80	2,633	0,761	111,0	105,0	101,0
120	80	2,691	0,777	100,0	105,0	99,4
70	120	2,017	0,583	98,0	94,0	93,5
90	120	2,631	0,760	101,0	105,0	105,0
120	120	1,890	0,517	120,0	118,0	118,0

Из данных следует, что на электрические характеристики влияет как температура обработки пластин в щелочи, так и температура, при которой они сушатся. При данной температуре сушки с увеличением температуры щелочи емкость электродов увеличивается. Аналогично влияет температура сушки. Лучшие результаты получены при обработке пластин в щелочи (уд. вес 1,19) при температуре 120° и сушке при той же температуре.

Таблица 2

Концентрация щелочи в г/л	Коэффициент использования никеля в %, по циклам		
	1	2	3
110	108	104	108
215	120	118	118
525	83	93,4	100

В последующем все пластины обрабатывались при этой температуре.

Исследование влияния концентрации щелочи на начальные электрические характеристики показало, что наибольшее значение коэф-

фициента использования никеля получается при концентрации щелочи 200—220 г/л (табл. 2).

В таблице 3 приведены данные о зависимости коэффициента использования никеля от количества гидрата.

Таблица 3

Количество гидрата в г	Коэффициент использования никеля в %, по циклам					
	1	2	3	4	5	6
1,141	133,0	133,0	133	128	133	133
1,890	120,0	118,0	118	116	117	118
3,181	104,5	—	114	—	117	116
4,910	98,0	107	—	—	115	115
3,810*	81	93,4	—	102,5	109	111

\* Заводской экземпляр.

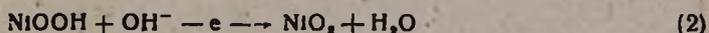
Данные таблицы свидетельствуют, что электроды, изготовленные по вышеописанной технологии, обладают, по сравнению с заводским экземпляром, повышенной емкостью. Коэффициент использования никеля падает с увеличением количества гидрата в пластине, что, вероятно, нужно объяснить затруднением диффузии прогона в кристаллической решетке гидрата (концентрационная поляризация в твердой фазе).

В процессе заряда производились измерения количества выделяющегося кислорода. Это позволило рассчитать количество электричества, пошедшее собственно на заряд. Данные расчетов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Количество гидрата в г	Теоретическая емкость в А/час.	Количество электричества в А/час.		Количество электричества на заряд и % от теоретич.	Отдача на первом цикле в А/час.	Коэффициент использования никеля в %.
		на кислород	на заряд			
1,141	0,33	0,143	0,607	183,5	0,44	133,0
1,890	0,517	0,230	0,720	139,0	0,62	120,0
3,181	0,918	0,510	1,070	116,0	0,96	104,5

Как видно из данных, количество расходуемого электричества при первом заряде уменьшается с увеличением количества активной массы в электроде. Данные таблицы свидетельствуют о том, что в процессе заряда образуется четырехвалентный никель, на что указывает полезный расход электричества, превышающий 100%. Чем тоньше слой гидрата, тем больше образуется четырехвалентного никеля. Это вторая стадия зарядного процесса, идущая на границе раздела активной масса—электролит:



При циклировании емкость электродов с малым количеством активной массы остается более или менее постоянной. Количество отдаваемого во время разряда электричества примерно равно количеству электричества, получаемого электродом при заряде. Электроды с большим (>3,0 г) количеством гидрата набирают емкость на втором-четвертом циклах.

### В ы в о д ы

1. Показано, что коэффициент использования никеля увеличивается как с ростом температуры обработки пластин в щелочи, так и с ростом температуры их сушки. Наилучшие результаты получены при температуре щелочи и температуре сушки, равной 120°. Найдено также, что коэффициент использования никеля падает с увеличением количества гидрата закиси никеля в пластине.

2. Показано, что при заряде образуется четырехвалентный никель, количество которого тем больше, чем меньше гидрата в пластине.

## Լ. Ն. Սաղոյան

## ԱՆԼԱՄԵԼ ԿՈՒՏԱԿԻՋԻ ԴՐԱԿԱՆ ԷԼԵԿՏՐՈՂԻ ԱԿՏԻՎ ՄԱՍՍԱՑԻ ՊԱՏՐԱՍՏՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷԼԵԿՏՐՈՂԻ ՍԿԶԲՆԱԿԱՆ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

## Ա մ ֆ ո փ ո լ մ

Անլամել կուսակիչի դրական էլեկտրոդները մշակվել են 1,2 տե-  
տակարար կշիռ ունեցող հիմքով 70—120°-ում, չորացվել 80—120°-ում և  
լիցքավորվել 600 ՄԱ հոսանքով 25°-ում: Ալնուհետև հետազոտվել է նիկելի  
օգտագործման գործակիցը նրանց լիցքաթափման ժամանակ: Ցույց է տրված,  
որ դրական էլեկտրոդում նիկելի օգտագործման գործակիցը մեծանում է ինչ-  
պես հիմքով մշակելու ջերմաստիճանի, այնպես էլ էլեկտրոդների չորացման  
ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ: Նկատվել է, որ նիկելի հիդրօքսիդի  
քանակության մեծացումն էլեկտրոդում փոքրացնում է նիկելի օգտագործման  
գործակիցը:

Ցույց է տրված, որ էլեկտրոդների լիցքավորման ժամանակ գոյանում է  
քառավալենտ նիկել, որի քանակությունն աճում է էլեկտրոդում նիկելի հիդ-  
րօքսիդի քանակի մեծացմամբ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Дасоян, Химические источники тока. Госэнергоиздат, Москва—Ленинград, 1961.
2. М. Ф. Скаловзубов, Активные массы электрических аккумуляторов. Новочеркасский политех. институт, Новочеркасск, 1962.

Э. А. Айказян

## Твердый электрод с непрерывно обновляющейся поверхностью постоянной величины в осциллографической полярографии

В полярографической практике наиболее широко применяется капельный ртутный электрод. По сравнению с другими электродами, предложенными для полярографических целей (твердые микроэлектроды), он имеет ряд преимуществ, самым важным из которых является постоянное обновление поверхности капли, благодаря чему полученные результаты отличаются хорошей воспроизводимостью.

По этой причине капельный ртутный электрод нашел широкое применение также в осциллографической полярографии [1], несмотря на то, что в этом случае постоянное изменение величины поверхности электрода за время жизни капли вызывает большие осложнения. Как известно, в осциллографическом методе электрод подвергается поляризации с большой скоростью, вследствие чего емкостное составляющее тока, протекающего через электроды, оказывается весьма ощутимым. Оно особенно велико в случае, когда электрод поляризуется переменным током частоты 50—60 герц (осциллографическая полярография переменным током).

В этом случае размеры и форма кривой  $dE/dt = f(E)$  ( $E$  — потенциал электрода,  $t$  — время) с изменением поверхности, а следовательно, и емкости капельного электрода все время меняются, что значительно затрудняет точное измерение потенциала минимумов на экране осциллоскопа.

Другое неудобство, связанное с применением капельного ртутного электрода в осциллографической полярографии, заключается в том, что при измерениях током большой величины (в несколько миллиампер) ртуть вместо капания начинает течь из капилляра раздробленной струей. В таких случаях производить какие-либо измерения практически становится невозможным.

Ряд авторов предложил использовать в осциллографической полярографии неподвижные электроды в виде висящей ртутной капли [2] или амальгамированной серебряной проволоочки [3].

Общим недостатком электродов в виде висящей ртутной капли является то, что их поверхность не обновляется, а следовательно, такие электроды могут быть использованы лишь в весьма ограниченном числе случаев, когда реакция протекает полностью обратимо, а также отсутствует какая-либо адсорбция исходных веществ или продуктов реакции на поверхности электрода. Другим недостатком таких электродов

является срыв капли при относительно высоких плотностях тока. Большие плотности тока можно реализовать в случае неподвижного амальгмированного серебряного электрода. Однако поверхность этих электродов, подобно висящей капле, не обновляется, что в большинстве случаев не дает удовлетворительной воспроизводимости результатов.

Золотовский предложил для полярографических целей твердый электрод с обновляемой поверхностью в виде протягиваемой через электролит проволоки [4]. Однако конструкция этого электрода не позволяет достигнуть воспроизводимости состояния поверхности электрода, а также строгого постоянства его величины. Не привели к успеху попытки обновления поверхности электрода скоблением алмазной бритвой [5].

Вопрос постоянства величины поверхности электрода в принципе разрешен в случае струйчатого ртутного электрода. Однако этот электрод по ряду причин не нашел заметного распространения в осциллографической практике. Так, при работе со струйчатым электродом

приходится иметь дело с огромным количеством ртути, кроме того, весьма затруднительно необходимое поддержание постоянной длины и скорости струи в растворе электролита [6].

В настоящей работе для осциллополярографических целей разработан новый вид твердого электрода — непрерывнодвигающийся серебряный амальгмированный электрод с обновляющейся поверхностью постоянной величины. Такой электрод лишен недостатков капельного ртутного электрода.

Схема электролитической ячейки с электродом изображена на рисунке 1. Ячейка представляет собой стакан (1) с толстостенным дном, изготовленный из фторопласта. На дне и на крышке с внутренней стороны имеются два конических отростка (2, 3), расположенных концентрично в середине стакана. По

центру ячейки через конические отростки просверлено капиллярное продольное отверстие с диаметром 3—5 мм, куда вставляется служащая в качестве электрода амальгмированная серебряная проволока (4) такого же диаметра.

Вспомогательным электродом является слой ртути (5) на дне ячейки. Для контакта применяется платиновая проволока, впаянная в стеклянную трубку (6), которая погружается в ртуть через специальное отверстие (7), имеющееся на крышке ячейки. Второе отверстие

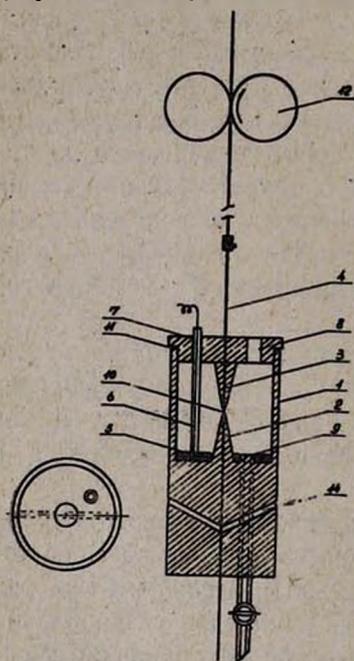


Рис. 1. Схема электрода с ячейкой.

(8) на крышке служит для солевого мостика в случае необходимости измерения потенциала против некоторого электрода сравнения.

Дно ячейки снабжено сливной трубкой с краном, торец (9) которой выступает над дном ячейки на 2—3 мм. Это позволяет сливать из ячейки растворы электролита, сохраняя неизменным слой ртути на дне.

Рабочей поверхностью электрода служит соприкасающийся с раствором электролита участок (10) амальгамированной серебряной проволоки. Длина этого участка ограничивается расстоянием между двумя коническими отростками, которое устанавливается помещением шайбы определенной толщины между крышкой и ячейкой.

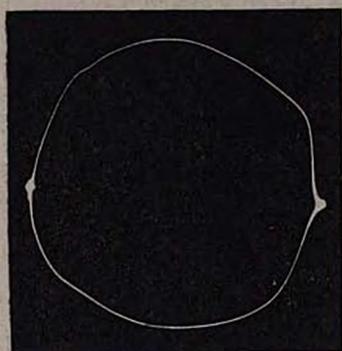
Для обновления поверхности электрода серебряная амальгамированная проволока движется с некоторой скоростью по капиллярной трубке снизу вверх.

Таким образом, при постоянной величине поверхности электрода в раствор из отверстия данного конического отростка (2) все время поступает свежая, не поляризованная поверхность амальгамированной серебряной проволоки.

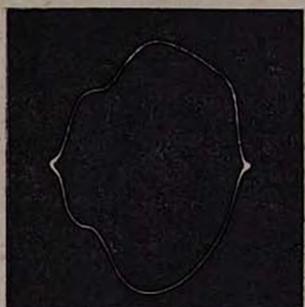
Движение электрода в капилляре осуществляется следующим образом. Амальгамированная серебряная проволока своим верхним концом крепится к вспомогательной медной проволоке при помощи контактного винта (13). Медной проволоке сообщается движение специальным устройством (12)—двумя фрикционными металлическими валиками, покрытыми твердой резиной (рис. 1). В случае электрода с диаметром 0,5 и длиной 1 мм скорость его движения равнялась 20 мм/мин. Непрерывно движущийся электрод с таким режимом обновления поверхности примерно соответствует капельному ртутному электроду с периодом капания  $t = 3,8$  сек и массой  $m = 1$  мг/сек<sup>-1</sup>.

С целью покрытия поверхности электрода свежим слоем амальгамы непосредственно перед поляризацией в отверстие (14) наливается несколько капель ртути, которая собирается у оси ячейки. Предварительно амальгамированная серебряная проволока, двигаясь снизу вверх, все время смачивается ртутью и таким образом покрывается свежим слоем амальгамы.

Описанный прибор очень прост в эксплуатации. Небольшой отрезок серебряной проволоки нужного диаметра после предварительного амальгамирования вставляется в капиллярное отверстие ячейки. На дно ячейки наливается слой ртути, куда погружается контактная платиновая проволока со стеклянным кожухом. Ячейка наполняется исследуемым раствором и через 1—1,5 минуты после включения движущего устройства производятся измерения. На рисунках 2 и 3 приведен ряд осциллополюрограмм, полученных на поляроскопе Р-576 методом переменного тока. Сравнивая их с кривыми, полученными в тех же условиях на капельном ртутном электроде [1], можно легко убедиться, что они совпадают с большой точностью как по форме, так и по потенциалам минимумов. Отличие заключается лишь в том,



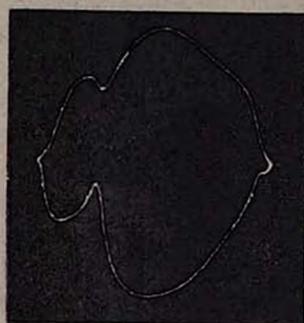
а



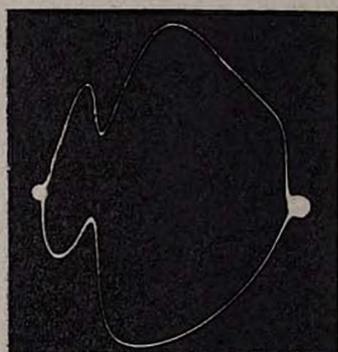
б



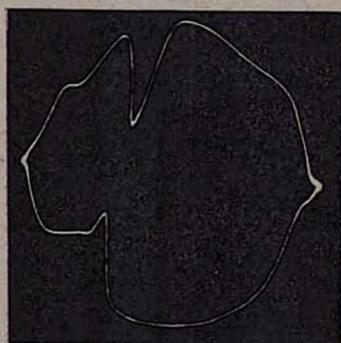
в



г



д



е

Рис. 2. Осциллополярграфические кривые зависимости, полученные на амальгамированном серебряном электроде с непрерывно обновляющейся поверхностью в растворах. а. 1 н. КОН, б. 1 н. КСl, в. 1 н. LiCl, г.  $2 \cdot 10^{-4}$  н.  $Ti^{+} + 1$  н. КОН, д.  $2 \cdot 10^{-4}$  н.  $Ti^{+} + 1$  н. LiCl, е.  $2 \cdot 10^{-4}$  н.  $Cd^{++} + 1$  н. LiCl.

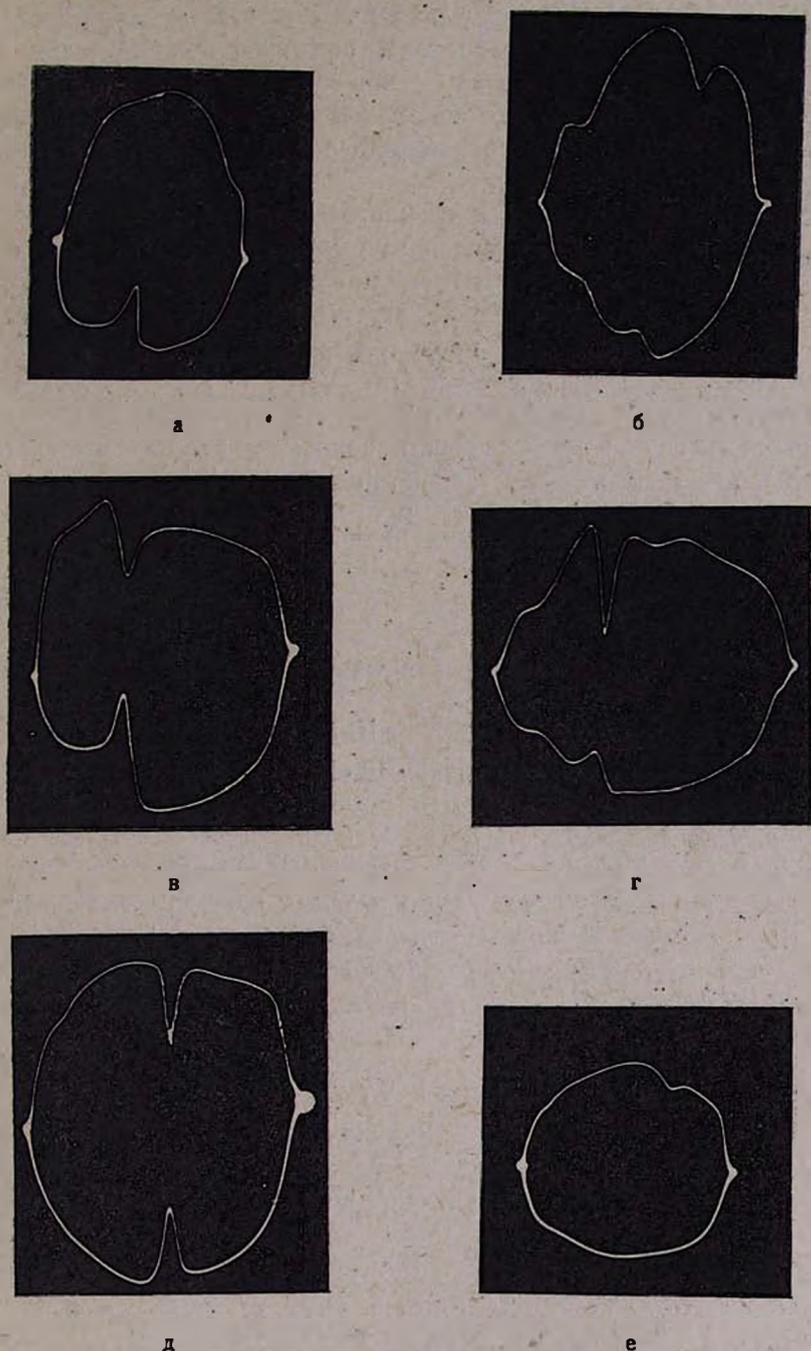


Рис. 3. Осциллополярграфические кривые зависимости, полученные на амальгмированном серебряном электроде с непрерывно обновляющейся поверхностью в растворах. а.  $2 \cdot 10^{-4}$  н.  $Zn^{++}$  + 1 н. КОН, б.  $2 \cdot 10^{-4}$  н.  $Zn^{++}$  + 1 н. КСI, в.  $2 \cdot 10^{-4}$  н.  $Pb^{++}$  + 1 н. КОН. г.  $2 \cdot 10^{-4}$  м. бензил + 1 н. КОН, д.  $2 \cdot 10^{-4}$  м. дибензил + 1 н. КОН, е.  $2 \cdot 10^{-4}$  м. наркотин + 1 н. КОН.

что в случае описанного непрерывно движущегося электрода кривые, полученные на экране осциллоскопа, совершенно неподвижны и не испытывают каких-либо изменений во времени. Это обстоятельство очень важно как для точного измерения потенциалов минимумов непосредственно на экране, так и для фотографирования кривых с экрана осциллографа.

К числу преимуществ описанного электрода следует отнести также и то, что количество используемой в работе ртути ничтожно мало. При необходимости электрод может быть использован и при полном отсутствии металлической ртути. В этом случае достаточно амальгамировать серебряную проволоку электрохимическим путем в водных растворах азотной кислоты ртути.

Автор выражает благодарность инженеру Л. Молнару, любезно предоставившему возможность провести некоторые работы по испытанию электрода в руководимой им лаборатории Химического института САН г. Братиславы.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 22 II 1963

#### Է. Յ. Հայկազյան

### ԱՆՆԵՂԱՏ ԵՐՐԱՑՎՈՂ, ՀԱՍՏԱՏՈՒՆ ՄԵԾՈՒՅՅԱՆ ՄԱԿԵՐԵՍ ՈՒՆԵՑՈՂ ՊՒՆԴ ԷԼԵԿՏՐՈԴ ՕՍՑԻԼԼՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԴՊՈԼՅԱՐՈԳՐԱՖԻԱՅՈՒՄ

Առաջարկված է անընդհատ նորացվող, հաստատուն մեծության մակերես ունեցող արծաթե ամալգամված էլեկտրոդ օսցիլոգրաֆիական պոլարոգրաֆիայում կիրառելու համար ծուլց է տրված, որ առաջարկված նոր էլեկտրոդը հաջողությամբ կարող է փոխարինել ներկայումս լայն չափով կիրառվող, սակայն օսցիլոգրաֆիական պոլարոգրաֆիայի համար շատ դեպքերում անհարմար սնդիկե կաթիլային և շիթային էլեկտրոդներին:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Heyrovsky, R. Kalvoda, *Oszillografische Polarografie mit Wechselstrom*. Berlin, 1960.
2. W. Kemula, Z. Kublik, *Anal. Chim. Acta* **18**, 104 (1958); *Rocz. Chem.* **30**, 1005 (1956); K. Micka, *Chem. Listy* **55**, 475 (1961); *Chem. zvesti Slovensk. A. V.* **18**, 242 (1962).
3. D. Papousek, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **20**, 253 (1955).
4. J. Zolotowski, *Rocz. Chem.* **14**, 640 (1934).
5. J. Gillis, J. Swenden, *Rec. Trav. Chim.* **54**, 219 (1935).
6. Т. А. Крюкова, С. Н. Сунякова, Т. В. Арефьева, *Полярографический анализ*. Госхимиздат, Москва, 1959, 142.

Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян и А. В. Геворкян

## Светорассеяние и гидродинамическое поведение макромолекул полихлоропреновых каучуков в растворе

### I. Светорассеяние и вязкость бензольных растворов наирита КР

Известно [1,2], что для полимера с заданным молекулярным весом размеры макромолекул в растворе определяются степенью гибкости молекулярных цепей и степенью их взаимодействия с растворителем. Изучение светорассеяния и гидродинамического поведения растворов полихлоропреновых каучуков как частного случая диеновой цепи представляет определенный интерес.

Рассмотрение поведения диеновых каучуков в растворе показало, что диеновая цепь обладает большей степенью свернутости (термодинамической гибкостью), чем виниловые и другие углеродные цепи [3,4], и меньшей, чем силоксеновая цепь [5]. Исходя из нужд завода-изготовителя и потребителей хлоропреновых каучуков (наиритов), мы задались целью исследовать светорассеяние и вязкость растворов наиритов вообще, и в первую очередь наирита КР. Указанная марка полихлоропренового каучука по сравнению с ранее выпускавшимся серийным наиритом отличается более высокой стандартностью и обладает лучшими физико-механическими свойствами. По всей вероятности, основная цепь макромолекул наирита КР мало отличается от основных цепей молекул других полихлоропреновых каучуков (неопрен GN, серийный наирит и т. д.) [6].

В настоящей работе приведены данные по характеристической вязкости, молекулярному весу и размерам макромолекул фракций наирита КР в бензоле при 20°C.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Проба полимера подвергалась 4-минутному вальцеванию, экстракционной очистке и растворялась в обезвоженном химически чистом бензоле. Образец был расфракционирован на 16 фракций методом дробного осаждения (осадитель метанол). Перед измерением растворы фракций очищались от пыли центрифугированием в поле ускорения до 15000 g в течение 45 минут. Измерения светорассеяния производились на визуальной нефелометрической установке. Разбавление исходного раствора производилось в рабочей кювете (цилиндрической). Источником света служила ртутная лампа СВДШ—250, из спектра которой при помощи фильтра выделялась линия 5460 Å. Для расчета средневесовых молекулярных весов использовалась зависимость [7]:

$$\frac{K \cdot c}{R'_{90}} = \frac{1}{\bar{M}_w \Phi \left( 90^\circ; \frac{\bar{h}_z^2}{\lambda_1^2} \right)} + 2A_2 \cdot c \quad (1)$$

где  $c$  — концентрация,  $\bar{M}_w$  — средневесовой молекулярный вес,  $A_2$  — второй вириальный коэффициент,  $R'_{90}$  — избыточная интенсивность рассеяния раствора, равная  $R'_{90} - R_{90}$  (где  $R'_{90}$  — интенсивность рассеяния раствора, а  $R_{90}$  — растворителя),  $\Phi \left( 90^\circ; \frac{\bar{h}_z^2}{\lambda_1^2} \right)$  — значение функции асимметрии Дебая для угла  $90^\circ$ ,  $K$  — оптическая постоянная, равная:

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2}{N_0 \lambda^4} (\partial n / \partial c)^2 \quad (2)$$

где  $N_0$  — число Авогадро,  $\lambda$  — длина волны в пустоте,  $n_0$  — показатель преломления растворителя,  $\partial n / \partial c$  — инкремент показателя преломления полимера в данном растворителе.

Изучение вязкости растворов производилось в вискозиметре типа Оствальда со средним градиентом скорости  $\bar{q} = \frac{8Q}{3\pi R^3 t}$  [17] (где  $Q$  — объем жидкости, протекающей за время  $t$  через капилляр радиусом  $R$ ), для бензола равным  $1220 \text{ сек}^{-1}$ .

Измерение концентрационной зависимости показателей преломления раствора и растворителя  $\Delta n = n - n_0$  производилось рефрактометром ИРФ-23.

При эталонировании стекла постоянной мутности мы принимали значение  $R_{90}$  для бензола равным  $16,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  [8]. Для определения молекулярных весов ( $\bar{M}_w$ ) были сняты кривые зависимости  $Kc/R'_{90}$  от концентраций фракций полимера в бензоле (рис. 1, 2). Экстраполированием кривых к нулевой концентрации были найдены значения  $\bar{M}_w$  по формуле (1). При этом поправка на асимметрию светорассеяния  $\Phi \left( 90^\circ; \frac{\bar{h}_z^2}{\lambda_1^2} \right)$  нами не учитывалась, т. к. в интервале рассматриваемых молекулярных весов она незначительна по сравнению с погрешностью определения. Вторые вириальные коэффициенты  $A_2$  были вычислены по наклону этих кривых согласно формуле (1). Результаты вычислений приведены в таблице 1.

Снимались также кривые зависимости приведенной вязкости растворов  $\left( \frac{\eta_{\text{уд.}}}{c} \right)$  от концентрации  $c$  и были определены характеристические вязкости  $[\eta]$  фракций наирита КР. Результаты приведены на рисунках 3, 4 и в таблице 1.

Согласно [9], в уравнении:

$$\frac{\eta_{уд.}}{c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c + \dots \quad (3)$$

постоянная  $K'$  характеризует гидродинамическое взаимодействие между клубками макромолекул в растворе. Для данной системы среднее значение коэффициента  $K'$  по всем фракциям оказалось равным 0,28 (для линейных гибких макромолекул в хорошем растворителе  $K'$  обычно колеблется в пределах 0,3—0,4).

Таблица 1  
Основные молекулярные характеристики фракций наирита КР в бензоле

№ фракции	$[\eta]$	$\bar{M}_w$	$A_2 \cdot 10^3$	$(\bar{h}^2)_{\eta}^{1/2}$	$(\bar{h}^2)_{ср. врш.}^{1/2}$	$\frac{(\bar{h}^2)_{\eta}^{1/2}}{(\bar{h}^2)_{ср. врш.}^{1/2}}$
I	1,87	646000	1,1	834	475	1,73
II	1,59	502000	1,4	725	417	1,73
III	1,52	479000	1,5	703	411	1,71
IV	1,43	447000	1,5	673	396	1,70
V	1,36	436000	1,9	656	390	1,68
VI	1,32	378000	1,9	619	364	1,69
VII	1,16	308000	2,5	554	329	1,68
VIII	1,06	264000	2,5	511	304	1,68
IX	1,02	230000	2,5	482	284	1,70
X	0,90	204000	2,7	444	267	1,66
XI	0,83	182000	2,8	416	258	1,61
XII	0,69	148000	2,9	363	278	1,59
XIII	0,57	105000	3,0	306	192	1,59
XIV	0,47	87000	3,2	267	175	1,53

По измеренным значениям характеристических вязкостей фракций наирита КР в бензоле и их средневесовых молекулярных весов была построена кривая зависимости  $\lg [\eta]$  от  $\lg \bar{M}_w$  (рис. 5) и определена функциональная зависимость  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$ :

$$[\eta] = 1,30 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,72} \quad (4)$$

В связи с тем, что асимметрия светорассеяния незначительна и величина  $\Phi\left(90^\circ; \frac{\bar{h}_z^2}{\lambda^2}\right)$  принималась равной единице, сравнение образцов велось по вязкостным размерам Флори [10]:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{M} \quad (5)$$

Здесь  $\bar{h}^2$  — среднеквадратичное расстояние между концами цепи,  $\Phi$  — универсальная константа Флори, теоретическое значение которой равно  $2,86 \cdot 10^{21}$ .

Однако, согласно современной теории гидродинамических свойств макромолекул, теоретическое значение  $\Phi$  превосходит экспериментальное на величину, заметно превышающую ошибку опыта [1,11]. Это объясняется тем, что теоретическое значение  $\Phi$  получено на основе гауссовой статистики и поэтому, строго говоря, относится лишь к  $\theta$  растворителям. В хороших растворителях неоднородное разбуха-

ние клубка должно приводить к изменению значения  $\Phi$  от  $2,86 \cdot 10^{21}$  до  $1,68 \cdot 10^{21}$  (для предельного случая очень больших объемных эффектов).

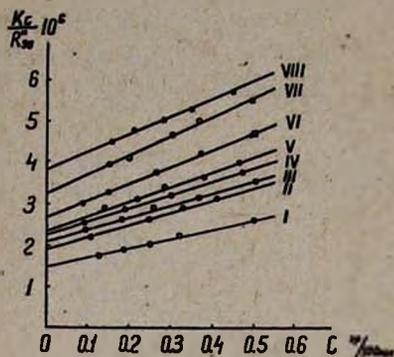


Рис. 1. Зависимость  $Kc/R_{90}$  от  $c$  для высокомолекулярных фракций нафрита КР в бензоле.

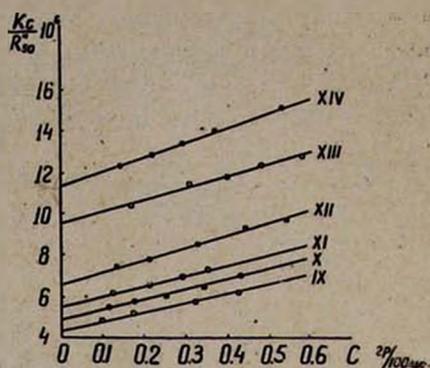


Рис. 2. Зависимость  $Kc/R_{90}$  от  $c$  для низкомолекулярных фракций нафрита КР в бензоле.

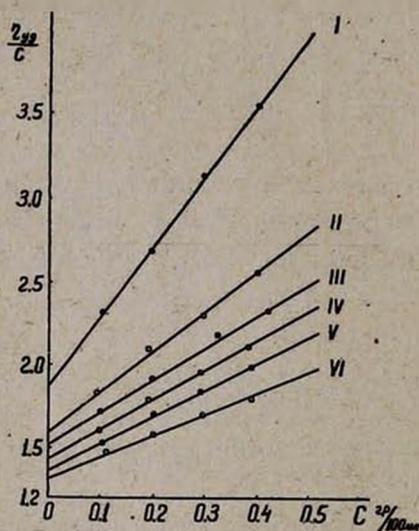


Рис. 3. Зависимость  $\eta_{sp}/c$  от  $c$  для высокомолекулярных фракций нафрита КР в бензоле.

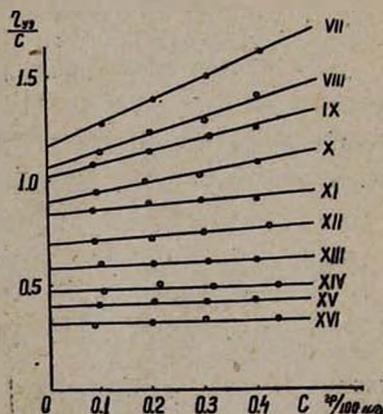


Рис. 4. Зависимость  $\eta_{sp}/c$  от  $c$  для низкомолекулярных фракций нафрита КР в бензоле.

Исходя из этих соображений, при определении  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  из данных по значениям характеристической вязкости  $[\eta]$  мы пользовались значением  $\Phi = 2,1 \cdot 10^{21}$  (обычное значение  $\Phi$  для хороших растворителей).

Вязкостные размеры макромолекул фракций нафрита КР в бензоле (при  $20^\circ$ ) приведены в таблице 1. Зависимость размера клубка  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  от степени полимеризации  $(p)^{1/2}$  представлена на рисунке 6. Как видно из кривой, зависимость  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  от  $p^{1/2}$  до значения  $p^{1/2} = 73$  имеет

линейный характер, что свидетельствует о гауссовой структуре макромолекулярных клубков в рассматриваемом интервале молекулярных весов. Однако при значениях  $p^{1/2} > 73$  кривая загибается вверх, что, очевидно, обусловлено влиянием объемных эффектов (взаимодействие дальнего порядка), которые характерны именно для длинных и гибких полимерных цепей, т. к. только в этом случае далекие атомы могут случайно сблизиться на расстояние порядка их ван-дер-ваальсовых радиусов, приводя к отклонениям от гауссовой функции распределения для расстояний между концами цепи, увеличивая этим относительную вероятность больших расстояний [1].

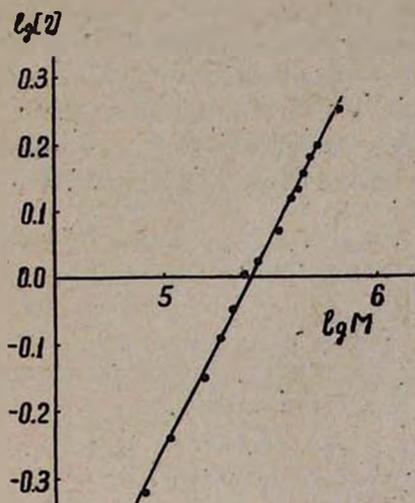


Рис. 5. Зависимость  $\lg[\eta]$  от  $\lg \bar{M}_w$  для растворов фракций наирита КР в бензоле.

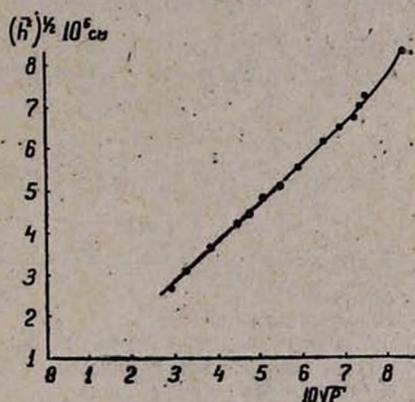


Рис. 6. Зависимость среднеквадратичного расстояния между концами молекулярных цепей  $(\bar{r}^2)^{1/2}$  от степени полимеризации ( $p^{1/2}$ ) для наирита КР в бензоле.

Представляет интерес сравнение экспериментальных данных значений среднего квадратичного расстояния между концами макромолекулы с теоретическими значениями, полученными в допущении полной свободы вращения вокруг валентных связей молекулярной цепочки. Теоретические значения  $(\bar{r}^2)_{\text{св. вращ.}}^{1/2}$  для диеновой цепи рассчитывались по Марковичу [12].

Согласно литературным данным [13], содержание звеньев 1,2 в полихлоропрене составляет 1,5—1,6%, содержание звеньев 3,4—1%, а подавляющее большинство звеньев 1,4 имеет *транс*-конфигурацию (88,6%). Таким образом, полихлоропрен имеет весьма правильную конфигурацию и состоит в основном из звеньев 1,4 (97%). Учитывая вышеизложенное, для макромолекул наирита КР, согласно Марковичу, получаем:

$$(\bar{r}^2)_{\text{св. вращ.}}^{1/2} = 5,57\sqrt{p} \text{ \AA} \quad \text{или} \quad (\bar{r}^2)_{\text{св. вращ.}}^{1/2} = 0,59\sqrt{M} \text{ \AA} \quad (6)$$

Результаты расчетов для фракций наирита КР приведены в таблице 1, в последнем столбце дано отношение  $(\bar{h}^2)_\eta^{1/2}/(\bar{h}^2)_{\text{св. вращ.}}^{1/2}$ , среднее значение которого равно 1,67.

Для сравнения экспериментальных значений размеров клубков с теоретическими необходимо исключить взаимодействие клубков с растворителем (неоднородное разбухание макромолекулярного клубка); поэтому измерение следовало бы проводить в идеальном растворителе ( $\theta$  растворитель). Согласно современным теоретическим представлениям, в таком растворителе мы имели бы дело с так называемыми „невозможными размерами“ макромолекулярных клубков (т. к. при  $A_2=0$  коэффициент набухания  $\alpha=1$ ). Однако поскольку наши измерения относятся к хорошему растворителю, где „объемные эффекты“ приводят к заметному увеличению размеров макромолекул (см. рис. 6), то, по всей вероятности, можно ожидать некоторого завышения значения  $(\bar{h}^2)_\eta^{1/2}/(\bar{h}^2)_{\text{св. вращ.}}^{1/2}$ , хотя с улучшением растворителя вращательное трение клубков растет медленнее, чем размер макромолекулы [14].

Таблица 2

Значения  $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}/(\bar{h}^2)_{\text{св. вращ.}}^{1/2}$  в идеальных растворителях

Полимер	Значения и метод определения	Ссылка
полистирол	2,4 светорассеяние	15
полиметилметакрилат	2,2 .	16
натуральный каучук (полиизопрен-цис)	1,7 вискозиметрия	3
гуттаперча (полиизопрен-транс)	1,45 .	3
полибутадиен (цис ~98%)	1,76 .	4а
полихлоропрен (наирит КР)	1,67 .	настоящая работа
полидиметилсилоксан	1,4—1,6 .	5

В таблице 2 приведены значения отношения среднеквадратичного расстояния между концами цепи макромолекулы в идеальном растворителе к расстоянию его при допущении свободного вращения вокруг валентных связей  $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}/(\bar{h}^2)_{\text{св. вращ.}}^{1/2}$  для некоторых полимеров. Из данных таблицы видно, что полученное нами значение для полихлоропренового каучука (наирит КР) близко к значениям для полибутадиена (цис ~98%) и натурального каучука и несколько превышает указанное значение для полиизопрена транс-конфигурации (гуттаперча) и полидиметилсилоксана. Это вполне соответствует литературным данным о размерах диеновых каучуков в растворе и свидетельствует о большой гибкости макромолекул полихлоропренового каучука (транс-конфигурации). По всей вероятности, стерические препятствия, связанные с наличием хлора в диеновой цепи, приводят к некоторому заторможению внутреннего вращения молекулярной цепочки.

Окончательное решение вопроса о гибкости макромолекулы полихлоропренового каучука возможно только после прямых измерений  $(\bar{h}^2)_\theta$ . Работы в этом направлении продолжаются.

## Выводы

1. Исследовано рассеяние свега растворами фракций полихлоропрена (наирита КР) в бензоле в интервале молекулярных весов  $6,46 \cdot 10^5 \div 0,87 \cdot 10^5$ . Получена формула зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  от средневесового молекулярного веса  $M_w$  для наирита КР в бензоле при  $20^\circ$ :

$$[\eta] = 1,30 \cdot 10^{-4} \overline{M}_w^{0,72}$$

2. Определено значение отношения среднеквадратичного расстояния между концами цепи к расстоянию его при допущении свободного вращения вокруг валентных связей  $(\overline{h^2})^{1/2} / (\overline{h^2})_{\text{св. вращ.}}^{1/2}$  для макромолекул полихлоропренового каучука (1,4-*транс* расположение звеньев) в бензоле—1,67. Это свидетельствует о большой гибкости макромолекул наирита КР по сравнению с макромолекулами винильного ряда и незначительном отличии от гибкости макромолекул полибутадиена, натурального каучука (полиизопрен-*цис*) и гуттаперчи (полиизопрен-*транс*). По всей вероятности, стерические препятствия, связанные с наличием хлора в диеновой цепи (*транс*-конфигурации), приводят к некоторому торможению внутреннего вращения молекулярной цепочки.

Всесоюзный научно-исследовательский  
проектный институт полимерных продуктов

Поступило 6 IV 1964

Լ. Գ. Մելիքոյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան և Ա. Վ. Գևորգյան

### ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՋՈՒԿՆԵՐԻ ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԼՈՒՍԱՅՐՈՒՄԸ ԵՎ ՀԻԴՐՈՒԹԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՎԱՐՔԸ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ

1. Նաիրիտ ԿՐ-ի բենզոլային լուծույթների լուսային և մածուցիկությունը

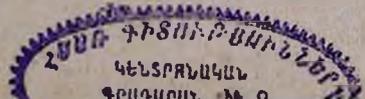
Ա մ փ ո փ ո մ

Հետազոտված է արտադրական ԿՐ մարկայի նաիրիտի միջին նմուշի  $6,46 \cdot 10^5 - 0,87 \cdot 10^5$  մոլեկուլային կշռով ֆրակցիաների բենզոլային լուծույթների լուսային և մածուցիկությունը  $20^\circ$ -ում:

Ցույց է տրված, որ հետազոտված 16 ֆրակցիաների համար միջին կշռային մոլեկուլային կշռի ( $\overline{M}_w$ ) և մածուցիկության սահմանային թվի  $[\eta]$  միջև գոյություն ունի հետևյալ առնչությունը՝

$$[\eta] = 1,30 \cdot 10^{-4} \overline{M}_w^{0,72}$$

Որոշված է նաիրիտ ԿՐ-ի մակրոմոլեկուլի ծայրակետերի միջև եղած միջին քառակուսային հեռավորության հարաբերությունը բենզոլում, տեսակաճանաչված հեռավորության նկատմամբ, վալենտական կապի շուրջը ազատ պտույտի ենթադրությամբ,  $a_\eta = 1,67$ , որը վկայում է վինիլային պոլիմերների համեմատությամբ պոլիքլորոպրենային կառուցվածի ազդի մեծ ճկունության մասին: Ամենայն հավանականությամբ քլորի առկայությունը



տրանս կոնֆիգուրացիայի դիսկրետային շղթայում պատճառ է դառնում մոլեկուլային շղթաների ներքին պտտման մասնակի արգելակման:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *М. В. Волькенштейн*, Конфигурационная статистика линейных полимерных цепей. АН СССР. Москва—Ленинград, 1959.
2. *В. Н. Цветков*, ЖНХО им. Д. И. Менделеева **6**, 428 (1961):
3. *H. Wagner, P. Flory*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 195 (1952).
- 4a. *F. Danusso, C. Moraglio*, J. Polymer. Sci. **51**, 475 (1961); *Б. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Е. П. Чернова-Иванова, Г. Г. Карташова*, ДАН СССР **148**, 384 (1963); *в. К. Algelt, G. Schulz*, Makromol. Chem. **38**, 209 (1960).
5. *P. Flory, L. Mandelkern, J. Kinsinger, W. Schultz*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3364 (1952); *В. С. Сказка, Л. Г. Шалтыко*, Высокомолекул. соед. **2**, 572 (1960).
6. *W. E. Mochel, J. B. Nichols, C. J. Megthon*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2185 (1948); *A. L. Klebansky, N. Ja. Zukerman, Z. P. Fomina*, J. Polymer. Sci. **30**, 363 (1958).
7. *P. Debye*, J. Appl. Phys. **15**, 338 (1944).
8. *D. K. Carpenter, W. K. Krigbaum*, J. Chem. Phys. **24**, 1041 (1956).
9. *M. L. Huggins*, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2716 (1942).
10. *P. Flory*, Principles of Polymer Chemistry, N. J., 1953.
11. *О. Б. Птицын*, Успехи физ. наук **68**, 371 (1959).
12. *H. Markovitz*, J. Chem. Phys. **20**, 868 (1952).
13. *J. Maynard, W. Mochel*, J. Polymer. Sci. **13**, 251 (1954).
14. *О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер*, ЖТФ **28**, 1117 (1959); *J. Kirkwood, J. Riseman*, J. Chem. Phys. **22**, 1626 (1954).
15. *W. Krigbaum, P. Flory*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1909 (1953).
16. *H. Gantov, O. Bodmann*, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **3**, 65 (1955).
17. *H. Croepell*, Kolloid. Z. **47**, 294 (1929).

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Г. Бабаян, Г. Н. Сарксян и Дж. А. Гедакян

**Определение теплот растворения кристаллогидратов метасиликатов натрия и двойных солей на основе силикатов натрия и калия**

Кристаллизация кристаллогидратов метасиликата натрия и двойных солей сопровождается экзотермическим эффектом, причем с уменьшением количества кристаллизационной воды (от девятиводного гидрата до безводного метасиликата) теплота растворения уменьшается от 19,2 до 6,7 ккал/моль [1] для бесконечно разбавленных растворов. Однако при технологических расчетах, в особенности при расчете вакуум-кристаллизационной установки, необходимо иметь данные, указывающие на зависимость теплот растворения от количества растворенного вещества. Эти сведения, а также сведения по теплотам растворения гидратов силикатов натрия и калия в литературе отсутствуют. Целью настоящей работы являлось определение теплот растворения указанных в заглавии соединений.

**Экспериментальная часть**

Определение теплот растворения производилось общеизвестным способом [2]; калориметр состоял из сосуда Дьюара, снабженного термометром Бекмана и мешалкой, и для лучшей изоляции был установлен в футляр из винилпласта. Точно взвешенное количество вещества с определенной температурой (образцы выдерживались в термостате несколько часов при постоянной температуре) подвешивалось в полиэтиленовом мешке под крышкой калориметра на тонкой проволоке; после установления температурного хода проволока обрывалась электрическим током и соль забрасывалась в воду. Температура главного периода определялась на основании кривой. При расчете учитывалось количество тепла, вводимое исследуемым образцом. Калориметрическая постоянная сосуда определялась с помощью константанового нагревателя сопоставлением электрической энергии с теплотой полученной воды ( $K = Q_{\text{эл.}} - Q/\Delta t$ ). Расчет теплот растворения производился двояким способом, в зависимости от разницы температур воды и вводимого силиката; при равенстве температур была принята формула

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta t + K \cdot \Delta t$$

когда же температура пробы была ниже температуры воды, то начальная температура понижалась в момент забрасывания за счет охлаждения; эта температура вычислялась из равенства двух уравнений:

$$G_{\text{пр.}} (t_1 - t_{\text{пр.}}) \cdot C = G_{\text{води}} (t_{\text{води}} - t_1)$$

Полученная разность температур подставлялась в вышеприведенное уравнение для расчета. В основном определение теплот растворения производилось при начальной температуре раствора 22° (расчет производился по первому уравнению), в некоторых случаях она доходила до 79,6° (для получения возможно высокой концентрации).

Таблица 1  
Теплоты растворения кристаллогидратов метасиликата натрия и двойных солей

Соединение	Т. иск. воды в °С	Концентрация в моль/л	Теплота растворения в ккал/моль	Соединение	Т. иск. воды в °С	Концентрация в моль/л	Теплота растворения в ккал/моль	
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	14,0	беск. раз.	19,10	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	22,0	беск. раз.	17,0	
	14,0	0,032	18,30		22,0	0,075	15,58	
	15,0	0,0436	17,60		22,0	0,112	15,41	
	15,0	0,073	17,55		22,0	0,213	15,02	
	15,0	0,106	17,20		22,0	0,313	14,30	
	15,0	0,168	17,30		22,0	0,620	13,37	
	15,0	0,1903	17,03		$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22,0	беск. раз.	11,40
	15,0	0,275	16,70			22,0	0,011	11,07
	15,0	0,528	16,57			22,0	0,019	11,0
	28,2	0,576	15,80			22,0	0,032	10,10
33,5	0,650	15,40	22,0	0,062		9,90		
37,0	0,834	15,86	22,0	0,086		9,60		
38,0	0,932	15,30	22,0	0,146		8,90		
75,8	1,360	14,6	35,0	0,350		8,00		
76,1	1,585	14,5	35,0	0,60		7,50		
79,6	1,74	14,35	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	22		0,0005	38,9	
24	0,00005	9,20		22	0,001	36,48		
24	0,0001	8,85		23	0,0026	26,8		
23	0,0005	8,60		23	0,0045	26,5		
24	0,01	8,40		23	0,007	25,2		
24	0,03	8,10		23	0,009	27,0		
24	0,005	7,95		23	0,020	23,0		
37	0,07	7,92		25	0,028	22,0		
37	0,10	7,80		25	0,050	21,6		
$3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27	0,0005		45,0	29	0,080	20,4	
	27	0,001	44,0	29	0,190	19,5		
	27	0,003	46,0					
	26	0,005	41,3					
	28	0,007	35,0					
	27	0,011	34,4					
	29	0,017	33,0					
	35	0,022	31,0					
	35	0,027	30,1					
	37	0,028	31,1					
37	0,0536	29,0						
37	0,116	25,2						

Кристаллогидраты были получены осаждением из щелочнокремнеземистых растворов при  $15^\circ$ .  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  получен из раствора, содержащего 232 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$  и 117 г/л  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  из раствора— 278 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$  и 157 г/л  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из раствора— 364 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$  и 186 г/л  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  из раствора— 395 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$  и 156 г/л  $\text{SiO}_2$ ; двойная соль  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  из раствора— 322,0 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ , 189,0 г/л  $\text{K}_2\text{O}$  и 208 г/л  $\text{SiO}_2$  и двойная соль  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  из раствора 124,0 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ , 500,0 г/л  $\text{K}_2\text{O}$  и 200,0 г/л  $\text{SiO}_2$ . Полученные осадки подвергались центрифугированию и химическому анализу. Зависимость теплоты растворения кристаллогидратов силиката натрия

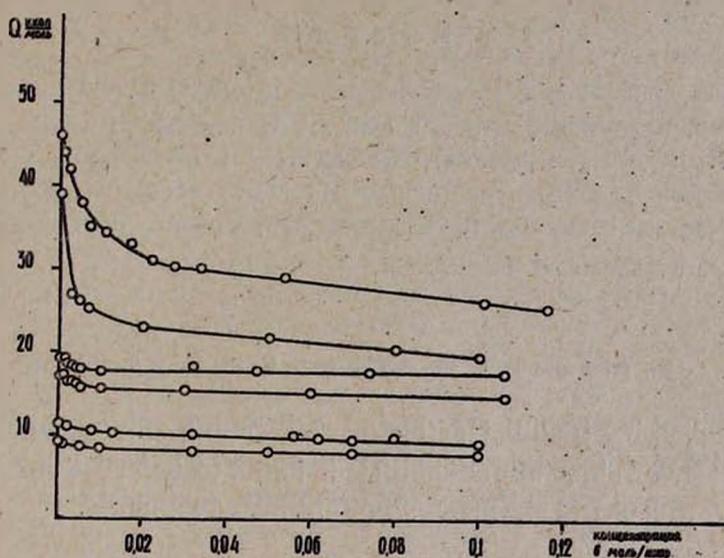


Рис. 1.

(9, 8, 6 и 5 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ) в основном изображается прямолинейной зависимостью с очень небольшим криволинейным участком в области, приближающейся к бесконечному разбавлению (табл. 1, рис. 1): Это дало возможность произвести математическую обработку прямолиней-

Таблица 2

Математическое выражение зависимости теплоты растворения от концентрации раствора

Соединение	Уравнение	Пределы концентрации в моль/л
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$Q = 17,82 - 10C$	0,026—0,116
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$Q = 15,61 - 10C$	0,020—0,10
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$Q = 10,4 - 10C$	0,008—0,16
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$Q = 8,3 - 4,3C$	0,008—0,16
$3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	$Q = 31,44 + 20C$	0,009—0,10
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	$Q = 23,90 - 4,4C$	0,008—0,10

ных участков в виде уравнений, связывающих теплоту растворения с концентрацией получаемого раствора (табл. 2). Характерной особенностью кристаллогидратов метасиликата натрия является то, что во всех случаях растворение сопровождается поглощением тепла (эндотермический эффект). С уменьшением содержания воды в кристаллогидрате происходит уменьшение теплоты растворения и кривые располагаются одни под другими. Теплоты растворения кристаллогидратов двойных солей значительно больше, чем кристаллогидратов метасиликата натрия; наибольшей теплотой растворения обладает двойная соль состава  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ .

### В ы в о д ы

Определены теплоты растворения кристаллогидратов метасиликата натрия и двойных солей  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от концентрации растворенного вещества. Установлена математическая зависимость теплоты растворения от концентрации.

Научно-исследовательский институт химии  
Государственного комитета химии

Поступило 13 III 1964

Հ. Գ. Բաբայան, Հ. Ն. Սարգսյան և Ջ. Ա. Գյոզազյան

## ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՈՒ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ԿՐԿՆԱԿԻ ԱՂԵՐԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱԶԻԴՐԱՏՆԵՐԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՋԵՐՄՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

### Ա մ փ ն փ ու մ

Որոշված է նաառիումի մետասիլիկատների բյուրեղաճեղքատների՝  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  ու  $3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  կրկնակի աղերի լուծելիության ջերմությունը՝ կախված լուծվող նյութի կոնցենտրացիայից:

Հաստատված է լուծելիության ջերմության մաթեմատիկական կախումը կոնցենտրացիայից՝

$$Q_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 17,82 - 10 \cdot C \quad C = 0,026 \div 0,116$$

$$Q_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} = 15,61 - 10 \cdot C \quad C = 0,020 \div 0,10$$

$$Q_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 10,4 - 10 \cdot C \quad C = 0,008 \div 0,16$$

$$Q_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 8,3 - 4,3 \cdot C \quad C = 0,008 \div 0,16$$

$$Q_{3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}} = 31,44 + 20 \cdot C \quad C = 0,009 \div 0,10$$

$$Q_{\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}} = 23,90 - 4,4 \cdot C \quad C = 0,008 \div 0,10$$

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Vell, Soluble Silicates 1, 132 (1952).
2. М. М. Полов, Термометрия и калориметрия. МГУ, Москва, 1954.

М. В. Дарбинян и А. А. Даниелян

## Ионообменное разделение молибдена, вольфрама, ванадия и рения

### 1. Ионнообменное разделение молибдена и вольфрама

Молибден и вольфрам очень часто присутствуют вместе как в вольфрамовых и молибденовых рудах и минералах, так и в продуктах промышленной переработки этих руд. Поэтому вопрос разделения молибдена и вольфрама весьма актуален как для аналитической, так и для препаративной химии и химической технологии.

В последнее время наряду с другими методами разделения этих элементов с успехом применяется и хроматографический метод. Известна работа Крауса, Нельсона и Мура [1] по разделению молибдена и вольфрама на колонке, наполненной дауэкс-1 в хлоридной форме. Шишков [2] изучил возможность разделения этих элементов на катионитах КУ-2 и сульфоугле, а также на анионитах ЭДЭ-10П, АН-1 и АН-2Ф. Блазиус [3] использовал адсорбент PS в  $\text{NO}_3$ -форме. В этих, а также в ряде других работ [4] разделение молибдена и вольфрама осуществлено только в кислой среде, а исследования в основном проведены на катионитах и слабоосновных анионитах.

Разделение этих элементов в щелочной среде не разрабатывалось, но представляет большой интерес, так как часто их извлечение из руды и концентратов в аналитических целях, а также технологическая их переработка проводятся в щелочной среде.

Для ионнообменного разделения молибдена и вольфрама мы испытывали вновь синтезированные и ранее никем не исследованные сильноосновные аниониты АВ-16, АВ-17 и АВ-27. Была изучена величина сорбции молибдена и вольфрама на указанных ионитах в среде едкого натра и соляной кислоты в статических и динамических условиях.

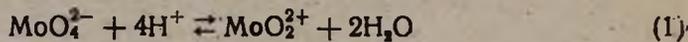
Методика статического исследования: 0,5 г воздушносухой смолы помещали в колбу с водой и оставляли для набухания на 24 часа. Воду декантировали и в колбу к смоле приливали 25 мл раствора щелочи или кислоты определенной концентрации, содержащего 1000 мкг молибдена или вольфрама. Для установления равновесия смесь встряхивали в течение часа. В аликвотной части раствора определяли элементы по известному методу [5]. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Из данных таблицы видно, что минимальное количество молибдена поглощается при кислотности 1—2 н. HCl. Это объясняется состоянием молибдена в растворе, которое выражается уравнением:

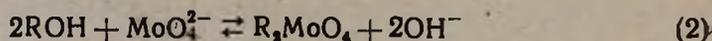
Таблица 1

Сорбция молибдена и вольфрама на сильноосновных анионитах в среде едкого натра и соляной кислоты разных концентраций в статических условиях

Концентрация соляной кислоты и едкого натра в г. экв./л	рН раствора	Сорбция в % на анионитах					
		АВ-16		АВ-17		АВ-27	
		молибден	вольфрам	молибден	вольфрам	молибден	вольфрам
12 HCl		42,0	47,5	67,3	21,0	87,0	30,0
10 "		39,0	54,0	65,0	46,5	77,5	37,5
8 "		12,5	55,0	62,5	53,5	74,4	50,0
6 "		10,7	56,0	61,0	57,0	70,0	52,6
3 "		8,7	65,5	28,0	87,5	68,5	57,0
2 "		6,8	69,5	18,0	98,5	95,0	90,5
1 "		4,5	80,0	16,0	99,0	10,0	99,0
0,5 "		20,0	92,5	31,0	99,0	30,5	99,0
	1,20	42,0	97,5	97,5	99,5	89,0	99,5
	2,30	51,5	98,5	97,0	99,5	92,5	99,5
	3,15	85,0	97,0	96,8	99,0	98,0	99,8
	6,80	87,0	75,5	96,5	98,5	99,5	99,8
	9,20	89,5	52,5	96,5	98,5	99,5	99,2
	10,70	92,5	33,0	96,0	99,0	99,0	99,2
	12,40	14,5	10,0	85,2	98,5	92,0	98,5
1 NaOH		4,6	6,5	52,0	87,0	74,5	96,5
2 "		3,8	2,0	41,0	78,5	52,5	95,0
3 "		2,5	1,5	32,0	67,5	35,0	94,0
4 "		1,8	0,5	28,0	60,0	30,0	92,5
5 "		1,5	0,5	22,0	46,0	20,0	90,0

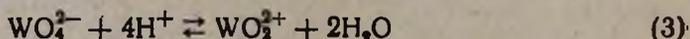


Взаимодействие со смолой происходит по уравнению:

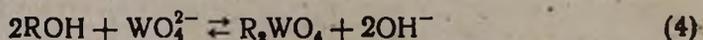


Увеличение количества соляной кислоты действует на процесс поглощения двояко. С одной стороны, равновесие сдвигается в сторону образования катионов  $\text{MoO}_2^{2+}$  и тем самым уменьшается поглощение; с другой стороны, при дальнейшем увеличении концентрации кислоты в результате образования анионных комплексных ионов молибдена степень поглощения последнего увеличивается (табл. 1). В слабощелочной среде молибден находится в форме анионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  и очень хорошо сорбируется, но с увеличением концентрации щелочи сорбция молибдена падает в результате сдвига равновесия (2) влево. Так, например, молибден очень плохо сорбируется в среде 4—5 н. едкого натра.

Состояние вольфрама в растворе выражается уравнением:



Вольфрам поглощается смолой по схеме:



В слабокислой и в слабощелочной средах вольфрам хорошо сорбируется, так как находится в форме аниона  $\text{WO}_4^{2-}$ . Выше 2 н. концентрации соляной кислоты сорбция падает, так как равновесие (3)

сдвигается в сторону образования катионов  $WO_2^{2+}$ . С увеличением концентрации щелочи сорбция падает, так как равновесие (4) сдвигается влево. Из таблицы 1 видно, что в среде 1 н. HCl разделение можно проводить на анионитах АВ-16, АВ-17 и АВ-27. Так, например, в случае анионита АВ-16 разница в сорбции молибдена и вольфрама составляет 75,5%, АВ-17—73% и АВ-27—89%.

Наибольшей разницей в сорбции обладает АВ-27 и потому динамические опыты по разделению молибдена и вольфрама мы поставили на этом анионите. Как видно из данных таблицы 1, в щелочной среде возможно разделение молибдена и вольфрама только на анионите АВ-27 в среде 3—5 н. едкого натра. Результаты исследования поведения каждого из исследуемых ионов в отдельности, проведенного в динамических условиях, приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Сорбция молибдена и вольфрама на анионите АВ-27 в Cl-форме в среде соляной кислоты в динамических условиях (длина колонки 10 см, диаметр 1 см, объем пропускаемого раствора 50 мл, скорость пропускания 6 мл/мин, количество молибдена и вольфрама по 10 мг)

Концентрация соляной кислоты в г. экв/л	Сорбция в %	
	молибден	вольфрам
0,5	30,2	100
1,0	0,0	100
1,5	0,0	100
2,0	9,8	100

Таблица 3

Сорбция молибдена и вольфрама на анионите АВ-27 в Cl-форме в среде едкого натра в динамических условиях (длина колонки 10 см, диаметр 1 см, объем пропускаемого раствора 50 мл, скорость пропускания 3 мл/мин, количество молибдена и вольфрама по 10 мг)

Концентрация едкого натра в г. экв/л	Сорбция в %	
	молибден	вольфрам
3	10,5	100
4	0,0	100
5	0,0	100

Данные таблицы 2 показывают, что полное разделение вольфрама и молибдена возможно в среде 1—1,5 н. соляной кислоты.

Данные таблицы 3 показывают, что полное разделение вольфрама и молибдена достигается в среде 4—5 н. едкого натра.

С целью вымывания сорбированного вольфрама мы исследовали возможность применения соляной и фосфорной кислот.

На основании полученных данных (см. рис. 1) рекомендуем в качестве десорбента вольфрама применять 10 н. соляную кислоту.

Опыты по разделению вольфрама и молибдена были проведены при их различном соотношении в среде 1 н. соляной кислоты и 5 н. едкого натра (табл. 4 и 5).

При больших количествах вольфрама происходит выпадение его в осадок в виде вольфрамовой кислоты; следовательно в среде 1 н. соляной кислоты возможно отделение умеренных количеств вольфрама ( $\approx 0,10$  мг/мл).

Разработанный метод анализа был проверен на руде и концентрате.

Одновременно те же образцы были анализированы известным методом [6]. Ход анализа молибденовой руды и концентрата:

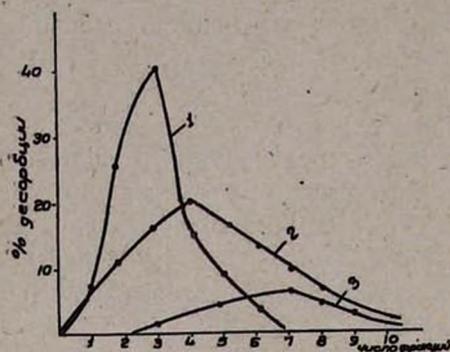


Рис. 1. Кривые вымывания вольфрама соляной и фосфорной кислотами.

1. Вымывание 10 н. HCl; 2. вымывание 8 н. HCl; 3. вымывание 8 н. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

десорбировали из колонки 10 н. соляной кислотой: Предварительно концентрат анализировался разделением молибдена и вольфрама сульфидным методом.

Таблица 4

Разделение вольфрама и молибдена в среде 1 н. соляной кислоты в динамических условиях (длина колонки 10 см, диаметр 1 см, объем пропускаемого раствора 100 мл, скорость пропускания 6 мл/мин)

Взято в мг		Н а й д е н о			
молибдена	вольфрама	молибдена		вольфрама	
		в мг	отн. ошиб. в %	в мг	отн. ошиб. в %
50,00	10,00	49,18	-1,64	10,16	+1,6
50,00	0,10	48,90	-6,20	0,095	-5,0
0,10	10,00	0,106	+6,00	10,24	+2,4

Таблица 5

Разделение вольфрама и молибдена в среде 5 н. едкого натра в динамических условиях (длина колонки 20 см, диаметр 1 см, объем пропускаемого раствора 100 мл, скорость пропускания 3 мл/мин)

Взято в мг		Н а й д е н о			
молибдена	вольфрама	молибдена		вольфрама	
		в мг	отн. ошиб. в %	в мг	отн. ошиб. в %
50,00	25,00	49,06	-1,88	25,60	+1,40
50,00	0,10	49,51	-0,98	0,104	+4,00
0,10	25,102	0,102	+2,00	24,10	-3,60

Полученные результаты приведены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6

Результаты анализа молибденовой руды (длина колонки 10 см, диаметр 1 см, объем пропускаемого раствора 100 мл, скорость пропускания 3 мл/мин)

Взят молибденовой руды в г	Добавлено вольфрама в мкг	Обнаружено вольфрама в мкг		Относительная ошибка в %	Добавлено молибдена в мкг	Обнаружено молибдена в мкг		Относительная ошибка в %
		роданидным классическим методом	после отделения молибдена хроматографическим методом			роданидным классическим методом	после отделения вольфрама хроматографическим методом	
1	—	360	350	-2,7	—	1115	1132	+1,5
1	—	354	360	+1,6	—	1110	1100	-0,9
1	—	358	362	+1,1	—	1110	1130	+1,7
1	20	380	375	-1,3	50	1180	1186	+0,5
1	50	404	408	-0,9	100	1230	1210	-1,6

Таблица 7

Результаты анализа молибденового концентрата (длина колонки 20 см, диаметр 1 см, объем пропускаемого раствора 100 мл, скорость пропускания 3 мл/мин)

После разделения сероводородным методом		После разделения хроматографическим методом	
молибден в мг	вольфрам в мг	молибден в мг	вольфрам в мг
479,88	24,16	481,16	24,82
481,21	24,60	482,02	23,96
478,98	23,98	478,19	24,25

Разработанный метод разделения молибдена и вольфрама проще сероводородного, т. к. дает возможность избежать применения сероводорода, а также некоторых трудоемких процессов (выпаривания с азотной и серной кислотами для разрушения винной кислоты и др.).

### В ы в о д ы

Изучена сорбция молибдена и вольфрама на отечественных сильноосновных анионитах АВ-16, АВ-17 и АВ-27 в среде соляной кислоты и едкого натра разных концентраций.

Наибольшая разница в сорбции молибдена и вольфрама наблюдается в среде 1—1,5 н. HCl на анионитах АВ-16, АВ-17 и АВ-27. В щелочной среде разница в сорбции наблюдается только на анионите АВ-27 в среде 4—5 н. NaOH.

На основании оптимальных данных, полученных в статических условиях, проведены исследования по разделению молибдена и вольфрама в динамических условиях на анионите АВ-27.

Разработанный ионообменный метод разделення молибдена и вольфрама успешно применен для анализа молибденовых руд и концентратов после их обработки методом сплавления со щелочью.

Ереванский государственный университет  
Кафедра аналитической химии

Поступило 27 II 1964

Մ. Վ. Դարբինյան և Ա. Ա. Դանիելյան

## ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ, ՎՈԼՖՐԱՄԻ, ՎԱՆԱԳԻՈՒՄԻ ԵՎ ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ

1. Մոլիբդենի և վոլֆրամի իոնափոխանակային բաժանումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Մոլիբդենը և վոլֆրամը տարրեր կշռային հարաբերությամբ հանդիպում են հաճախ համատեղ. նրանց բաժանումը գործնական հետաքրքրություն է ներկայացնում:

Գրականության մեջ հայտնի են այդ էլեմենտները իոնափոխանակային մեթոդով իրարից բաժանելու վերաբերյալ մի շարք աշխատանքներ: Բայց նշված աշխատանքներում բաժանումը կատարված է թթվային լուծույթներից, իսկ հիմնային լուծույթներից այդ էլեմենտների բաժանումը չի ուսումնասիրված:

Ներկա աշխատանքի նպատակն էր հայրենական անիոնիտների սֆերոթյամբ բաժանել մոլիբդենը վոլֆրամից հիմնային միջավայրում:

Կատարված աշխատանքների արդյունքներն ամփոփված են 1—7 աղյուսակներում և կորագծում: Մոլիբդենի և վոլֆրամի սորբցիայի ուսումնասիրությունը ուժեղ հիմնային անիոնիտների (AB-16, AB-17 և AB-27) վրա ազաթթվի և հիմքի (NaOH) կոնցենտրացիայի լայն ինտերվալում, ցուլց ապեց, որ բաժանումը հնարավոր է 1—1,5 ն. HCl միջավայրում նշված անիոնիտների վրա և հիմնային միջավայրում AB-27 անիոնիտի վրա 4—5 ն. NaOH-ում: Ուսումնասիրված է թթվային և հիմնային միջավայրից AB-27 անիոնիտի վրա զինամիկ պայմաններում բաժանման հնարավորությունը: Մեթոդը հաջողությամբ կիրառվել է մոլիբդենային հանքի և կոնցենտրատի անալիզում՝ նրանց հիմքով մշակելուց հետո:

### Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. K. Kraus, F. Nelson, G. E. Moore, J. Am. Chem. Soc. 77, 3972 (1955).
2. Д. А. Шашков, Год. на Мин.-геолог. институт София 5, 2 (1959).
3. E. J. Blasius, J. Am. Chem. Soc. 69, 348 (1947).
4. W. R. Bandl, E. G. Buyok, L. L. Lewis, L. M. Melnick, Analyt. Chem. 9, 33 (1961); Т. А. Давришева, Сообщения АН ГрузССР 19, 4 (1957); Ю. Коркиш, А. Фараз, Microchem. Acta 1958, 646 [РЖХ 7, 22911 (1959)].
5. Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев, Труды комиссии по аналитической химии 7, 10 (1956).
6. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ. Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1951; Ю. Н. Крипович, Ю. В. Морачевский, Анализ минерального сырья. Госхимиздат, Ленинград, 1959.

Д. С. Гайбакян и М. В. Дарбинян

## О состоянии ионов селена (IV) и теллура (IV) в растворах

Состоянию теллура и селена в растворах посвящено незначительное число работ. Нахождение селена и теллура в форме анионов  $\text{TeO}_3^{2-}$  и  $\text{SeO}_3^{2-}$  при  $\text{pH} \geq 7$  в достаточной степени доказано [1].

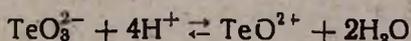
Ионообменные исследования показали, что при пропускании растворов, содержащих  $\text{SeO}_3^{2-}$  и  $\text{TeO}_3^{2-}$  в слабокислой и кислой среде, через катионит теллур поглощается, а селен во всех случаях проходит в фильтрат [2]. Другие авторы [3] подтверждают, что теллур из слабокислых растворов поглощается и анионитом.

Исследуя электрофоретическое разделение селена и теллура на бумаге, Ледерер [4] отметил, что теллур на бумаге движется, как катион, а селен остается неподвижным.

Все эти исследования не объясняют причину одновременного поглощения теллура катионитом и анионитом в слабокислой среде и не говорят о форме существования теллура и селена в растворах в зависимости от концентрации водородных ионов.

Сасаки [5], исходя из одного факта поглощения селена и теллура из концентрированных растворов соляной кислоты на сильноосновном анионите, предполагает образование отрицательно заряженных комплексных хлоридных ионов типа  $[\text{MeCl}_6]^{2-}$  или  $[\text{MeCl}_5]^-$ .

Нами [6] была исследована сорбция  $\text{Te (IV)}$  и  $\text{Se (IV)}$  на катионите КУ-2 и анионитах АН-1, ЭДЭ-10п и АВ-18 в статических и динамических условиях в широком интервале кислотности среды (от 0,00001 до 12 н.  $\text{HCl}$ ) и щелочности (от 0,05 до 5 н.  $\text{NaOH}$ ) и в среде некоторых кислот-комплексообразователей: винной, лимонной, щавелевой, уксусной и фосфорной. Эти данные показали, что в щелочной среде селен и теллур не поглощаются катионитом. В слабокислой среде теллур поглощается одновременно катионитом и анионитом. Причина хорошей сорбции теллура в слабокислой среде была объяснена существованием равновесия:



Существование положительного иона вероятного состава  $\text{TeO}^{2+}$  подтверждается тем, что в среде винной, лимонной и щавелевой кислот теллур не поглощается катионитом вследствие образования анионных комплексов с остатками этих кислот.

Целью настоящей работы было детальное исследование состояния  $Te(IV)$  и  $Se(IV)$  методом электрофореза на бумаге для уточнения существования положительных ионов теллура, определения примерных границ перехода последних из одного состояния в другое, а также разработка вариантов разделения этих ионов на бумаге электрофоретическим методом.

### Методика исследования

Две кюветы, в которые погружаются угольные электроды, наполняются кислотой определенной концентрации. Один конец ленты хроматографической бумаги погружается в кювету с положительно заряженным электродом, другой — с отрицательно заряженным. После того как лента ( $3 \times 30$  см) пропитается раствором кислоты данной концентрации, на ее середину (по длине) наносятся 1—2 капли исследуемого раствора.

Прибор подключается к источнику постоянного тока, электрофорез проводится в течение 1—4 часов при напряжении тока от 50 до 600 вольт. Сила тока при этом зависит от числа лент и концентрации электролита. По окончании электрофореза лента сушится при комнатной температуре в течение 8—10 часов или в сушильном шкафу при  $100-105^\circ$  в течение 10 минут. Передвижение ионов селена и теллура обнаруживается проявлением капельным методом. Для обнаружения селена и теллура применялся метод восстановления их до элементарного селена и теллура с помощью раствора хлористого олова в качестве восстановителя. Почернение бумаги указывает на местонахождение ионов теллура и селена. Полученные по электрофорезу данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Заряд и движение ионов селена и теллура в среде соляной кислоты и едкого натра различных концентраций (метод электрофореза на бумаге)

Концентрация электролита в г-экв/л и рН	Заряд ионов		Условия опытов		Длина пробега от места нанесения в см	
	Se	Te	напряжение в вольтах	время в часах	Se	Te
0,01 NaOH	отриц.	отриц.	400	20 мин.	0,1—3,5	0,1—2,0
0,001 NaOH	"	"	350	1,0	0,2—2,8	0,3—1,8.
рН 5,0	"	переход.	350	1,0	0,2—3,2	—
рН 4,1	"	переход. к полож.	400	1,0	0,3—3,5	—
рН 2,5	"	полож.	400	1,0	0,5—4,0	0,4—2,9
рН 2,2	"	"	400	1,0	0,4—3,4	0,3—2,1
рН 1,6	"	"	400	1,0	0,2—2,0	0,2—2,1
рН 1,2	"	"	350	1,5	0,8—2,5	2,0—3,5
0,50 HCl	"	"	350	2,0	1,2—3,0	1,0—3,0
1,00 "	"	"	120	2,0	0,3—1,8	0,3—2,0
2,00 "	"	перех. к отр.	75	3,0	0,1—1,3	—
4,00 "	"	отриц.	50	3,0	0,2—1,5	0,2—1,5
6,00 "	"	"	40	6,0—8,0	0,1—2,0	0,2—2,1

Как видно из данных таблицы, электрофорез на бумаге также подтверждает существование катионных форм теллура в интервале от 0,005 до 2 н. HCl; выше этой концентрации начинается образование хлоридных анионных комплексов теллура.

Для количественного разделения ионов селена и теллура на бумаге можно использовать разницу в заряде их ионов в интервале кислотности 0,01—1 н. HCl. Лучшей средой, при которой нам удалось отделить  $\text{SeO}_3^{2-}$  от  $\text{TeO}_3^{2-}$  с большой четкостью, является 0,1—0,5 н. соляная кислота. С этой целью смеси ионов селена и теллура в среде 0,1 н. раствора HCl наносили на бумагу; при напряжении в 350 вольт и длительности опыта в 3 часа селен продвигался к аноду на 1,5—3,5 см, а теллур к катоду на 3—5,0 см.

### В ы в о д ы

1. Электрофоретические исследования подтверждают данные о существовании положительных ионов теллурида вероятного состава ( $\text{TeO}^{2+}$ ), определение точного состава которого является предметом наших дальнейших исследований.

2. Определены примерные границы перехода ионного состояния теллура в зависимости от концентрации водородных ионов.

3. Предложен вариант электрофоретического разделения ионов селена и теллура на бумаге.

Ереванский государственный университет  
Кафедра аналитической химии

Поступило 26 XI 1964

Դ. Ս. Գալբաղյան և Մ. Վ. Դարբինյան

## ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ՍԵԼԵՆ (IV) ԵՎ ՏԵԼՈՒՐ (IV) ԻՈՆԵՐԻ ՎԻՃԱԿԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Գրականության մեջ սակավաթիվ են տվյալները լուծույթներում սելենի և տելուրի վիճակի մասին: Բավարար չափով ապացուցված է, որ  $\text{pH} > 7$ -ի միջավայրում սելենը և տելուրը գտնվում են անիոնային վիճակում ( $\text{SeO}_3^{2-}$  և  $\text{TeO}_3^{2-}$ ): Հալտնի է նաև այն կարծիքը, որ կոնցենտրիկ աղաթթվային միջավայրում նրանք առաջացնում են  $[\text{MeCl}_6]^{2-}$  կամ  $[\text{MeCl}_5]^-$  տիպի անիոնային կոմպլեքսային միացություններ:

Սույն աշխատանքի նպատակն է եղել թթու և հիմնային լուծույթներում սելենի և տելուրի վիճակի մանրազննին ուսումնասիրությունը, կիրառելով թղթյա էլեկտրաֆորեզի մեթոդը: Ուսումնասիրությունների տվյալները բերված են 1 աղյուսակում:

էլեկտրաֆորեզի եղանակը հաստատում է այն կարծիքը, որ թույլ թթվային և թթվային միջավայրերում տելուրը գտնվում է դրականապես լիցքա-

վորված տեխնոլոգիա իրենի ձևով, որի հավանական բաղադրությունն է  $\text{TeO}_2^+$  (մեր հետազոտ աշխատանքներով պետք է հաստատենք այս իրենի ճշգրիտ բաղադրությունը):

Որոշված են տեխնոլոգիա իրենի վիճակի փոփոխության մոտավոր սահմանները: Առաջարկված է թղթի էլեկտրաֆորեզի մեթոդով տեխնոլոգիա իրենի և սելենի բաժանման մի եղանակ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *А. А. Кудрявцев*, Химия и технология селена и теллура. АН СССР, Москва, 1961.
2. *Н. П. Стрельникова, Г. Г. Лыцова*, Зав. лаб. 2, 142 (1960); *А. Н. Землянская, И. Е. Быков, А. С. Горшкова*, Труды института металлургии (Уральский филиал АН СССР) 1, 151 (1957).
3. *Е. И. Гуляева, Н. Ф. Ляхович*, Хроматография, ее теория и применение. АН СССР, Москва, 1960, 225.
4. *M. Lederer*, Anal. Chem. Acta 17, 606 (1957); Chem. and Ind. 1954, 1481.
5. *Y. Sasaki*, Bull. Chem. Soc. Japan 28, 89 (1955) [РЖХ 23, 55397 (1955)].
6. *Դ. Ս. Գայբակյան, Մ. Վ. Դարբինյան*, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 211, 443 (1963).

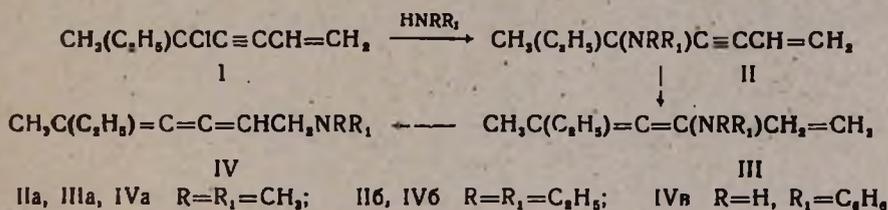
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян и А. В. Мушегян

Химия винилацетилена

III. Ацетиден-аллен-кумуленовая перегруппировка при нуклеофильном замещении хлора в метилэтилвинилэтинилхлорметане аминами

Нами установлено, что при нуклеофильном замещении хлора в диметилвинилэтинилхлорметане реакция протекает через перегруппировку и наряду с винилацетиленовыми аминами образуются также изомерные алленовые и кумуленовые амины [1, 2]. Интересно было распространить найденную новую реакцию перегруппировки и на другие винилацетиленовые системы. В настоящей работе мы описываем результаты взаимодействия аминов с метилэтилвинилэтинилхлорметаном. Установлено, что и в данном случае реакция протекает аналогично вышеописанному и приводит к получению винилацетиленовых (II), алленовых (III) и кумуленовых (IV) аминов соответственно:



Указанное в формулах (II), (III) и (IV) строение полученных аминов подтверждается на примерах (IIa, IIIa и IVa) спектральным анализом и некоторыми их превращениями.

В ИК-спектрах поглощения аминов (IIa и IIб, рис. 1А и 2А) найдена характеристическая частота ацетиленовой группировки при  $2210 \text{ см}^{-1}$  со средней интенсивностью. Частота сопряженной винильной группы лежит в области  $1614 \text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания группы  $\text{CH}$  ( $\text{в} = \text{CH}_2$ ) характеризуются частотой при  $3095-3100 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах амина (IVa и IVб, рис. 1С и 2В) найден ряд интенсивных полос поглощения в области  $2060, 1610-1700, 1360, 1030-1060, 860 \text{ см}^{-1}$ . Эти данные полностью совпадают с данными, полученными другими авторами [3] для спектров кумуленовых соединений. Амин (IIIa) нам не удалось идентифицировать в чистом виде. В ИК-спектрах этого соединения (рис. 1В) обнаружена частота сопряженной двойной связи в области  $1608$  и  $1623 \text{ см}^{-1}$  и незамещенной винильной группы в области  $3102 \text{ см}^{-1}$ ; частота алленовой группировки обнаружена с очень

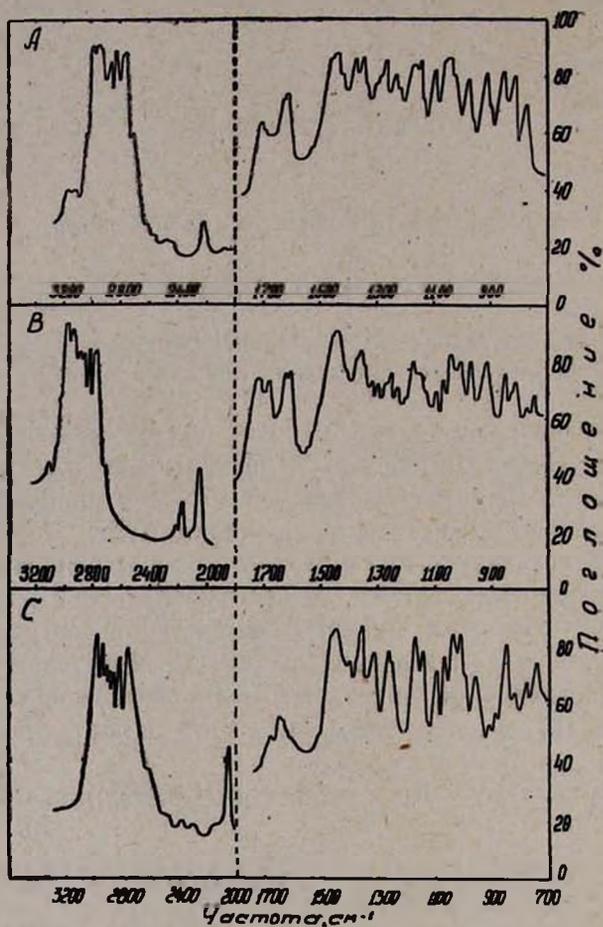


Рис. 1.

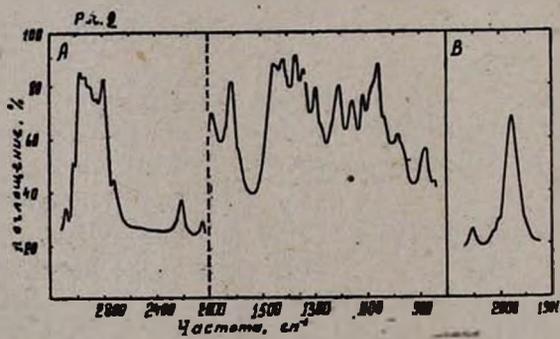
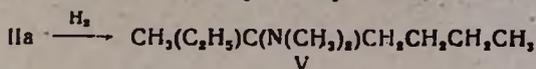


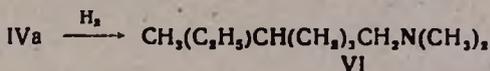
Рис. 2.

слабой интенсивностью в области  $1961 \text{ см}^{-1}$  (на рис. не приведена).  
Надо отметить, что в случае анилина изомеризация идет, по-видимому, до конца с образованием только амина (IVa).

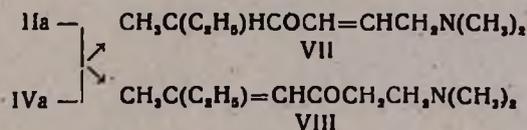
Гидрированием амина (IIa) в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора получен насыщенный амин (V):



Амин (IVa) аналогично другим кумуленовым аминам [2, 3] в вышеуказанных условиях не гидрируется, а полимеризуется. Гидрирование амина (IVa) осуществлено под давлением водорода (17 атм.) в присутствии скелетного катализатора Ренея, протравленного платиновым катализатором; при этом получен амин (VI):



При гидратации аминов (IIa) и (IVa) в спиртовых или водных растворах в присутствии серной кислоты и сернокислой ртути получены два аминокетона: 1-диметиламино-5-метил-2-гептен-4-он (VII) и 1-диметиламино-5-метил-4-гептен-3-он (VIII):



В ИК-спектрах аминокетонов (VII, VIII, рис. 3) найдены замещенная

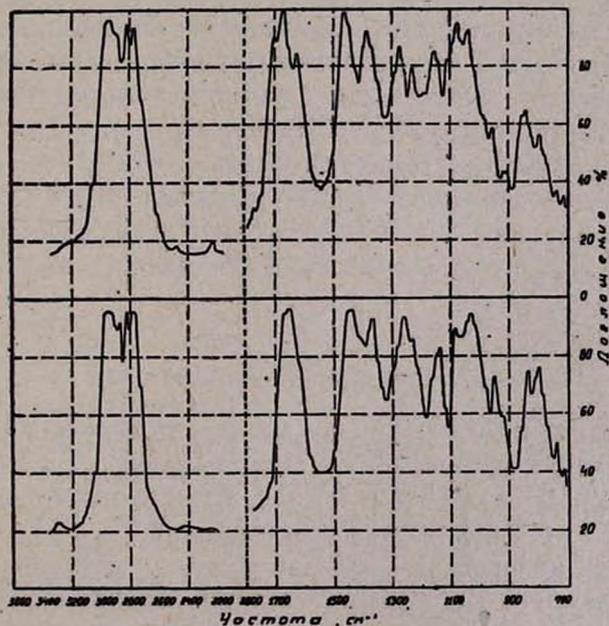


Рис. 3.

винильная группа при  $3040-3044 \text{ см}^{-1}$  и полосы карбонильной группы при  $1660-1670 \text{ см}^{-1}$  с сильной интенсивностью. Аминокетон (VIII) был идентифицирован также с известным образцом [4]. Спектры поглощения указанных соединений сняты на двухлучевом инфракрасном спектрометре ИКС-14. Толщина образца  $0,01-0,03 \text{ мм}$ ; область  $700-1900 \text{ см}^{-1}$  с призмой NaCl и  $2000$  и  $3500 \text{ см}^{-1}$  — LiF.

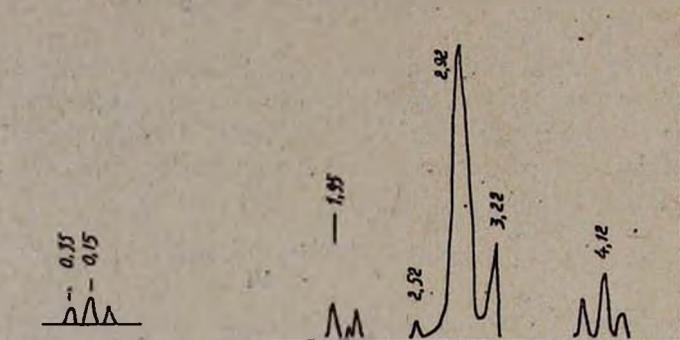


Рис. 4.

Спектр ЯМР (IVa, рис. 4) точно соответствует предполагаемой формуле. Сигнал метильной группы в этильном радикале (4,12 м. д.) поделен на 3 пика в результате спин-спинового взаимодействия с протонами соседней группы  $\text{CH}_2$  ( $J=8 \text{ гц}$ ). Сигнал последней налагается на сигналы метильных групп, связанных с азотом (при 2,92 м. д.). Метильная группа у двойной связи дает одиночный пик (3,22 м. д.). Сигнал  $\text{CH}_2$ -группы, связанной с азотом, проявляется в более сильном поле (1,95 м. д.) и расщеплен в соответствии с положением (соседство с группой  $\text{CH}$ ) на два пика с константой взаимодействия около  $7,6 \text{ гц}$ . Сигнал протонов у двойной связи расщеплен на три пика ( $J=8 \text{ гц}$ ) благодаря соседству с группой  $\text{CH}_2$  (спектр снимался на приборе JNM-3 В. Б. Лебедевым. Внешний стандарт— $\text{H}_2\text{O}$ ).

Надо отметить, что полученные алленовые (III) и, особенно, кумуленовые (IV) амины очень неустойчивы и при стоянии в течение нескольких часов полимеризуются. Наблюдается также поглощение ими кислорода воздуха.

### Экспериментальная часть

**Взаимодействие диметиламина с метилэтилвинилэтинилхлорметаном.** Во всех опытах применялся свежеперегнанный метилэтилвинилэтинилхлорметан [5]. а) Смесь  $24,8 \text{ г}$  (0,2 моля) метилэтилвинилэтинилхлорметана,  $9 \text{ г}$  (0,2 моля) диметиламина и  $1,5 \text{ мл}$  воды оставлена при комнатной температуре в течение 6 дней. Затем после удаления непрореагировавшего диметиламина остаток подкислен соляной кислотой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после от-

гонки эфира перегнан в вакууме. Получено обратно 9 г метилэтилвинилэтинилхлорметана, т. кип.  $48^\circ$  при 20 мм;  $n_D^{20}$  1,4850 [5].

Водный раствор органических оснований нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получено 9,1 г 3-диметиламино-3-метил-6-гептен-4-ина (IIa), т. кип.  $66-67^\circ$  при 5 мм;  $n_D^{20}$  1,4770;  $d_4^{20}$  0,8425.  $MR_D$  найдено 50,08; вычислено 49,85.

Найдено %: N 9,86

$C_{10}H_{17}N$ . Вычислено %: N 9,27.

*Пикрат*, т. пл.  $90^\circ$  (из спирта).

б) Смесь 24,8 г (0,2 моля) метилэтилвинилэтинилхлорметана, 18 г (0,4 моля) диметиламина и 1,5 мл воды оставлена в течение 6 дней. После обычной обработки из нейтральной фракции выделено 1,2 г метилэтилвинилэтинилхлорметана [5]. Из органических оснований выделены две фракции. Первая фракция—2,5 г представляет собой 3-диметиламино-5-метил-1,3,4-гептатриен (IIIa), т. кип.  $60^\circ$  при 5 мм;  $n_D^{20}$  1,4980;  $d_4^{20}$  0,8400.  $MR_D$  найдено 51,26; вычислено 50,93.

Найдено %: N 9,70

$C_{10}H_{17}N$ . Вычислено %: N 9,27.

Вторая фракция—12,3 г является 1-диметиламино-5-метил-2,3,4-гептатриеном (IVa), т. кип.  $65-67^\circ$  при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5164;  $d_4^{20}$  0,8372.  $MR_D$  найдено 53,93; вычислено 50,93.

Найдено %: N 9,74

$C_{10}H_{17}N$ . Вычислено %: N 9,27.

*Пикрат*, т. пл.  $135-136^\circ$  (из спирта).

в) Смесь 24,8 г (0,2 моля) метилэтилвинилэтинилхлорметана, 27 г (0,6 моля) диметиламина и 1,5 мл воды оставлена в течение 6 дней. После соответствующей обработки в нейтральной фракции ничего не осталось. Из органических оснований выделены две фракции.

Первая фракция—3,9 г алленового амина (IIIa), т. кип.  $63-64^\circ$  при 5 мм;  $n_D^{20}$  1,5000.

Вторая фракция—10,7 г кумуленового амина (IVa), т. кип.  $77^\circ$  при 4 мм.  $n_D^{20}$  1,5157.

*Пикрат*, т. пл.  $135-136^\circ$  (из спирта), не дает депрессии с образцом из предыдущего опыта. Неперегоняющийся остаток—4 г.

*Гидрирование 3-диметиламино-3-метил-6-гептен-4-ина (IIa)*. 3 г 3-диметиламино-3-метил-6-гептен-4-ина гидрировались в 10 мл абсолютного этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Поглощено рассчитанное по теории количество водорода. Получено 1,8 г 3-диметиламино-3-метилгептана (V), т. кип.  $160-161^\circ$  при 679 мм;  $n_D^{20}$  1,4298;  $d_4^{20}$  0,7838.  $MR_D$  найдено 51,81; вычислено 52,32.

Найдено %: N 9,06

$C_{10}H_{23}N$ . Вычислено %: N 8,91.

*Гидрирование 1-диметиламино-5-метил-2,3,4-гептатриена (IVa).* 5,5 г 1-диметиламино-5-метил-2,3,4-гептатриена гидрировались в 20 мл абсолютного этилового спирта в присутствии никелевого катализатора Ренея, протравленного платиновым катализатором под давлением водорода в 17 атм. Получено 2,1 г 1-диметиламино-5-метил-гептана (VI), т. кип. 165—167° при 670 мм;  $n_D^{20}$  1,4270;  $d_4^{20}$  0,7721.  $MR_D$  найдено 52,20; вычислено 52,32.

Найдено %: N 8,76

$C_{10}H_{23}N$ . Вычислено %: N 8,91.

*Гидратация 3-диметиламино-3-метил-6-гептен-4-ина (IIa).* Смесь 4 г 3-диметиламино-3-метил-6-гептен-4-ина, 50 мл воды, 3,5 г серной кислоты и 1 г сернокислой ртути нагревалась при 60° в течение 7 часов. После обычной обработки выделены две фракции.

Первая фракция—2,3 г 1-диметиламино-5-метил-4-гептен-3-она (VIII), т. кип. 73° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4618.

*Пикрат*, т. пл. 93° (из спирта). Эти константы совпадают с литературными данными [4].

Вторая фракция—1 г 1-диметиламино-5-метил-2-гептен-4-она (VII), т. кип. 79° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4554.

*Гидратация 1-диметиламино-5-метил-2,3,4-гептатриена (IVa).* Смесь 10 г 1-диметиламино-5-метил-2,3,4-гептатриена, 70 мл воды, 5 г серной кислоты и 1 г сернокислой ртути нагревалась при 60—65° в течение 7 часов. После обычной обработки выделены: первая фракция—7 г 1-диметиламино-5-метил-4-гептен-3-она (VIII), т. кип. 72° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4620;  $d_4^{20}$  0,8976.  $MR_D$  найдено 51,80; вычислено 51,61.

Найдено %: N 8,46

$C_{10}H_{19}ON$ . Вычислено %: N 8,22.

*Пикрат*, т. пл. 93° (из спирта) [4].

Вторая фракция—1,5 г 1-диметиламино-5-метил-2-гептен-4-она (VII), т. кип. 80° при 3,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4550;  $d_4^{20}$  0,9041.  $MR_D$  найдено 50,95; вычислено 51,61.

Найдено %: N 8,15

$C_{10}H_{19}ON$ . Вычислено %: N 8,22.

*Взаимодействие диэтиламина с метилэтилвинилэтинилхлорметаном.* Смесь 0,5 моля метилэтилвинилэтинилхлорметана, 1 моля диэтиламина и 10 мл воды оставлена в течение 8 дней. Затем после обычной обработки выделены две фракции.

Первая фракция—11,5 г представляет собой 3-диэтиламино-3-метил-6-гептен-4-ин (IIb), т. кип. 67—70° при 5 мм;  $n_D^{20}$  1,4769;  $d_4^{20}$  0,8511.

$MR_D$  найдено 59,09; вычислено 59,02.

Найдено %: N 7,86

$C_{12}H_{21}N$ . Вычислено %: N 7,82.

Вторая фракция—37 г 1-диэтиламино-5-метил-2,3,4-гептатриена (IVб), т. кип. 105—106° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,5060;  $d_4^{20}$  0,8509.  $MR_D$  найдено 61,24; вычислено 60,16.

Найдено %: N 8,36

$C_{12}H_{21}N$ . Вычислено %: N 7,82.

Пикрат, т. пл. 68° (из спирта).

*Взаимодействие анилина с метилэтилвинилэтинилхлорметаном.* 20 г метилэтилвинилэтинилхлорметана, 25 г анилина и 8 мл воды оставлены на 7 дней. После соответствующей обработки получен 21 г вещества, для которого предположительно принимается строение 1-фениламино-5-метил-2,3,4-гептатриена (IVв), т. кип. 138° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,5653;  $d_4^{20}$  0,9721.  $MR_D$  найдено 66,71; вычислено 65,45.

Найдено %: N 7,24

$C_{14}H_{17}N$ . Вычислено %: N 7,03.

Пикрат, т. пл. 201° (из спирта).

## В ы в о ы

1. Исследованы продукты взаимодействия метилэтилвинилэтинилхлорметана с диметиламино, диэтиламино и анилином. Установлено, что при нуклеофильном замещении хлора в метилэтилвинилэтинилхлорметане аминами происходит анизотропная перегруппировка и наряду с винилацетиленовыми (II) аминами образуются алленовые (III) и кумуленовые (IV) амины.

2. Изучены некоторые превращения полученных винилацетиленовых и кумуленовых аминов, в частности гидрирование и гидратация.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 18 I 1964

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բազանյան և Ա. Վ. Մուսելյան

## ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LII. Այս ախտի ենթակետի վերաբերյալ մերիչի վիճակի վերաբերյալ  
ամենհարկ ընդհանուր և առհասարակ ժամանակ սպասվելիք վիճակի վերաբերյալ  
ամենհարկ ընդհանուր և առհասարակ ժամանակ սպասվելիք վիճակի վերաբերյալ

## Ա մ փ ո փ ո ս մ

Նախկինում մեր կողմից ցույց էր տրված, որ դիմեթիլվինիլէթինիլքլորմեթանի և ամինների փոխազդեցության ժամանակ սպասվելիք վիճակի վերաբերյալ ամենհարկ ընդհանուր և առհասարակ ժամանակ սպասվելիք վիճակի վերաբերյալ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է հայտնաբերված այդ վերաբերյալ որոշումների և ամինների փոխազդեցության ժամանակ սպասվելիք վիճակի վերաբերյալ ամենհարկ ընդհանուր և առհասարակ ժամանակ սպասվելիք վիճակի վերաբերյալ

Նկարագրվում են նաև ստացված չհաջեցած ամինների փոխարկման որոշ  
սեպակցիաներ, մասնավորապես նրանց հիդրոլիզ և հիդրատացումը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

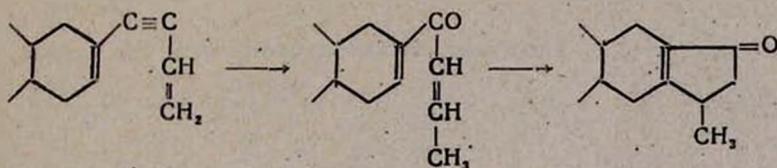
1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 305 (1962).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 547 (1963); S. A. Vartanyan, Sh. O. Badanyan, U. P. A. S. Abstracts of Congress lectures and scientific papers. London, 1963, 226.
3. W. M. Schubert, T. H. Liddicoet, W. A. Lanka, J. Am. Chem. Soc. 76, 1929 (1954); 74, 569 (1952).
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 37 (1959).
5. И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, Изв. АН СССР, ОХН 1842, 66.

С. А. Вартамян, С. К. Пиренян и Р. В. Токмаджян

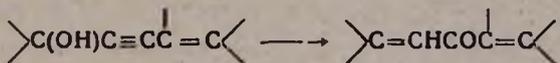
## Химия винилацетилена

### LIII. Дегидратация третичных винилэтинилкарбинолов в присутствии катионатов

Известно, что третичные винилацетиленовые спирты легко отщепляют воду при нагревании с дегидратирующими агентами: серной, фосфорной, муравьиной кислотами, *п*-толуолсульфокислотой и уксусным ангидридом [1]. Практически наиболее удобным методом дегидратации винилэтинилкарбинолов является нагревание их с 50–60%-ной серной кислотой [2]. Однако при этом не всегда удается выделить ожидаемый диенин, так как в условиях реакции часто происходят другие побочные процессы. Иногда во время дегидратации диенины подвергаются прямой гидратации или циклогидратации с образованием соответствующих кетонов [3]:



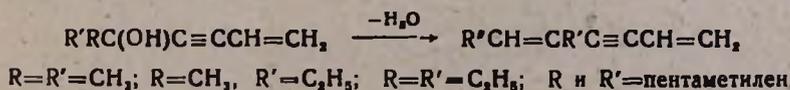
Часто происходит также перегруппировка Мейера—Шустера и образуются ожидаемые дивинилкетоны [4]:



Исследования последних лет показали, что катиониты каталитически влияют на реакции дегидратации, синтеза ацеталей, алкоголиза эфиров и ацеталей, омыления и ацидолиза эфиров [5].

Интересно было выяснить возможность использования ионитов для дегидратации третичных винилацетиленовых спиртов, так как благодаря их физическим и химическим свойствам применение ионитов в той или иной реакции часто дает хорошие результаты.

Нами установлено, что третичные винилацетиленовые спирты при нагревании с катионитами при 65–70° в течение 5–6 часов подвергаются дегидратации с образованием соответствующих диенинов; при проведении реакции в растворе бензола диенины получают с хорошими выходами (85%). Константы всех полученных диенинов хорошо совпадают с литературными данными:



Показано, что, если диенин параллельно образованию отгоняется из реакционной смеси, выходы значительно повышаются. Смесь сухого катионита в  $H^+$ -форме и карбинола нагревается до  $65-70^\circ$ ; в небольшом вакууме (порядка 100 мм), в зависимости от температуры кипения образовавшегося диенина, диенин отгоняется и собирается в приемнике, охлаждаемом льдом. Выход диенина достигает  $75-85\%$ .

Предлагаемый способ по сравнению с известными методами дегидратации имеет большие преимущества. Продолжительность опыта очень сокращается (60 г продукта дегитратируются через 30—35 минут) и не происходит осмоления и образования побочных продуктов.

Особенностью ионитов является легкость отделения продуктов реакции; если отгонка диенина не производится, то катионит может быть удален простым фильтрованием или декантацией без дополнительной химической обработки реакционной смеси. Этим устраняются трудности, обычные при извлечении продуктов растворением или другими методами. Кроме того, один и тот же катализатор можно использовать многократно как в лаборатории, так и в промышленности. Дегидратация с помощью ионитов сводит к минимуму коррозию и загрязнение продуктов реакции, что имеет место при работе с минеральными кислотами.

#### Экспериментальная часть

*Дегидратация диметилвинилэтилкарбинола.* а) *В растворе бензола.* В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещено 20 г сухого катионита\*, 30 г карбинола и 50 мл бензола. При температуре кипения реакционной массы ( $70-75^\circ$ ) смесь перемешивалась в течение 6 часов, экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния и перегонялась. Получено: 21 г ( $83,6\%$ ) винилизопропенилацетилен с т. кип.  $45-46^\circ$  при 85 мм;  $n_D^{20}$  1,4975 [2], 1 г исходного карбинола с т. кип.  $53-54^\circ$  при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4760 [6] и 2 г высококипящего продукта с т. кип.  $73-75^\circ$  при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5110, который ближе не изучался.

б) *С одновременной отгонкой продукта.* В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, коленообразным холодильником, термометром и капилляром, помещено 40 г сухого катионита и 60 г карбинола. Содержимое колбы нагревалось до  $70^\circ$  в вакууме (90—100 мм); сразу же начиналась отгонка смеси воды и диенина, а через 30 минут реакция заканчивалась. Потом в один прием вливалось через капельную воронку еще 30 г карбинола и отгонка продуктов заканчивалась через 45 минут.

Содержимое приемника помещалось в делительную воронку, диенин отделялся от воды, сушился сульфатом магния и перегонялся.

\* Во всех опытах применялся эспатит КУ-1  $H^+$ .

Получено: 58,5 г (78,8%) винилизопропенилацетилена, т. кип. 45—46° при 85 мм;  $n_D^{20}$  1,4975 [2] и 3 г карбинола. Остаток в колбе экстрагировался эфиром, сушился сульфатом магния и перегонялся. Получено 12 г исходного карбинола, т. кип. 53—54° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4760 [6].

*Дегидратация метилэтилвинилэтинилкарбинола.* Аналогично предыдущему в присутствии 30 г катионита при 80—85° и в вакууме (75—80 мм) в течение 80 минут дегидратировалось 68 г метилэтилвинилэтинилкарбинола (вначале 40 г, а через 30 минут—еще 28 г). Получено: 45 г (77,6%) 5-метил-1,5-гептадиен-3-ина, т. кип. 40° при 20 мм;  $n_D^{20}$  1,5010 [2] и 3 г исходного карбинола. Из остатка в колбе получено 8 г исходного карбинола, т. кип. 63—64° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4790 [6].

*Дегидратация диэтилвинилэтинилкарбинола.* Аналогично первому опыту в присутствии 30 г катионита при 85—90° и в вакууме (60—70 мм) в течение 80 минут дегидратировалось 50 г диэтилвинилэтинилкарбинола (вначале 30 г, а через 30 минут—еще 20 г). Получено: 32 г (73,5%) 5-этил-1,5-гептадиен-3-ина, т. кип. 52—54° при 20 мм;  $n_D^{20}$  1,5015 [7] и 2,5 г исходного карбинола. Из остатка в колбе получено 9 г исходного карбинола, т. кип. 78—79° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4775 [7].

*Дегидратация винилэтинилциклогексанола.* Аналогично первому опыту в присутствии 30 г катионита при 100—110° и в вакууме (25—30 мм) в течение часа дегидратировалось 37 г карбинола. Получено: 24 г (74%) винил- $\Delta'$ -циклогексенилацетилена, т. кип. 73—74° при 6 мм;  $n_D^{20}$  1,5425 [8] и 2 г исходного карбинола, а из остатка в колбе—3,5 г вещества, т. кип. 81—82° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5185 [8].

*Дегидратация 2,2-диметил-4-винилэтинилтетрагидропиранола-4.* Смесь 15 г карбинола, 10 г сухого катионита и 50 мл бензола перемешивалась в течение 10 часов при 70—75°, затем экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния и перегонялась в вакууме. Получено 11 г (62%) соответствующего диенина с т. кип. 74—75° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,5270 [9].

## В ы в о д

Разработан новый метод дегидратации третичных винилацетиленовых спиртов в присутствии катионита эспатит КУ-1 Н<sup>+</sup>.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 14 XI 1963

## Ս. Հ. Վարդաբյան, Ս. Կ. Փիլեբյան և Ռ. Վ. Թոփմաչյան

## ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LIII. Սրբոբդայից վիճիլէթիճիկարբիճոյների ղեճիղրատացումը կատիոնիսաների ներկայությամբ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Հայտնի է, որ վինիլէթինիլալին կարբինոլններից հեշտութիւմը շուր է պակվում, երբ նրանք տաքացվում են ծծմբական, ֆոսֆորական, մրջնալին թթուների, պ-տոլուոլսուլֆոթթվի և քացախաթթվական անհիդրիդի հետ:

Վերջին տարիների հետազոտութլունները ցույց են տվել, որ կատիոնիտները կատալիզում են դեհիդրատացման ռեակցիաները, ացետալների սինթեզը, էսթերների և ացետալների ակոնոլիզը, էսթերների ացիդոլիզը և այլն:

Հետաքրքիր էր պարզաբանել կատիոնիտների օգտագործման հնարավորութլունները երրորդային վինիլացետիլենալին սպիրտների դեհիդրատացման ռեակցիալում:

Ներկա աշխատանքում մեր կողմից հաստատված է, որ երբ վինիլացետիլենալին սպիրտները 5—8 Ժամ սաքացվում են ջրածնալին ձեի բերված կատիոնիտի հետ 65—70°, նրանք ենթարկվում են դեհիդրատացման, առաջացնելով համապատասխան դիենիններ: Ավելի լավ արդլունքներ ստացվում են, երբ ռեակցիան կատարվում է բենզոլի միջավայրում, ալը դեպքում դիենիի ելքը հասնում է 85%֊ի:

Շուլց է տրված, որ ռեակցիալի պրոդուկտի ելքը նուլնպես բարձրանում է, երբ ստացվող դիենինը, գոլացմանը գոլգընթաց թորվում է ռեակցիոն խառնարդից: Չոր ջրածնալին ձեի բերված կատիոնիտի և կարբինոլի խառնուրդը տաքացվում է 65—70° վակուումում, որի խորութլունը կախված է առաջացած դիենինների եռման ջերմաստիճանից, առաջացած դիենինը թորվելով հավաքվում է ընդունարանում: Այլ դեպքում ևս ելքը հասնում է 85%֊ի:

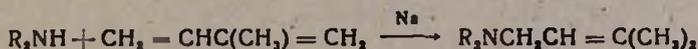
## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Усп. химии 20, 71 (1951).
2. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 695.
3. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, ЖОХ 20, 1304 (1950); Изв. АН СССР, ОХН 1947, 353; И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, ЖОХ 20, 2009 (1950).
4. К. Meyer, К. Schuster, Ber. 55, 819 (1922).
5. Ионный обмен (сборник). ИЛ, Москва, 1951, 274.
6. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 683.
7. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, ЖОХ 18, 665 (1948).
8. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 633.
9. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ 18, 1338 (1948).

Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян и А. Т. Бабаян

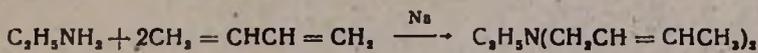
## Присоединение аминов к бутадиену

Присоединение первичных и вторичных аминов к изопрену в присутствии каталитических количеств металлического натрия происходит исключительно в положении 1,4, приводя к образованию соответствующих аминов с высокими выходами [1]:



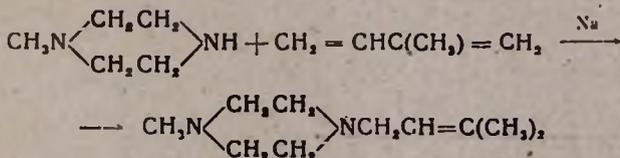
Настоящее сообщение посвящено синтезу аминов этим путем, исходя из бутадиена.

Как видно из результатов, приведенных в таблице 1, присоединение аминов к диену и в этом случае протекает по месту 1,4 и приводит к соответствующим кротиламинам. Интересно отметить, что взаимодействие этиламина с бутадиеном протекает гладко и приводит к образованию только этилдикротиламина:



в то время как при взаимодействии метиламина с бутадиеном в основном имеет место реакция теломеризации. Выделить теломеры в индивидуальном виде нам пока не удалось.

Нами осуществлено также присоединение N-метилпиперазина к изопрену; при этом получен N-метил-N'-3-метилбутен-1-илпиперазин с 90%-ным выходом:



### Экспериментальная часть

**1-Диметиламинобутен-2.** В четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и трубкой для подачи бутадиена, было помещено 120,5 г диметиламина в 500 мл абсолютного эфира и 1,5 г мелконарезанного натрия. Затем при непрерывном перемешивании было пропущено 115,9 г бутадиена так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25°. При необходимости реакционная смесь охлаждалась водой. Перемешивание продолжалось до прекращения саморазогревания. Затем реакционная смесь декантировалась с натрия и медленно отгонялся эфир. После отгонки эфира получено

Таблица 1

## Присоединение аминов к бутадену

Исходный амин	Полученный амин	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекуляр- ная формула	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		Т. пл. пикрата в °С
							найдено	вычис- лено	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	81,6	92—95/680	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N	—	1,4201	—	—	151*
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	75,5	134—136/680	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N	—	1,4282	—	—	79—80 [3]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> **	65	61—63/10	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N	0,7977	1,4489	51,77	51,39	91***
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> **	56,8	58—59/20	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N	0,8396	1,4571	40,55	40,41	96—97
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> **	74,1	51—52/10	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N	0,8469	1,4643	45,31	45,04	90—91
CH <sub>3</sub> N $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$ NH	CH <sub>3</sub> N $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$ NCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> **	84,5	72—74/10	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub>	0,8698	1,4689	48,98	49,29	222
CH <sub>3</sub> N $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$ NH	CH <sub>3</sub> N $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$ NCH <sub>2</sub> CH=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> **	91,6	87/11	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>	0,8740	1,4720	53,35	53,59	210

\* Т. пл. йодметилата [2].

\*\* Описываются впервые.

\*\*\* Т. пл. оксалата.

173 г (81,6%) 1-диметиламинобутена-2. Константы этого и описанных ниже соединений приведены в таблице.

*1-Диэтиламинобутен-2.* Через смесь 80 г диэтиламина и 1 г мелконарезанного натрия при непрерывном перемешивании пропущено 60 г бутадиена так, чтобы температура смеси не превышала 25°. Перемешивание продолжалось до прекращения саморазогревания. Реакционная смесь декантировалась от натрия и подвергалась разгонке. После отгонки не вошедших в реакцию диэтиламина и бутадиена получено 107 г (75,5%) 1-диэтиламинобутена-2.

*Этил-ди-(бутен-2-ил)-амин.* Через смесь 18 г этиламина, 200 мл абсолютного бензола и 1 г мелконарезанного натрия при непрерывном перемешивании и охлаждении водой пропущено 43,2 г бутадиена. Перемешивание продолжалось до прекращения саморазогревания. Остаток натрия разложен водой, реакционная смесь подкислена соляной кислотой до кислой реакции. Солянокислый слой отделен от бензола, подщелочен и несколько раз экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен над сульфатом магния и перегнан. После отгонки эфира получено 40 г (65%) этилдикротиламина.

Найдено %: С 78,71; Н 12,75; N 8,92

$C_{10}H_{19}N$ . Вычислено %: С 78,43; Н 12,41; N 9,16.

*Оксалат.* плавится при 91°.

Найдено %: N 5,78

$C_{12}H_{21}NO_4$ . Вычислено %: N 5,76.

*N-Бутен-2-илпирролидин.* Опыт проводили аналогично предыдущему. Из смеси 7,1 г пирролидина в 25 мл абсолютного бензола, 0,5 г мелконарезанного натрия и 5,4 г бутадиена получено 7,1 г (56,8%) N-бутен-2-илпирролидина.

Найдено %: С 76,08; Н 12,41; N 11,46

$C_8H_{15}N$ . Вычислено %: С 76,8; Н 12,0; N 11,2.

*Пикрат,* перекристаллизованный из спирта, плавится при 96—97°.

Найдено %: N 15,94

$C_{14}H_{18}N_4O_7$ . Вычислено %: N 15,8.

*N-Бутен-2-илпиперидин.* Опыт проводили аналогично предыдущему. Из смеси 8,5 г пиперидина в 25 мл абсолютного бензола, 0,5 г мелконарезанного натрия и 6 г бутадиена получено 10,3 г (74,1%) N-бутен-2-илпиперидина.

Найдено %: С 77,91; Н 12,24; N 10,58

$C_9H_{17}N$ . Вычислено %: С 77,69; Н 12,23; N 10,07.

*Пикрат,* перекристаллизованный из спирта, плавится при 90—91°.

Найдено %: N 15,23

$C_{15}H_{20}N_4O_7$ . Вычислено %: N 15,21.

*N*-Метил-*N'*-бутен-2-илпиперазин. Из смеси 20 г *N*-метилпиперазина в 25 мл абсолютного эфира, 0,5 г мелко нарезанного натрия и 10,8 г бутадиена получено 26,1 г (84,5%) *N*-метил-*N'*-бутен-2-илпиперазина.

Найдено %: С 70,20; Н 11,50; N 18,20

$C_9H_{15}N_2$ . Вычислено %: С 70,14; Н 11,68; N 18,18.

Пикрат разлагается при 222°.

Найдено %: N 17,99

$C_{15}H_{21}N_5O_7$ . Вычислено %: N 18,30.

*N*-Метил-*N'*-3-метилбутен-2-илпиперазин. Смесь 10 г *N*-метилпиперазина, 7 г изопрена и 0,7 г натрия перемешивалась в течение 20 минут; температура реакционной смеси поднялась до 70°. Перемешивание продолжали еще 30 минут. Обычной обработкой получено 15,4 г (91,6%) *N*-метил-*N'*-3-метилбутен-2-илпиперазина.

Найдено %: С 72,50; Н 12,04; N 17,09

$C_{10}H_{20}N_2$ . Вычислено %: С 71,42; Н 11,92; N 16,66.

Пикрат разлагается при 210°.

Найдено %: N 18,10

$C_{22}H_{28}N_6O_{14}$ . Вычислено %: N 17,62.

## В ы в о д ы

1. Присоединение аминов к бутадиеву в присутствии каталитических количеств натрия происходит исключительно в положении 1,4 и приводит к соответствующим *N*-кротиламинам.

2. Впервые описываются *N*-кротилпирролидин, *N*-кротилпиперидин, этилдикротиламин, *N*-метил-*N'*-кротилпиперазин и *N*-метил-*N'*-3-метилбутен-2-илпиперазин.

Институт органической химии

АН, АрмССР

Поступило 7 I 1964

Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Է. Ա. Գրիգորյան և Ա. Թ. Բաբայան

## ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻՆ

### Ա մ ֆ ո փ ու մ

Նախկինում ցույց ենք տվել, որ նատրիումի կատալիտիկ քանակության ներկայությամբ ամինները միանում են իզոպրենին բացառապես 1,4-դիրքում, առաջացնելով համապատասխան *N*-3-մեթիլբրոտեն-2-իլամիններ:

Ներկա աշխատանքում իրագործել ենք մի շարք ամինների միացումը բուտադիենին: Այս դեպքում նույնպես միացումը տեղի է ունենում 1,4-դիրքում և ստացվում են համապատասխան *N*-կրոտիլամիններ: Հարկ ենք համարում նշել նաև, որ մեթիլամինի և բուտադիենի փոխներգործության ժա-

մանակ հիմնականում ընթանում է տելոմերիզացիայի ուղղությամբ: Մեզ առարժև չի հաջողվել անջատել տելոմերները մաքուր վիճակում:

Ներկա աշխատանքում իրագործել ենք նաև N-մեթիլպիպերազինի միացումը իզոպրենին: Արդյունքները բերված են աղյուսակում:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 31 (1963).
2. C. Mannich, E. Margotte, Ber. 68, 273 (1935).
3. W. G. Ioung, J. D. Webb, H. L. Goering, J. Am. Chem. Soc. 73, 1076 (1951).

С. Г. Мацюян и Н. М. Морзян

## Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

### XXXIII. Изучение совместной полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола с виниловыми мономерами

Сополимеры диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК) и диеновых мономеров привлекали внимание исследователей еще на заре развития промышленности синтетических каучуков. Из патентных данных известно, что при совместной полимеризации бутадиена и изопрена с ДМВЭК образуются каучукообразные полимеры [1, 2]. Позднее появились более подробные данные о получении и свойствах указанных гидроксилсодержащих каучуков: вулканизаты на основе сополимеров бутадиена и изопрена с ДМВЭК, полученных в эмульсионной системе, обладали высоким сопротивлением разрыву, хорошей теплостойкостью и бензостойкостью [3—6]. В целях улучшения физико-механических свойств каучуков были получены также тройные сополимеры бутадиена, ДМВЭК и стирола или акрилонитрила [7, 8]. В последнее время Шостаковский и сотрудники [9] исследовали сополимеризацию ДМВЭК с винилпирролидоном и винилкапролактамом и нашли, что полученные сополимеры растворимы в спирте и всегда обогащены звеньями карбинола по сравнению с исходной смесью мономеров.

В указанных работах основное внимание было направлено на получение продуктов, главным образом каучуков, пригодных для промышленных целей; никаких попыток выявить количественные закономерности процессов сополимеризации и изучить строение образующихся сополимеров не делалось.

После предложения радикально-цепного механизма полимеризации винилэтинилкарбинолов и изучения строения их гомополимеров [10—12] казалось необходимым исследовать реакции сополимеризации с участием винилэтинилкарбинолов. В настоящей работе изложены результаты совместной полимеризации ДМВЭК со стиролом (СТ), акрилонитрилом (АН), хлористым винилиденом (ХВ), метилметакрилатом (ММА) и винилацетатом (ВА). Изучение совместной полимеризации указанных систем проводилось в блоке в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила (от общего количества мономеров) при 70°. В случае системы ДМВЭК—АН сополимеризация осуществлялась при 40° в присутствии 1 мол. % инициатора. Молярные соотношения компонентов в исходной смеси мономеров варьировались в широком интервале (от 3 до 90 мол. % ДМВЭК). Продукты сополимеризации всех составов представляют собой линейные полимеры, растворимые в низ-

ших спиртах, ацетоне, уксусной кислоте. Состав сополимеров вычислялся по результатам элементарного анализа и по данным определения ацетатных и метакрилатных групп. О длине макромолекулярной цепи сополимера судили по результатам определения величин приведенной вязкости 0,5%-ных растворов или характеристической вязкости в этиловом спирте.

Для количественной характеристики способности ДМВЭК к реакции сополимеризации с виниловыми мономерами нами вычислены относительные активности мономеров.

В таблицах 1—5 приведены некоторые свойства полученных сополимеров и данные, необходимые для расчета констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ . На основании результатов анализа построены графики состава сополимеров ДМВЭК со СТ, АН, ХВ, ММА и ВА (рис. 1).

Таблица 1  
Сополимеризация диметилвинилэтинилкарбинола ( $M_1$ ) со стиролом ( $M_2$ )

Исходная смесь мономеров в мол. %		Время сополимеризации в минутах	Глубина сополимеризации		Элементарный состав сополимера в %			Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Приведенная вязкость сополимера	Т. размягчения сополимера в °С
$M_1$	$M_2$		в %	в %/час	С	Н	О	ДМВЭК	СТ		
50	50	30	4,17	8,34	81,40	9,20	9,40	63,24	36,76	—	115—135
40	60	15	4,77	6,36	83,17	8,95	7,88	52,61	47,39	0,222	—
30	70	45	3,25	4,33	85,09	8,48	6,43	42,20	57,80	0,195	110—125
20	80	45	2,60	3,73	87,20	8,30	4,50	29,58	70,42	—	—
10	90	60	2,70	2,70	89,15	8,36	2,49	15,97	84,03	0,145	105—120

Таблица 2  
Сополимеризация диметилвинилэтинилкарбинола ( $M_1$ ) с акрилонитрилом ( $M_2$ )

Исходная смесь мономеров в мол. %		Время сополимеризации в минутах	Глубина сополимеризации		Содержание азота в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		[ $\eta$ ]*	Т. размягчения сополимера в °С
$M_1$	$M_2$		в %	в %/час		ДМВЭК	АН		
70	30	445	20,24	2,73	5,00	67,35	32,65	0,51	90—110
60	40	485	22,05	2,72	5,52	64,57	35,43	0,47	90—110
30	70	625	21,62	2,07	8,94	48,48	51,52	—	—
20	80	685	20,67	1,84	9,85	44,20	55,80	0,31	95—115
10	90	775	17,32	1,21	11,62	38,00	62,00	—	95—115

\* Характеристическая вязкость.

Константы сополимеризации определяли с помощью общеизвестного уравнения Майо и Льюиса [13] методом пересечения прямых для малых глубин превращения ( $<10\%$ ). В случае системы ДМВЭК—АН для высоких глубин превращений константы  $r_1$  и  $r_2$  были вычислены также интегральным методом; при этом полученные данные хорошо совпали.

Таблица 3

Сополимеризация диметилвинилэтинилкарбинола ( $M_1$ ) с хлористым винилиденом ( $M_2$ )

Исходная смесь мономеров в мол. %		Время сополимеризации в минутах	Глубина сополимеризации		Содержание хлора в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Приведенная вязкость сополимера	Т. размягчения сополимера в °С
$M_1$	$M_2$		в %	в %/час		ДМВЭК	ХВ		
90	10	30	8,11	16,22	3,12	95,20	4,80	0,220	100—110
80	20	30	7,05	14,10	7,70	88,24	11,76	—	95—105
70	30	75	10,50	8,40	9,61	85,36	14,64	—	95—105
50	50	120	8,75	4,37	15,10	70,51	29,49	0,120	90—100
30	70	210	8,15	2,33	29,65	56,77	43,23	—	90—100
20	80	210	5,04	1,44	33,41	51,12	48,88	—	85—95
10	90	240	4,71	1,18	40,24	41,86	58,14	0,064	—

Таблица 4

Сополимеризация диметилвинилэтинилкарбинола ( $M_1$ ) с метилметакрилатом ( $M_2$ )

Исходная смесь мономеров в мол. %		Время сополимеризации в минутах	Глубина сополимеризации		Содержание метилметакрилатных гр. пп в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Приведенная вязкость сополимера	Т. размягчения сополимера в °С
$M_1$	$M_2$		в %	в %/час		ДМВЭК	ММА		
80	20	30	9,35	18,70	31,41	66,50	33,50	0,272	75—85
60	40	45	8,88	11,84	41,70	55,97	44,03	0,216	70—80
30	70	120	14,63	7,31	53,65	43,99	56,01	0,129	67—77
20	80	150	15,89	6,35	60,90	36,86	63,14	—	—
10	90	180	17,24	5,78	77,90	20,51	79,49	0,098	75—85

Таблица 5

Полимеризация диметилвинилэтинилкарбинола ( $M_1$ ) с винилацетатом ( $M_2$ )

Исходная смесь мономеров в мол. %		Время сополимеризации в минутах	Глубина сополимеризации		Содержание ацетатных групп в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Приведенная вязкость сополимера	Т. размягчения сополимера в °С
$M_1$	$M_2$		в %	в %/час		ДМВЭК	ВА		
90	10	—	—	—	1,16	97,86	2,14	—	—
70	30	—	—	—	2,28	95,63	4,37	—	—
50	50	45	6,38	8,64	3,80	93,39	6,61	0,164	75—85
35,5	64,5	—	—	—	5,42	89,92	10,38	—	—
30	70	360	8,22	1,33	5,94	68,62	11,38	—	—
10	90	420	7,74	1,10	18,22	68,38	31,62	0,066	75—85
5	95	480	5,48	0,68	25,32	55,13	44,87	—	—
3	97	1020	5,48	0,32	32,03	44,67	55,33	—	—

На основе найденных величин  $r_1$  и  $r_2$  и применяя для виниловых мономеров известные значения факторов активности\*  $Q_2$  и  $e_2$  из эмпирического уравнения Алфрея и Прайса [13], были определены удельная активность  $Q_1$  и полярность  $e_1$  для ДМВЭК. Полученные результаты сведены в таблице 6:

\* Средние значения  $Q_2$  и  $e_2$  виниловых мономеров были заимствованы из [13]

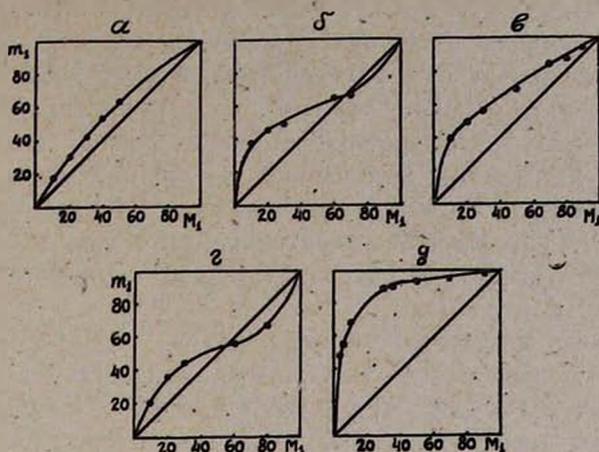


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси.  $m_1$  — молярная доля ДМВЭК в сополимере;  $M_1$  — молярная доля ДМВЭК в смеси мономеров; а — ДМВЭК—СТ; б — ДМВЭК—АН; в — ДМВЭК—ХВ; г — ДМВЭК—ММА; д — ДМВЭК—ВА.

Таблица 6

Значения констант сополимеризации и факторов активности

Система $M_1-M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$e_1$	$Q_1$
ДМВЭК—СТ	$1,66 \pm 0,15$	$0,66 \pm 0,03$	1,095	0,60	-0,86	1,74
ДМВЭК—АН	$0,58 \pm 0,07^*$	$0,11 \pm 0,02^*$	0,053	1,88	-0,79	1,34
ДМВЭК—ХВ	$2,13 \pm 0,25$	$0,075 \pm 0,025$	0,160	0,47	-0,75	1,17
ДМВЭК—ММА	$0,38 \pm 0,08$	$0,31 \pm 0,04$	0,118	2,63	-1,06	1,32
ДМВЭК—ВА	$16,2 \pm 1,2$	$0,027 \pm 0,007$	0,437	0,06	-1,13	1,17
Средняя					-0,92	1,35

\* По интегральному методу  $r_1 = 0,53 \pm 0,11$ ;  $r_2 = 0,095 \pm 0,025$ .

### Обсуждение результатов

Из данных таблиц 1—6 видно, что увеличение содержания карбинольных звеньев в сополимере приводит к повышению как молекулярного веса, так и температуры размягчения сополимера.

Как показывают кривые состава сополимеров (рис. 1) и значения констант сополимеризации мономеров (табл. 6), ДМВЭК является более активным компонентом, чем виниловые мономеры (СТ, АН, ХВ, ММА, ВА); мономерный карбинол более склонен к присоединению к своему радикалу и радикалу виниловых мономеров, чем виниловые мономеры к собственному радикалу и радикалу ДМВЭК. Как и следовало ожидать, общая скорость сополимеризации постепенно и плавно уменьшается при увеличении количества менее активного мономера (винилового мономера) в исходной смеси. Из полученных данных следует.

что сополимеры со СТ, ХВ и ВА обогащены активным мономером (ДМВЭК) при всех соотношениях исходной смеси, а сополимеры с АН и ММА—при исходных смесях, содержащих ДМВЭК до 65 и 55 мол. % соответственно; при последующих же соотношениях сополимеры обогащены указанными виниловыми мономерами, причем в этих случаях имеется момент азеотропной сополимеризации. В случае системы ДМВЭК—ВА реакционноспособность и без того неактивного мономера ВА подавляется очень активным ДМВЭК, поэтому присоединение винилацетатного радикала к своему мономеру происходит незначительно ( $r_2 = 0,027$ ).

Относительные активности всех взятых мономеров к радикалу карбинола ( $1/r_1$ ), как видно из таблицы 6, располагаются в следующем порядке: ММА > АН > ДМВЭК > СТ > ВХ > ВА. Величины произведения констант сополимеризации ( $r_1 \cdot r_2$ ) свидетельствуют о том, что изученные системы по эффекту чередования мономеров в сополимерах образуют ряд: ДМВЭК—АН > ДМВЭК—ММА > ДМВЭК—ХВ > ДМВЭК—ВА > ДМВЭК—СТ.

Как известно, факторы активности мономеров  $Q$  и  $e$  закономерно зависят от строения мономеров. Эти две величины дают нам возможность сравнить ДМВЭК с другими мономерами и определить его место в ряду многочисленных мономерных соединений. Как видно из таблицы 6, постоянство значений удельной активности  $Q$  и полярности  $e$  ДМВЭК, вычисленных из различных пар мономеров, довольно хорошо соблюдается, что указывает на достаточную точность определения  $r_1$  и  $r_2$ . ДМВЭК, как соединение с сопряженными двойной и тройной связями, имеет более высокое значение удельной активности ( $Q = 1,35$ ), чем виниловые мономеры. По значениям  $Q$  и  $e$  ДМВЭК близок ряду мономеров с сопряженными двойными связями (бутадиен, изопрен, стирол). Полученные для ДМВЭК значения  $Q$  и  $e$  хорошо согласуются с экспериментальными данными. Например, незначительная чередуемость и наибольшая неупорядоченность ( $r_1 \cdot r_2 = 1,095$ ), действительно, наблюдается в случае мономерной пары ДМВЭК—СТ, в которой мономеры мало отличаются по полярности ( $e_1 = -0,92$ ;  $e_2 = -0,80$ ); с другой стороны, высокая чередуемость ( $r_1 \cdot r_2 = 0,053$ ) имеет место при сополимеризации ДМВЭК с АН; эти мономеры сильно отличаются по полярности ( $e_1 = -0,92$ ;  $e_2 = +1,2$ ).

Практическая ценность найденных констант  $Q$  и  $e$  заключается в том, что можно предсказать поведение ДМВЭК в реакциях сополимеризации в других неизученных комбинациях. Исходя из этих данных, мы подсчитали относительные активности  $r_1$  и  $r_2$  при сополимеризации ДМВЭК с некоторыми мономерами без предварительных экспериментальных исследований (табл. 7).

Из данных таблицы 7 видно, что ДМВЭК должен быть более активным мономером, чем винилхлорид, и сополимеры будут всегда обогащены карбинольным компонентом, как и в случае изученных нами виниловых мономеров. При сополимеризации ДМВЭК с диеновыми

Таблица 7

Расчетные значения относительных активностей при сополимеризации некоторых мономеров с ДМВЭК ( $M_1$ ;  $Q_1 = 1,35$ ;  $e_1 = -0,92$ )

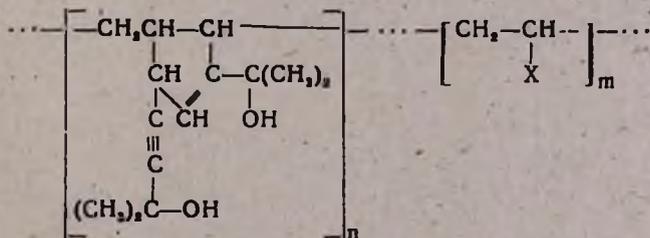
Мономер $M_2$	$Q_2^*$	$e_2^*$	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$
винилхлорид	0,034	+0,20	12,8	0,022	0,28
бутадиен	1,33	-0,80	0,93	1,06	0,98
изопрен	3,33	-1,22	0,53	1,71	0,90
хлоропрен	8,00	+0,20	0,054	5,20	0,28

\* Средние значения заимствованы из [13,14].

мономерами—изопреном и хлоропреном должно иметь место обратное явление. В случае системы ДМВЭК—бутадиен оба мономера должны реагировать друг с другом почти с одинаковой активностью и при этом должно соблюдаться условие образования азеотропного сополимера при любом соотношении исходных мономеров. Чередуемость будет преобладать в сополимерах ДМВЭК с винилхлоридом и хлоропреном, а самым нерегулярным сополимером будет система ДМВЭК—бутадиен.

Конечно, предсказание о поведении ДМВЭК в реакциях сополимеризации является приближенным, поскольку сама схема  $Q-e$  Алфрея и Прайса имеет полукачественный и эмпирический характер. Однако в последнее время эта схема с успехом применяется многими исследователями для установления соотношения между реакционной способностью (активностью) и строением мономеров.

Полученные значения констант сополимеризации и факторов активности дают основание полагать, что участки сополимера, состоящие из звеньев ДМВЭК, аналогично гомополимерам винилэтинилкарбинолов должны содержать циклическую структуру. Ранее нами было установлено, что полимерное звено винилэтинилкарбинолов образуется циклизацией двух молекул мономера и содержит по одной двойной (в пятичленном кольце) и тройной связи [10, 11]. Согласно этому механизму, состав продуктов сополимеризации ДМВЭК с виниловыми мономерами ( $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ) можно представить следующим образом:



Действительно, если растущие радикалы более склонны к присоединению мономерного карбинола, чем виниловых мономеров, то в процессе сополимеризации создаются условия, благоприятствующие обра-

зованию циклических группировок, аналогично тому, как это имеет место при гомополимеризации ДМВЭК.

Для экспериментальной проверки циклического строения полученных сополимеров мы использовали реакции щелочного расщепления и бромирования [11]. Известно, что при нагревании соединений, содержащих  $(\text{CH}_2)_2\text{CONC}\equiv\text{C}$ -группы, в присутствии небольшого количества щелочи происходит количественное отщепление ацетона (в виде 2,4-динитрофенилгидразона). Остаточную ненасыщенность, характеризующую степень циклизации, определяли бромированием бромид-броматной смесью ацетилованных звеньев сополимеров ДМВЭК\*. Замену гидроксильных групп на ацетатные производили прямым ацелированием с помощью уксусного ангидрида или путем сополимеризации ацетата ДМВЭК с виниловыми мономерами. Следует отметить, что нами специально были определены относительные активности мономеров при сополимеризации ацетата ДМВЭК со СТ ( $r_1=1,32\pm 0,13$ ;  $r_2=0,53\pm 0,08$ ), величины которых оказались довольно близкими к константам сополимеризации системы ДМВЭК-СТ ( $r_1=1,66$ ;  $r_2=2,66$ ). Результаты определения степени циклической сополимеризации для некоторых образцов сополимеров приведены в таблицах 8 и 9.

Таблица 8

Определение степени циклической сополимеризации методом щелочного расщепления

Виниловый мономер	Навеска сополимера в г	Содержание звеньев ДМВЭК в сополимере в мол. %	Кол-во полученного 2,4-динитрофенилгидразона ацетона в г	Степень циклических звеньев ДМВЭК в сополимере в %
СТ	1,0	52,61	0,600	102,5
СТ	1,0	42,20	0,450	95,4
АН	1,0	64,57	0,987	114,2
ММА	1,0	36,86	0,386	90,0

Таблица 9

Определение степени циклической сополимеризации методом бромирования

Виниловый мономер	Навеска сополимера в г	Содержание звеньев ацетата ДМВЭК в сополимере в мол. %	Кол-во израсходованного брома в г	Степень циклических звеньев ДМВЭК в сополимере в %
СТ	0,0586	87,70	0,0935	114,6
СТ	0,0645	60,21	0,0758	108,0
СТ	0,0541	28,05	0,0344	110,8
ВА	0,0572	71,10	0,0790	107,7

\* Количество брома, присоединенного к продуктам циклической и предполагаемой винильной гомополимеризации неацелированных звеньев ДМВЭК одно и то же [11].

На основании анализов следует, что участки сополимера, состоящие из ДМВЭК, в основном содержат циклические звенья. Однако полученные завышенные результаты (более 100% степени циклизации), если не относить их к погрешностям методов определения, заставляют предполагать наряду с циклизацией также некоторую долю винильной сополимеризации за счет двойной связи ДМВЭК.

Образование циклических звеньев в цепи сополимеров ДМВЭК и виниловых мономеров подтверждается исследованием ИК-спектров. В некоторых очищенных образцах этих сополимеров наряду с полосой поглощения ацетиленовой связи ( $2220-2225\text{ см}^{-1}$ ) были обнаружены частоты ( $1645-1655\text{ см}^{-1}$ ), относящиеся к двойной связи циклопентеновых колец [11].

### Экспериментальная часть

В реакцию сополимеризации брали свежеперегнанный диметилвинилэтинилкарбинол [11]. Виниловые мономеры: стирол, акрилонитрил, хлористый винилиден, метилметакрилат и винилацетат—очищали по общеизвестным методам. Перекись бензоила очищали двукратным переосаждением из хлороформного раствора метанолом; т. пл.  $104-105^\circ$ .

Сополимеризацию проводили обычным путем. В стеклянные ампулы помещали рассчитанную смесь мономеров и перекиси бензоила (0,5 мол. % от смеси мономеров), ампулы охлаждали ( $-10^\circ$ ), продували чистым азотом, после вакуумирования запаивали и нагревали в термостате при  $70^\circ$ . Процесс сополимеризации обрывали глубоким охлаждением и одновременным разбавлением растворителем (метанол, ацетон). Сополимеры, содержащие АН, ХВ и ВА, выделяли осаждением из метанольных растворов водой, а сополимеры ДМВЭК с ММА и СТ—из ацетонового раствора петролевым эфиром. Для установления степени превращения полученные сополимеры сушили в вакууме при  $55-60^\circ$  до постоянного веса.

Определение температуры размягчения, вязкости и остаточной ненасыщенности сополимеров и их ацетилирование проводили как описано ранее [11].

### В ы в о д ы .

1. Исследована совместная полимеризация диметилвинилэтинилкарбинола со стиролом, акрилонитрилом, хлористым винилиденом, метилметакрилатом и винилацетатом и определены относительные активности ( $r_1$  и  $r_2$ ) указанных пар мономеров.

2. Из данных, полученных для изученных систем, подсчитаны удельная активность диметилвинилэтинилкарбинола ( $Q = 1,35$ ) и его полярность ( $e = -0,92$ ).

3. Предсказано возможное поведение диметилвинилэтинилкарбинола при сополимеризации с бутадиеном, изопреном, хлористым винилом и хлоропреном по схеме  $Q - e$  Алфрея и Прайса.

4. Найдено, что при всех изученных системах образуются линейно-циклические растворимые сополимеры.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 26 V 1964

Ս. Գ. Մաջույան և Ն. Մ. Մորլյան

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXIII. Գիմեթիլվինիլէթինիկարբինոլի և վինիլային մոնոմերների համատեղ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատության մեջ ուսումնասիրվել է դիմեթիլվինիլէթինիկարբինոլի համատեղ պոլիմերացումը ստիրոլի, ակրիլանիտրիլի, վինիլիդենքլորիդի, մեթիլմեթակրիլատի և վինիլացետատի հետ:

Համատեղ պոլիմերացման ռեակցիան կատարվել է բոլորում,  $70^{\circ}\text{C}$ -ում, բենզոլի պերօքսիդի ( $0,5$  մոլ.  $\%$ ) ներկայությամբ:

Որոշվել է նշված հինգ զույգ մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունը  $r_1$  և  $r_2$ : Ցույց է տրված, որ բոլոր ուսումնասիրված սխտեմներում դիմեթիլվինիլէթինիկարբինոլը ավելի ակտիվ մոնոմեր է, քան վինիլային մոնոմերները:

Հաշված են դիմեթիլվինիլէթինիկարբինոլի ակտիվության ֆակտորները՝ պոլլարացման ( $e = -0,92$ ) և տեսակարար ակտիվության ( $Q = 1,35$ ) մեծությունները:

Առանց փորձնական ուսումնասիրության Ալֆրեյ-Պրայսի  $Q - e$  սխեմայի օգնությամբ գուշակվել է բուտադիենի, իզոպրենի, վինիլքլորիդի և քլորոպրենի հետ համատեղ պոլիմերացման ղեկավար դիմեթիլվինիլէթինիկարբինոլի հնարավոր վարքագիծը:

Գտնված է, որ բոլոր ուսումնասիրված սխտեմների ղեկավարում են զծային—լուծելի սոպոլիմերներ, որոնց կարբինոլային հատվածները վինիլէթինիկարբինոլների հոմոպոլիմերների նման պարունակում են ցիկլիկ օղակներ: Մտացված սոպոլիմերների ցիկլիկ կառուցվածքը հաստատված է քիմիական և սպեկտրալ եղանակներով:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Франц. пат. 831438, 1937 [С. А. 33, 2764 (1939)].
2. Англ. пат. 497841, 1938 [С. А. 33, 4463 (1939)].
3. H. W. Starkweather, P. O. Bare, A. S. Carter, F. B. Hill, Jr. V. R. Hurka, C. J. Mighton, P. A. Sanderes, H. W. Walker, M. A. Youker, Ind. Eng. Chem. 39, 210 (1947).

4. R. W. Laundrie, M. Feldon, A. L. Podde, *Ind. Eng. Chem.* **48**, 794 (1954).
5. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, Л. С. Ясенкова, Г. И. Аликберова, Л. В. Ясько, *Каучук и резина* **5**, 1 (1962).
6. Т. Д. Нагибина, Л. С. Ясенкова, Г. И. Аликберова, Л. В. Ясько, *Каучук и резина* **7**, 6 (1962).
7. Синтетический каучук. ГХИ, Ленинград, 1957, 717.
8. Патент США 2424182, 1944 [Zbl. 118, 1627 (1947)].
9. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Ф. Ибрагимов, *Высокомолекулярное соединение* **7**, 976 (1961).
10. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Альб. А. Саакян, *Изв. АН АрмССР, ХН* **15**, 405 (1962).
11. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, *Изв. АН АрмССР, ХН* **16**, 347 (1963); **17**, 319 (1964); *Высокомолекулярное соединение* **8**, 945 (1964).
12. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, *Изв. АН АрмССР, ХН* **16**, 159 (1963).
13. Т. А. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, *Сополимеризация*. ИЛ, Москва, 1953.
14. L. I. Young, *J. Polymer. Sci.* **54**, 411 (1961).

А. А. Ароян

## Хлорметилирование некоторых *o*-алкоксибромбензолов

Ранее нами было исследовано хлорметилирование ряда алкоксибензолов, содержащих алкильные [1] и карбалкоксильные радикалы в различных положениях ароматического ядра.

В данной работе приводятся результаты, полученные при хлорметилировании *o*-алкоксибромбензолов, и некоторые пути применения полученных продуктов в органическом синтезе.

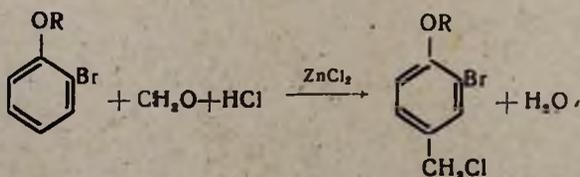
В литературе имеется несколько сообщений по хлорметилированию *o*-, *m*-, *p*-хлор- [3] и *p*-броманизолов [4], однако данных по хлорметилированию *o*-алкоксибромбензолов мы не нашли. Отдельные хлорметилпроизводные этих соединений, описанные в литературе, получены другим путем. В частности, 3-бром-4-метоксибензилхлорид синтезирован действием хлористого водорода на 3-бром-4-метоксибензильный спирт [5], а 3-бром-4-бутоксibenзилхлорид хлорированием 3-бром-4-бутокситолуола [6].

Сопоставляя литературные данные по хлорметилированию галоген- и алкоксигалогензамещенных бензолов с данными, полученными нами при хлорметилировании алкоксибензолов, можно было полагать, что *o*-алкоксибромбензолы будут хлорметилироваться труднее, чем незамещенные алкоксибензолы.

Для получения сравнительных данных хлорметилирование *o*-бромфенетола мы проводили в условиях, описанных нами ранее для фенетола [7]: действием формалина и соляной кислоты в среде бензола без применения катализатора.

Выяснилось, что при этом получают только следы хлорметилпроизводного. Увеличение количества формалина, хлористого водорода и продолжительности реакции, как это описано для бутоксибензола [7], не дало удовлетворительных результатов (выход составлял всего 8–10%).

В дальнейшем хлорметилирование *o*-алкоксибромбензолов нами проводилось действием хлористого водорода и параформальдегида в присутствии безводного хлористого цинка:



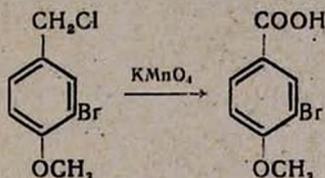
R=CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

*o*-Броманизол и *o*-бромфенетол в указанных условиях удалось хлорметилировать с 74- и 66%-ными выходами соответственно. Однако выяснилось, что в этом ряду, как и в ряду незамещенных алкоксибензолов, увеличение алкильного радикала значительно затрудняет введение хлорметильной группы, вследствие чего выход соответствующего хлорметилпроизводного значительно уменьшается. Так, в тех же условиях *o*-бутоксидбромбензол хлорметируется всего с 37%-ным выходом.

Увеличение количества параформальдегида, хлористого цинка и продолжительности реакции не привело к заметному увеличению выхода продукта реакции, а повышение температуры способствовало образованию высококипящей фракции.

Интересно отметить, что в отличие от метилового эфира *o*-изопропоксидбензойной кислоты [8], где при хлорметилировании отщепляется изопропиловый радикал, *o*-изопропоксидбромбензол вступает в реакцию нормально.

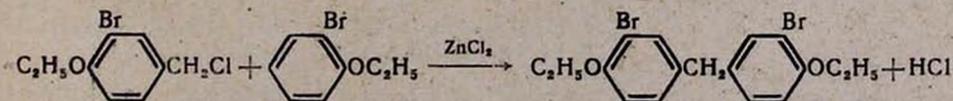
Положение хлорметильной группы в синтезированных соединениях установлено на примере 3-бром-4-метоксибензилхлорида окислением перманганатом калия в щелочной среде до описанной в литературе 3-бром-4-метоксибензойной кислоты:



При хлорметилировании *o*-алкоксибромбензолов кроме соответствующих бензилхлоридов получается некоторое количество высококипящей фракции. Повторной перегонкой, а в некоторых случаях перекристаллизацией из этих фракций выделены и охарактеризованы индивидуальные соединения.

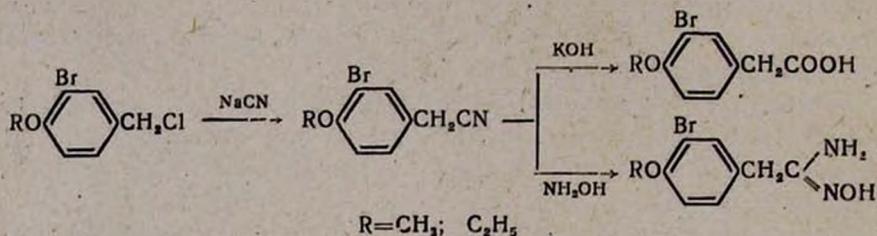
Данные элементарного анализа и физико-химические константы этих соединений соответствуют ди-(3-бром-4-алкоксифенил)-метанам. Возможно, эти соединения образуются в реакционной среде благодаря наличию безводного хлористого цинка взаимодействием полученного бензилхлорида с еще не вступившим в реакцию 2-алкоксибромбензолом.

Для подтверждения этого предположения и установления структуры этих соединений мы взаимодействием 3-бром-4-этоксидбензилхлорида и 2-этоксидбромбензола в присутствии безводного хлористого цинка синтезировали ди-(3-бром-4-этоксифенил)-метан:

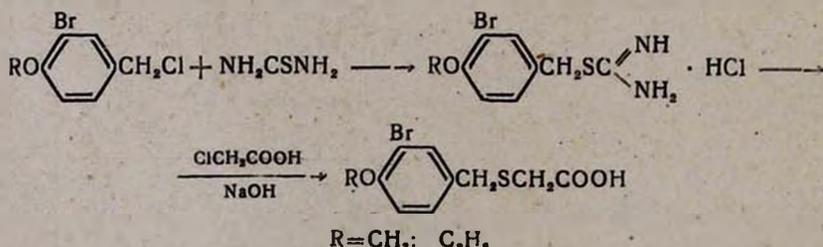


Сравнение точек плавления и ИК-спектров этого вещества и продукта, полученного при хлорметилировании 2-этоксибромбензола, не оставляет сомнения в их идентичности.

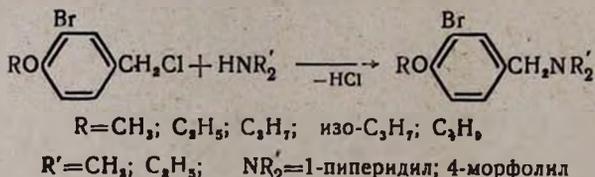
3-Бром-4-алкоксибензилхлориды нами использованы в синтезах некоторых веществ, представляющих интерес для испытания биологической активности или в качестве промежуточных продуктов. В частности, взаимодействием с цианистым натрием в среде абсолютного ацетона синтезированы соответствующие нитрилы, которые далее переведены в 3-бром-4-алкоксифенилуксусные кислоты и их амидоксимы:



Присоединением 3-бром-4-алкоксибензилхлоридов к тиомочевине получают хорошо кристаллизующиеся соли S-замещенной тиомочевины. Последние действием хлоруксусной кислоты в щелочной среде переведены в 3-бром-4-алкоксибензилмеркаптоуксусные кислоты:



Взаимодействием 3-бром-4-алкоксибензилхлоридов с некоторыми вторичными аминами синтезированы соответствующие аминопроизводные:



Эти соединения, а также вышеуказанные амидоксимы представляют интерес для испытания их симпатолитических свойств [9 10]. Они переведены в хлоридаты, йодметилаты и йодэтилаты, а амидоксимы — в хлоридаты.

### Экспериментальная часть

**2-Алкоксибромбензолы.** К раствору этилата натрия, приготовленному из 12,6 г (0,55 г-ат.) натрия и 200 мл абсолютного этанола,

приливают 86,5 г (0,5 моля) 2-бромфенола, затем 0,6 моля бромистого алкила (при получении 2-метоксипроизводного применен йодистый метил), смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. Отгоняют растворитель, к остатку приливают 100 мл воды, маслянистый слой экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают 20%-ным раствором едкого кали, сушат над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. 2-Изопропоксибромбензол в литературе не описан. Выход 80,0%;  $d_4^{20}$  1,3391;  $n_D^{20}$  1,5400.  $M_{RD}$  найдено 50,40; вычислено 49,57.

Найдено %: Br 36,82  
 $C_9H_{11}BrO$ . Вычислено %: Br 37,15.

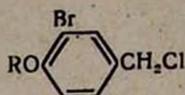
Выходы остальных 2-алкоксибромбензолов 90—93%. Физико-химические константы синтезированных эфиров совпадают с литературными данными [11].

**3-Бром-4-алкоксибензилхлориды.** Смесь 0,2 моля 2-алкоксибромбензола, 9 г (0,3 моля) параформальдегида, 7,5 г безводного хлористого цинка и 100 мл хлороформа при энергичном перемешивании насыщают сухим хлористым водородом. После насыщения (около 30—40 минут) реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3—3,5 часов. Затем содержимое колбы 2—3 раза промывают ледяной водой, высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Сначала перегоняется непрореагировавший *o*-алкоксибромбензол, а затем после небольшой промежуточной фракции соответствующий 3-бром-4-алкоксибензилхлорид. Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы полученных 3-бром-4-алкоксибензилхлоридов приведены в таблице 1.

В колбе остается около 10—15% высококипящего остатка, из которого фракционной перегонкой выделяются соответствующие ди-(3-бром-4-алкоксифенил)-метаны (табл. 2).

**Окисление 3-бром-4-метоксибензилхлорида.** Смесь 4,7 г (0,02 моля) 3-бром-4-метоксибензилхлорида, 2 г карбоната натрия и 75 мл воды при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 15 минут. Затем небольшими порциями в течение 2 часов вносят 5 г тонкоизмельченного перманганата калия и продолжают нагревание и перемешивание еще 5—6 часов. Еще горячую реакционную смесь отсасывают, выпаривают растворитель до половины первоначального объема и по охлаждению подкисляют 20%-ным раствором соляной кислоты. Полученный продукт после перекристаллизации из уксусной кислоты плавится при 217—218°. 3-Бром-4-метоксибензойная кислота, по литературным данным [12], плавится при 218°.

**Ди-(3-бром-4-этоксифенил)-метан.** Смесь 5 г (0,025 моля) 2-этоксибромбензола, 5,5 г (0,025 моля) 3-бром-4-этоксibenзилхлорида, 2 г безводного хлористого цинка и 30 мл абсолютного хлороформа



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		Cl и Br в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub> *	74,5	135—138/4	48—49	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> BrClO	1,5835	1,5920	50,33	49,82	48,56	49,00
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	66,6	130—132/2	32—33	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> BrClO	1,4745	1,5730	55,77	54,43	45,87	46,25
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	42,5	140—143/4	—	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> BrClO	1,4226	1,5632	60,20	59,05	43,39	43,78
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	45,2	138—142/4	—	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> BrClO	1,4289	1,5600	59,65	59,05	43,44	43,78
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> **	37,7	150—153/6	—	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> BrClO	1,3792	1,5522	64,32	63,67	41,21	41,57

\* По литературным данным [5], т. пл. 51—52°.

\*\* По литературным данным [6], т. кип. 135—140°/3 мм,  $n_D^{23}$  1,5508.

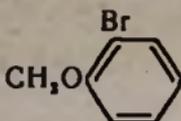
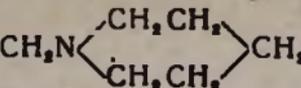
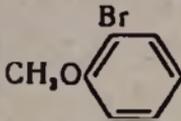
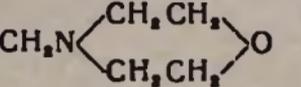
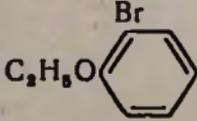
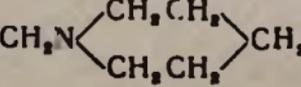
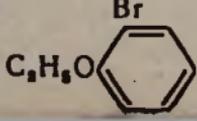
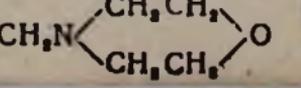
при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. Затем содержимое колбы промывают водой, хлороформный слой высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Продукт реакции перегоняется при 240—243°/4 мм и при стоянии кристаллизуется. Выход 6,5 г (63,1%). Перекристаллизованный из абсолютного метанола ди-(3-бром-4-этоксифенил)-метан плавится при 62—63° и не дает депрессии температуры плавления с продуктом, полученным при хлорметилровании 3-бром-4-этоксифенилбензола (табл. 2, продукт 2).

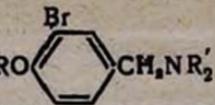
**3-Бром-4-метоксибензилцианид.** Смесь 23,5 г (0,1 моля) 3-бром-4-метоксибензилхлорида, 7,4 г (0,15 моля) цианистого натрия, 1 г йодистого натрия и 75 мл абсолютного ацетона при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 15—16 часов. Затем отфильтровывают осадок, отгоняют ацетон, к остатку приливают 50 мл воды и маслянистый слой экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 16,5 г (73,0%). Т. кип. 175—178°/6 мм. Перекристаллизованный из абсолютного метанола продукт плавится при 52—53°. По литературным данным [5], т. пл. 56—57°.

Найдено %: С 47,59; Н 3,62; N 6,05

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>BrNO. Вычислено %: С 47,81; Н 3,57; N 6,19.

**3-Бром-4-этоксифенилцианид** получен аналогичным образом из 24,9 г (0,1 моля) 3-бром-4-этоксифенилхлорида, 7,4 г (0,15 моля) цианистого натрия, 1 г йодистого натрия и 75 мл абсолютного ацетона. Выход 18,5 г (77,0%), т. пл. 78° (из абсолютного метанола).

R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	81,9	131—132/5	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> BrNO
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80,0	141—142/5	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> BrNO
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	81,3	133—134/5	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> BrNO
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80,4	152—153/6	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> BrNO
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	80,4	150—151/6	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> BrNO
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81,3	145—146/2	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> BrNO
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	79,5	140—141/4	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> BrNO
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82,4	155—158/6	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> BrNO
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	80,2	145—148/3	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> BrNO
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81,5	160—162/5	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> BrNO
		80,9	163—165/4	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> BrNO
		80,2	174—176/4	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> BrNO <sub>2</sub>
		80,6	174—175/5	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> BrNO
		81,5	192—194/9	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> BrNO <sub>2</sub>



d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ в %						Т. пл. солей в °С		
		найдено	вычислено	С		Н		N		хлор-гидраты	Йодметилаты	Йодэтилаты
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
1,3271	1,5540	58,96	58,13	49,43	49,20	5,76	5,78	5,85	5,73	187—189	216—217	170—171
1,2552	1,5410	68,13	67,36	53,20	52,94	6,94	6,66	5,38	5,14	191—192	—	135—137
1,2759	1,5420	63,69	62,74	51,12	51,16	6,46	6,25	5,62	5,42	188—189	173—174	119—121
1,2159	1,5318	72,92	71,98	54,24	54,54	6,98	7,04	4,74	4,89	162—163	127—129	—
1,2313	1,5350	68,81	67,36	52,81	52,94	6,82	6,66	5,25	5,14	149—150	149—150	—
1,1959	1,5280	77,31	76,60	56,15	56,00	7,51	7,39	4,81	4,66	143—144	112—113	—
1,2386	1,5330	68,21	67,36	53,11	52,94	6,79	6,66	5,13	5,14	182—183	166—167	—
1,1914	1,5252	77,25	76,60	56,31	56,00	7,53	7,39	4,76	4,66	162—163	—	—
1,2201	1,5317	72,64	71,98	54,20	54,54	7,15	7,04	4,92	4,89	161—162	153—154	—
1,1756	1,5240	81,81	81,22	57,11	57,33	7,82	7,70	4,53	4,45	127—128	—	—
1,3058	1,5630	70,69	69,78	54,98	54,93	6,06	6,38	4,60	4,93	220—221	155—157	204—205
плавится при 91—92°				50,42	50,35	5,77	5,84	4,94	4,89	211—213	—	—
1,2611	1,5513	75,48	74,40	55,98	56,37	6,64	6,76	4,75	4,69	198—200	160—161	—
1,3183	1,5521	72,77	71,42	52,18	52,00	6,25	6,04	4,75	4,66	185—186	163—165	—

Найдено %: С 50,12; Н 4,31; N 5,92  
 $C_{10}H_{10}BrNO$ . Вычислено %: С 50,02; Н 4,20; N 5,83.

*3-Бром-4-метоксифенилуксусная кислота.* Смесь 3,4 г (0,015 моля) 3-бром-4-метоксибензилцианида и раствора 5,6 г (0,1 моля) едкого кали в 20 мл воды при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 15—16 часов. Затем содержимое колбы вливают в стакан, содержащий смесь льда и соляной кислоты. Выход 3,25 г (88,5%), т. пл. 113—114° (из метанола). По литературным данным [5], т. пл. 114—115°.

Найдено %: С 44,25; Н 3,82  
 $C_9H_9BrO_2$ . Вычислено %: С 44,10; Н 3,70.

*3-Бром-4-этоксифенилуксусная кислота* получена аналогично омылением 4,8 г (0,02 моля) 3-бром-4-этоксibenзилцианида раствором 5,6 г едкого кали в 20 мл воды. Выход 4,6 г (88,8%), т. пл. 90—91° (из метанола).

Найдено %: С 46,52; Н 4,32  
 $C_{10}H_{11}BrO_2$ . Вычислено %: С 46,35; Н 4,28.

*Амидоксим 3-бром-4-метоксифенилуксусной кислоты.* К раствору 1,39 г (0,02 моля) хлоргидрата гидроксиламина в 300 мл воды прибавляют 1,06 г (0,01 моля) карбоната натрия и затем приливают 4,5 г (0,02 моля) 3-бром-4-метоксибензилцианида, растворенного в 30 мл этанола. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 5—6 часов и оставляют на ночь. Затем отгоняют часть этанола в вакууме водяного насоса. Из остатка по охлаждению выделяются кристаллы амидоксима, которые фильтруют и перекристаллизовывают из небольшого количества абсолютного этанола. Выход 4,3 г (83,0%), т. пл. 125—127°.

Найдено %: N 11,08  
 $C_9H_{11}BrN_2O_2$ . Вычислено %: N 10,81.

*Хлоргидрат* плавится при 189—190°.

*Амидоксим 3-бром-4-этоксифенилуксусной кислоты* синтезирован аналогичным образом из 1,39 г хлоргидрата гидроксиламина, 1,06 г карбоната натрия и 4,8 г 3-бром-4-этоксibenзилцианида. Выход 4,5 г (82,5%), т. пл. 117—118° (из абсолютного этанола).

Найдено %: N 10,31  
 $C_{10}H_{11}BrN_2O_2$ . Вычислено %: N 10,26.

*Хлоргидрат* плавится при 179—180°.

*Хлористоводородная S-(3-бром-4-метоксибензил)-тиомочевина.* Смесь 11,8 г (0,05 моля) 3-бром-4-метоксибензилхлорида, 3,8 г (0,05 моля) тиомочевины и 50 мл абсолютного метанола нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. Затем отгоняют 30—35 мл растворителя и по охлаждению к остатку приливают 100—150 мл аб-

солютного эфира. Полученные кристаллы отсасывают и промывают небольшим количеством абсолютного эфира. Выход 15,0 г (96,1%), т. пл. 180°.

Найдено %: Cl 11,52

$C_9H_{11}BrClN_2OS$ . Вычислено %: Cl 11,38.

*Хлористоводородная S-(3-бром-4-этоксibenзил)-тиомочевина* получена аналогично из 12,5 г (0,05 моля) 3-бром-4-этоксibenзилхлорида, 3,8 г (0,05 моля) тиомочевинны в среде 50 мл абсолютного метанола. Выход 15,5 г (95,1%), т. пл. 190—192°.

Найдено %: Cl 11,08

$C_{10}H_{14}BrClN_2OS$ . Вычислено %: Cl 10,89.

*3-Бром-4-метоксibenзилтиоуксусная кислота*. Смесь 4,66 г (0,015 моля) хлористоводородной S-(3-бром-4-метоксibenзил)-тиомочевинны и 2,8 г (0,03 моля) хлоруксусной кислоты растворяют в 20 мл этанола и к ней при перемешивании приливают раствор 4 г (0,1 моля) едкого натра в 40 мл 50%-ного этанола. Реакционную смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 4 часов, затем отгоняют этанол и остаток вливают в стакан, содержащий смесь льда и соляной кислоты. Полученный продукт отсасывают и перекристаллизовывают из 50%-ного метанола. Выход 3,8 г (87,1%), т. пл. 107—108°.

Найдено %: C 41,32; H 3,92; S 10,89

$C_{10}H_{11}BrO_3S$ . Вычислено %: C 41,25; H 3,81; S 11,01.

*3-Бром-4-этоксibenзилтиоуксусная кислота* получена аналогично из 3,2 г (0,01 моля) хлористоводородной S-(3-бром-4-этоксibenзил)-тиомочевинны, 1,88 г (0,02 моля) хлоруксусной кислоты и 3 г едкого натра. Выход 2,7 г (90,0%), т. пл. 105—106° (из 50%-ного метанола).

Найдено %: C 43,35; H 4,42; S 10,28

$C_{11}H_{13}BrO_3S$ . Вычислено %: C 43,28; H 4,29; S 10,50.

*Конденсация 3-бром-4-алкоксibenзилхлоридов с вторичными аминами*. Смесь 0,05 моля 3-бром-4-алкоксibenзилхлорида, 0,1 моля вторичного амина и 30 мл абсолютного бензола нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 6—8 часов. Затем приливают 10%-ной соляной кислоты до кислой реакции и отделяют бензол. К водному слою приливают 20%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции, экстрагируют эфиром, последний высушивают над сернистым натрием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице 3.

## В ы в о д ы

1. Исследована реакция хлорметилирования *o*-алкоксibenбромбензолов. Установлено, что они хлорметируются труднее, чем соответ-

ствующие алкоксибензолы, причем и в этом ряду с увеличением алкоксильного радикала значительно затрудняется введение хлорметильной группы.

2. Полученные 3-бром-4-алкоксибензилхлориды использованы в синтезах ряда кислот, серу- и азотсодержащих соединений, представляющих интерес как полупродукты и для испытания биологических свойств.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 19 I 1964

## Հ. Ա. Հառոյան

### ՄԻ ՔԱՆԻ Օ-ԱԼԿՕՔՍԻԲՐՈՄԲԵՆԶՈԼՆԵՐԻ ՔԼՈՐՄԵԹԻԼՈՒՄԸ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում մենք ուսումնասիրել ենք արոմատիկ օղակի տարբեր տեղերում ավելի և կարբալիօքսիլ խմբեր պարունակող ֆենոլային եթերների քլորմեթիլման ռեակցիան: Ներկա աշխատանքում հաղորդվում են օ-ալիօքսիբրոմբենզոլների քլորմեթիլման արդյունքները:

Օ-Ալիօքսիբրոմբենզոլների քլորմեթիլումը մենք փորձել ենք իրականացնել ալյուրիսի պայմաններում, որոնք նախկինում նկարագրված են ալիօքսիբենզոլների համար՝ աղաթթվի և ֆորմալինի ազդեցությամբ, առանց օգտագործելու որևէ կատալիզատոր: Պարզվեց, որ ալյուրի պայմաններում ստացվում են միայն համապատասխան քլորմեթիլ ածանցյալների հետքեր: Ֆորմալինի և աղաթթվի քանակի հետագա ավելացումը, ինչպես նաև ռեակցիայի տեղումնային մեծացումը չեն տալիս բավարար արդյունքներ:

Այս տվյալները ցույց են տալիս, որ բրոմի ներկայությունը արոմատիկ օղակում զգալիորեն ղժվարացնում է ալիօքսիբենզոլների քլորմեթիլումը և լավ արդյունքներ ստանալու համար անհրաժեշտ է ռեակցիան տանել ավելի խիստ պայմաններում:

Լավ արդյունքներ են ստացվում, երբ քլորմեթիլումը տարվում է դափնի արոմատիզանտի և քլորջրածնի ազդեցությամբ իբրև կատալիզատոր անջուր ցինկի քլորիդ օգտագործելիս: Այդ պայմաններում օ-բրոմանիզոլը և օ-բրոմֆեննտոլը հաջողվում է քլորմեթիլացնել համապատասխանաբար 74 և 66% ելքերով: Ավելի մեծ ալիօքսի ռադիկալ պարունակող բրոմբենզոլների դեպքում ելքը լինում է զգալիորեն ավելի ցածր: Պետք է ենթադրել, որ այս միացությունների շարքում ևս, ինչպես ալիօքսիբենզոլների դեպքում, ալիօքսի խմբի մեծացումը ղժվարացնում է քլորմեթիլ խմբի մուտքը:

Ստացված միացությունների մեջ քլորմեթիլ խմբի տեղը որոշելու նպատակով բրոմմեթիլբենզոլի քլորիդը օքսիդացված է կալիումի պերմանգանատով մինչև 3-բրոմ-4-մեթիլբենզոլի քլորիդ:

3-Բրոմ-4-ալիօքսիբենզոլի քլորիդները օգտագործել ենք մի շարք միացությունների սինթեզի մեջ, որոնք հետաքրքրություն են ներկայացնում կամ բիոլոգիական հատկությունների ստուգման համար, կամ իբրև օրգանական սինթեզի կիսապրոդուկտներ:

## ЛИТЕРАТУРА

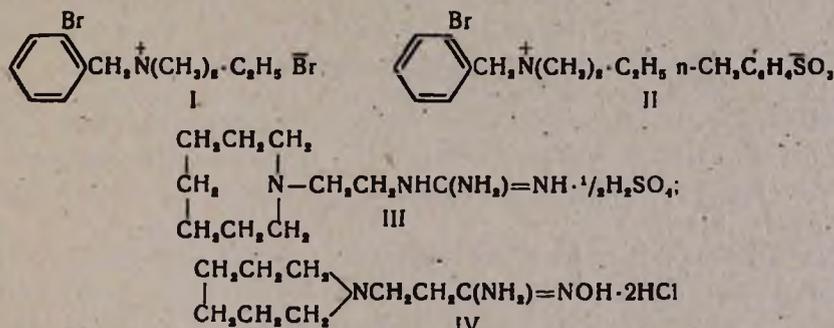
1. А. Л. Мнѳжоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТИ 8, 29 (1955); А. А. Ароян, С. Г. Титанян, Г. А. Арзоян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) 53, 45 (1956); А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 263 (1962).
2. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 157 (1962), 18, 373 (1963).
3. Английский патент 347.892 (1932); О. Нроматка, Ber. 75, 123 (1942); M. Julia, M. Baillarge, Bull. Soc. chim. France 1953, 640; R. Pflieger, K. Waldmann, Chem. Ber. 90, 2395 (1957).
4. R. Quetel, C. r. 195, 155 (1932); 193, 2107 (1934); 205, 146 (1937).
5. R. G. Naik, P. S. Wheeler, J. Chem. Soc. 1938, 1780.
6. M. T. Leffler, E. H. Volwiler, J. Am. Chem. Soc. 60, 896 (1938).
7. А. Л. Мнѳжоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) 36, 21 (1952).
8. А. А. Ароян, Л. В. Хажакян, А. В. Арутюнян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 176 (1964).
9. A. L. Boura, F. C. Copp, A. F. Green, Nature 184, 70 (1959).
10. R. A. Maxwell, S. D. Ross, A. F. Plummer, J. Pharmacol. Exptl. Therap. 123, 128 (1958), 129, 22, (1960).
11. Г. С. Колесников, Г. М. Погосян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 131 (1957); ЖОХ 27, 3009 (1957).
12. M. Kulka, R. H. Mancke, J. Am. Chem. Soc. 75, 1322 (1953).

А. А. Ароян и С. П. Кочарян

### Синтез некоторых аминов, амидоксимов и производных гуанидина

В последние годы проводятся интенсивные поиски так называемых «истинных» симпаголических соединений, гипотензивное действие которых не сопровождается угнетением центральной нервной системы, резко выраженным парасимпатолитическим эффектом и угнетением функции адренергической системы [1]. Некоторые из них в настоящее время применяются при лечении гипергонической болезни.

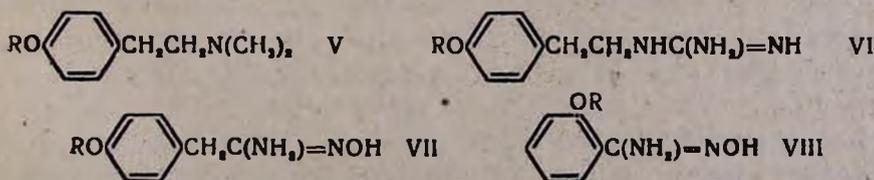
Наиболее интересными в отношении биологической активности и хорошо исследованными соединениями этого ряда симпатолитиков являются брегелиум—бромэтилат *o*-бромбензилдиметиламина (I), дарентин—этилпаратолуолсульфонат *o*-бромбензилдиметиламина (II), гуанэтидин—1-(*N*-азациклооктил)-этил-2-гуанидинсульфат (III) и Su-4029—дихлоргидрат амидоксима гексагидроазепинил-1-пропионовой кислоты (IV) [2]:



Соединения, содержащие амидоксимные группы, представляют интерес также для испытания противотуберкулезной активности [3].

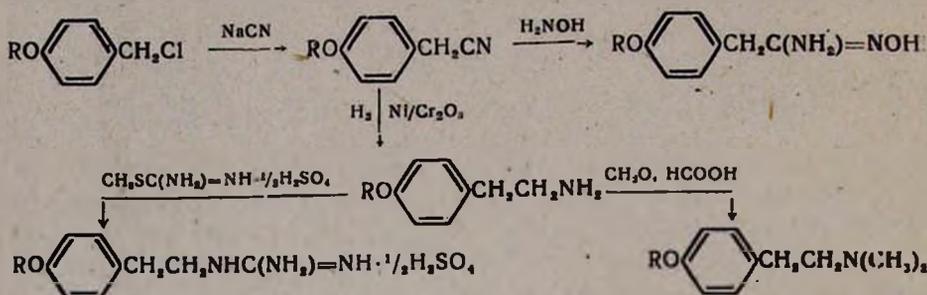
С целью получения соединений с аналогичными биологическими свойствами ранее одним из нас были синтезированы различные аналоги брегелиума, содержащие в ароматическом ядре бром, алкоксильные, карбалкоксильные и другие радикалы [4].

В данной работе описывается синтез некоторых других аналогов брегелиума, гуанэтидина, Su-4029 с общими формулами:

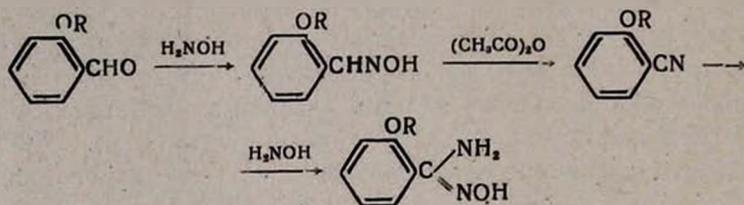


где R=CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Синтез 4-алкоксифенилэтилдиметиламинов (V), 4-алкоксифенетилгуанидинов (VI) и амидоксимов 4-алкоксифенилуксусных кислот (VII) проведен по следующей схеме:



Синтез амидоксимов 2-алкоксибензойных кислот (VIII) проведен исходя из 2-алкоксибензальдегидов:



### Экспериментальная часть

**4-Алкоксибензилцианиды** синтезированы взаимодействием соответствующих 4-алкоксибензилхлоридов [5] с цианистым натрием в среде абсолютного ацетона в присутствии небольших количеств йодистого натрия [6].

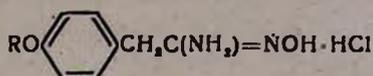
**Амидоксимы 4-алкоксифенилуксусных кислот.** К раствору 3,47 г (0,05 моля) хлоргидрата гидроксилamina в 75 мл воды прибавляют 0,05 моля 4-алкоксибензилцианида, растворенного в 75 мл этанола. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов и оставляют на ночь. Затем в вакууме водоструйного насоса отгоняют часть растворителя. По охлаждении амидоксимы, выделившиеся в виде кристаллов или масла, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт высушивают над прокаленным сернокислым натрием и осаждают эфирным раствором хлористого водорода.

Некоторые физико-химические константы полученных хлоргидратов приведены в таблице 1.

**4-Алкоксифенилэтиламинны** получены гидрированием соответствующих 4-алкоксибензилцианидов в присутствии стандартного промышленного катализатора—никеля на окиси хрома при 120° и 80 атм. в среде 10 н. метанольного раствора аммиака [6].

**4-Алкоксифенилэтилгуанидинсульфаты.** Смесь 0,05 моля 4-алкоксифенилэтиламина, 0,05 моля сульфата S-метилизотиомочевинны и

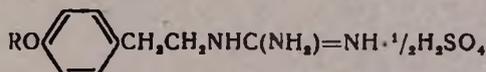
Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	А н а л и з в %							
				С		Н		N		Cl	
				най-дено	вычис-лено	най-дено	вычис-лено	най-дено	вычис-лено	най-дено	вычис-лено
CH <sub>3</sub>	86,0	190—191	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	49,75	49,88	6,27	6,00	13,39	12,98	16,75	16,39
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84,5	118—119	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	52,17	52,06	6,47	6,57	12,31	12,14	15,53	15,40
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	82,0	102—103	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	53,67	53,98	6,72	6,95	11,61	11,40	14,24	11,52
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	76,2	70—72	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	53,97	53,98	7,35	6,95	11,63	11,40	14,51	14,52
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	76,0	85—86	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	55,84	55,70	7,64	7,35	11,10	10,82	13,72	13,73
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	66,0	150—151	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	55,54	55,70	7,22	7,35	11,05	10,82	13,60	13,73

50 мл 50%-ного этанола в течение 30 минут нагревают до температуры кипения и выдерживают при этой температуре 1—1,5 часа. Выпаривают часть растворителя и оставляют на ночь. Выделившиеся кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из 50%-ного этанола. Соли *п*-изопропокси- и *п*-изобутоксифенилгуанидинов получают в виде очень густой тягучей массы. Для получения аналитически чистых продуктов эти соли несколько раз промывают абсолютным эфиром и высушивают в вакуум-эксикаторе в течение нескольких дней. Некоторые константы полученных соединений приведены в таблице 2.

Таблица 2.

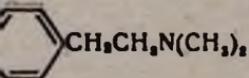


R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	А н а л и з в %					
				С		Н		N	
				най-дено	вычис-лено	най-дено	вычис-лено	най-дено	вычис-лено
CH <sub>3</sub>	81,3	210—211	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O · 1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	49,15	49,59	6,98	6,61	17,09	17,35
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80,0	260—261	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O · 1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	51,65	51,56	7,21	7,03	16,30	16,40
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	77,0	231—233	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O · 1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	53,72	53,33	7,37	7,40	15,66	15,55
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	80,7	—	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O · 1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	53,70	53,33	7,67	7,40	15,25	15,55
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	73,3	118—119	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O · 1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	54,79	54,93	8,05	7,74	14,47	14,78
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	86,3	—	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O · 1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	54,72	54,93	7,98	7,74	14,39	14,78

4-Алкоксифенилэтилдиметиламина. В колбу с обратным холодильником помещают 25,5 г (0,5 моля) 90%-ной муравьиной кислоты и при охлаждении медленно прибавляют 0,1 моля 4-алкоксифенилэтиламина. К полученному раствору прибавляют 45 мл формалина, смесь

R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	$d_4^{20}$
CH <sub>3</sub>	73,0	115—117/7	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO	0,9692
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83,0	115—116/6	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> NO	1,0064
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	64,3	118—120/6	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO	0,9412
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	63,0	107—108/5	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO	0,9471
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78,9	147—149/8	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO	0,9476
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	66,7	136—139/8	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO	0,9435

Таблица 3



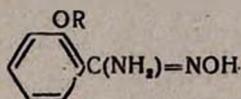
$n_D^{20}$	$M_{RD}$		А н а л и з в %					
	найдено	вычислено	С		Н		N	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,5128	55,57	54,98	73,50	73,74	8,98	9,49	7,53	7,82
1,5203	58,41	59,60	74,77	74,61	9,63	9,84	7,42	7,25
1,5040	65,22	64,22	75,44	75,36	10,17	10,14	6,93	6,76
1,5030	64,70	64,22	74,95	75,36	10,26	10,14	6,86	6,76
1,5030	69,04	68,83	76,10	76,02	10,54	10,40	6,64	6,33
1,4490	68,88	68,83	75,70	76,02	10,57	10,40	6,53	6,33

нагревают на водяной бане в течение 8 часов. Затем при охлаждении к реакционной смеси приливают 100 мл 4 н. соляной кислоты и почти полностью отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса. К оставшейся сиропообразной массе приливают 75 мл воды, а затем 30 мл 40%-ного раствора едкого натра. Выделившееся масло экстрагируют эфиром, эфирный экстракт высушивают над сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Некоторые физико-химические константы синтезированных продуктов приведены в таблице 3.

*2-Алкоксифенилцианиды* синтезированы из соответствующих 2-алкоксибензальдегидов взаимодействием с гидроксиламином и последующим отщеплением воды из полученных альдоксимов уксусным ангидридом [7].

*Амидоксимы 2-алкоксибензойных кислот* синтезированы так, как амидоксимы 4-алкоксифенилуксусных кислот. После отгонки части растворителя в вакууме водоструйного насоса и охлаждения остаток несколько раз экстрагируют эфиром, последний высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя в перегонной колбе остается амидоксим, обычно в виде чистых кристаллов (табл. 4).

Таблица 4



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %					
				С		Н		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	40,0	115—116	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	57,96	57,83	6,07	6,03	16,98	16,86
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	33,5	154—155	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60,03	60,00	6,49	6,66	15,88	15,55
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	37,0	134—135	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	61,87	61,85	7,38	7,21	14,51	14,44
изо-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	30,0	133—134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	61,73	61,85	7,42	7,21	14,81	14,44
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	18,0	105—106	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	63,59	63,46	8,03	7,69	13,45	13,36

### Выводы

С целью испытания симпатолитических свойств синтезирован ряд 4-алкоксифенилэтилдиметиламинов, 4-алкоксифенилэтилгуанидинов и амидоксимов 4-алкоксифенилуксусных кислот. Синтезировано также 6 амидоксимов 2-алкоксибензойных кислот.

## Հ. Ս. Հարոյան և Ս. Պ. Քոչարյան

ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ, ԱՄԻԴՕՔՍԻՄՆԵՐԻ ԵՎ ԳՈՒԱՆԻԴԻՆԻ  
ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆՔԵԶ

Ա մ փ ո փ ու մ

Վերջին տարիների ընթացքում ինտենսիվ կերպով հետազոտություններ են կատարվում այսպես կոչվող «խսկական» սիմպատոլիտիկ միացություններ հայտնաբերելու ուղղությամբ: Այդ միացությունների համար բնորոշն այն է, որ նրանց սիմպատոլիտիկ (հիպոթենզիվ) ազդեցությունը չի ուղեկցվում խիստ արտահայտված պարասիմպատոլիտիկ էֆեկտի կամ կենտրոնական նյարդային համակարգության և ադրեներգիկ սխտեմի ճնշմամբ: Այդ տիպի միացություններից ամենակարևորներն են բրետիլիոլը (I), դարենտինը (II), գուանետիդինը (III) և Su-4029 (IV):

Նման բիոլոգիական հատկություններով օժտված միացություններ հայտնաբերելու նպատակով նախկինում սինթեզված էին բրետիլիոլի մի շարք անալոգներ, որոնք բնզոլի օղակում պարունակում են բրոմ, ալկոքսի և այլ խմբեր: Ներկա աշխատանքում նկարագրված են բրետիլիոլի, գուանետիդինի և Su-4029-ի անալոգներ հանդիսացող մի շարք 4-ալկոքսիֆենիլէթիլդիմեթիլամիններ և 4-ալկոքսիֆենիլքայացախաթթվի ու 2-ալկոքսիբենզոլաթթվի ամիդօքսիմներ և 4-ալկոքսիֆենիլէթիլգուանիդիններ: Նրանց սինթեզը իրականացված է հիմնական տեքստում բերված սխեմաների համաձայն:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

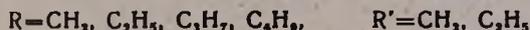
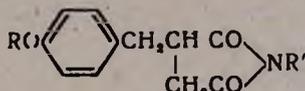
1. A. L. Boura, A. F. Green, Brit. J. Pharmacol. 14, 536 (1959); R. A. Maxwell, A. F. Plummer, F. Schneider, H. Povolski, A. E. Daniel, J. Pharmacol. Exptl. Therap. 128, 22 (1960); K. A. Exley, Brit. J. Pharmacol. 12, 297 (1957); O. M. Авакян, Изв. АН АрмССР (биологические науки) 18, 2, 31; 6, 11 (1963).
2. A. L. Boura, F. C. Copp, A. F. Green, Nature 184, 70 (1959); A. L. Boura, F. C. Copp, A. F. Jreen, H. F. Hodson, J. K. Ruffell, M. F. Sin, E. Walton, Nature 181, 1312 (1961); R. A. Maxwell, R. P. Mull, A. F. Plummer, Experientia 15, 267 (1959); И. X. Фельдман, O. M. Лернер, Мед. пром. СССР 1, 16 (1962); R. A. Maxwell, S. D. Ross, A. F. Plummer, J. Pharmacol. Exptl. Therap. 123, 128 (1958); 124, 127 (1960).
3. R. P. Mull, P. Schmidt, M. R. Dapero, J. Higgins, M.-J. Weisbach, J. Am. Chem. Soc. 80, 3769 (1958).
4. A. A. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 157 (1962); 18, 373 (1963); 17, 532 (1964).
5. A. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) 38, 21 (1952); А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 275 (1960).
6. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 167 (1961).
7. O. Л. Мнджоян, Г. М. Погосян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 263 (1963).

Н. А. Бабян, В. А. Мнацаканян, Р. Г. Арутюнян,  
 Н. Е. Акопян и О. Л. Миджоян

## Исследования в области производных двуосновных карбоновых кислот

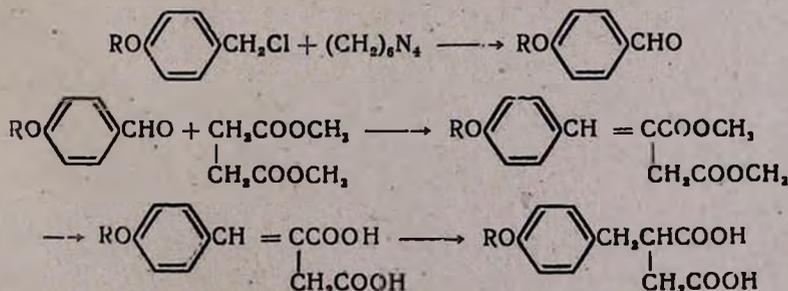
### XXVI. Некоторые $\alpha$ -(*n*-алкоксибензил)-*N*-алкилсукцинимиды

В продолжение начатых исследований по получению противосудорожных соединений ряда *N*-замещенных сукцинимидов [1] нами осуществлен синтез аналогов противоэпилептического препарата милонтина [2], где в углеродную цепь кислоты вместо фенильной группы введен *n*-алкоксибензильный остаток:



Указанные соединения получались реакцией ангидридов  $\alpha$ -(*n*-алкоксибензил)-янтарных кислот с первичными аминами. Исходными продуктами для синтеза кислот являлись *n*-алкоксибензилхлориды [3], которые реакцией Соммле [4] переводились в *n*-алкоксибензальдегиды, а последние видоизмененной конденсацией Штоббе [5] превращались в *n*-алкоксибензилиденянтарные кислоты. Восстановлением натриевых солей этих кислот амальгамой натрия синтезировались  $\alpha$ -(*n*-алкоксибензил)-янтарные кислоты. В литературе описана только *n*-метоксибензилянтарная кислота, которая получалась различными способами [6—8]. В работах, где промежуточным продуктом являлась *n*-метоксибензилиденянтарная кислота, восстановление ее осуществлялось каталитически (никелем Ренея, палладием на угле и хлористым палладием). Использование амальгамы натрия в щелочном растворе также дает возможность получить с хорошими выходами (65—84%) соответствующие кислоты.

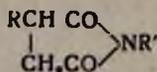
Общая схема синтеза  $\alpha$ -(*n*-алкоксибензил)-янтарных кислот может быть представлена в следующем виде:

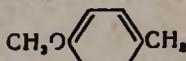
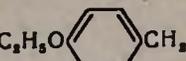
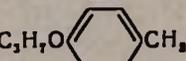
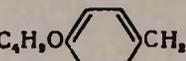
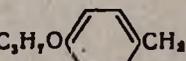
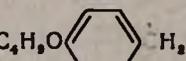
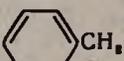
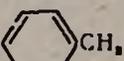
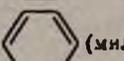


*p*-Алкоксибензальдегиды в случае необходимости очищались через бисульфитные соединения. Выходы альдегидов составляют 60—75%.

*p*-Метоксибензилянтарная кислота в отличие от остальных синтезирована по способу Корнфорда [9]; исходный анисовый альдегид получен взаимодействием анизола с диметилформамидом и хлорокисью фосфора [10]. Ангидриды кислот получены взаимодействием кислот с хлористым ацетилом, взятым в избытке (1:3).

Таблица 1



R'	R	Коразол 60 мг/кг п/к	Никотин 60 мг/кг в/б	Ареколил 15 мг/кг п/к
CH <sub>3</sub>		+++	+++	+++
CH <sub>3</sub>		+++	+++	+++
CH <sub>3</sub>		++	+++	+++
CH <sub>3</sub>		+	+++	+++
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		++	+++	+++
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		++	+++	+++
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		+++	+++	+++
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		+++	+++	+++
CH <sub>3</sub>		++	+++	+++
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		+	+++	+++
CH <sub>3</sub>	 (милонтин)	+	+++	+++
	хлор.кон	+	+	+++

Полученные и охарактеризованные *N*-алкил- $\alpha$ -(*p*-алкоксибензил)-сукцинимиды испытаны на противосудорожную активность. В качестве моделей судорожных состояний были использованы коразоловые, никотиновые и ареколиевые судороги. Препараты вводились внутри-

брюшинно или *per os* в виде крахмальной взвеси и масляных растворов в дозе 200 мг/кг за 1—1,5 часа до введения коразола, никотина и ареколина. Судороги оценивались по трехбалльной системе: 3 балла (+++) — сильные судороги. 2 балла (++) — судороги средней силы и 1 балл (+) — слабые. В таблице 1 для сравнения приводятся данные об известных прогивосудорожных препаратах хлораконе и милонгине. Как видно из таблицы, изученные соединения не оказывают влияния на никотиновые и ареколиновые судороги. В отношении коразоловых судорог наиболее активным оказался *N*-метил-α-(*p*-бутоксibenзил)-сукцинимид, равный по активности хлоракону и милонгину.

В ряду *N*-метилзамещенных производных противосудорожная активность повышается с увеличением алкоксирадикала. В группе *N*-этил-α-(*p*-алкоксибензил)-сукцинимидов наблюдается обратная зависимость.

Для сравнительной оценки были синтезированы и испытаны также *N*-метил- и *N*-этил-α-бензилсукцинимиды [12]. Полученные данные свидетельствуют о том, что в ряду *N*-метильных аналогов наличие алкоксигруппы усиливает противосудорожные свойства, в то время как для *N*-этилзамещенных производных ее присутствие, по-видимому, не меняет силы противосудорожного действия.

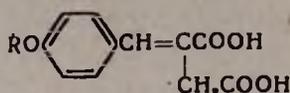
### Экспериментальная часть

Исходные *p*-алкоксибензальдегиды получались из соответствующих *p*-алкоксибензилхлоридов по методу Соммле [4].

*p*-Алкоксибензилиденянтарные кислоты. К метилату натрия, полученному растворением 28,45 г (1,25 г-ат.) натрия в 350—400 мл абсолютного метанола, в течение 15 минут прибавляют при комнатной температуре и при хорошем перемешивании 0,55 моля *p*-алкоксибензальдегида и 67,2 г (0,60 моля) диметилового эфира янтарной кислоты. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 2 часов. Приблизительно половину спирта отгоняют, добавляют 200 мл воды и снова отгоняют оставшийся метанол. Остаток кипятят 3 часа, по охлаждению добавляют 500 мл воды, содержащей 50 мл концентрированной соляной кислоты. Выделившийся маслянистый слой отделяют, а водный дополнительно подкисляют соляной кислотой. Кристаллический продукт, выпавший по охлаждению, отфильтровывают, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из водного (50%) этилового спирта. Выход составляет 57—67% теоретического, считая на *p*-алкоксибензальдегид (табл. 2).

α-(*p*-Алкоксибензил)-янтарные кислоты. В закрытый стеклянный сосуд помещают 0,2 моля *p*-алкоксибензилиденянтарной кислоты и 16 г (0,4 моля) едкого натра, растворенного в 100 мл воды. К содержимому постепенно небольшими порциями прибавляют 7,4 г амальгамы натрия. Затем ртуть отделяют, а водно-щелочной раствор подкисляют 50%-ной серной кислотой. Выделившийся продукт экстраги-

Таблица 2

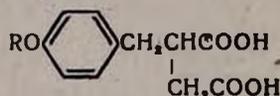


R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %			
				С		Н	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH <sub>3</sub>	67,0	187—188*	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	61,01	60,94	5,12	5,34
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65,7	199—202	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	62,46	62,46	5,64	5,93
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	62,8	190—193	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	63,64	63,35	6,10	6,43
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	57,1	178—180	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	64,75	64,58	6,52	6,44

\* По литературным данным, т. пл. 185—188° [5], 188—191° [7].

руют эфиром, эфирный экстракт высушивают сульфатом натрия. После отгонки растворителя оставшееся кристаллическое вещество перекристаллизовывают из водного спирта (50—75%) или дибутилового эфира. Выход 65—84% (табл. 3).

Таблица 3



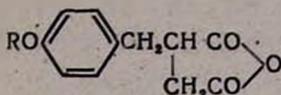
R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %			
				С		Н	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH <sub>3</sub>	83,9	99—100*	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	60,49	60,77	5,92	6,21
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	76,8	122—124	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	61,90	62,20	6,39	6,59
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	65,5	118—120	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	63,14	62,90	6,81	6,67
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	79,1	126—127	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	64,27	63,96	7,18	6,88

\* По литературным данным, т. пл. 100—101° [6]; 98—101° [8].

Ангидриды  $\alpha$ -(*n*-алкоксибензил)-янтарных кислот получают действием на 0,1 моля кислоты 20,6 г (0,3 моля) хлористого ацетила.

Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре до растворения кислоты. После кипячения в течение двух часов избыток хлористого ацетила отгоняют, остаток в случае этокси- и пропоксибензилянтарных кислот перегоняют под уменьшенным давлением. Ангидриды *n*-метокси- и бутоксибензилянтарных кислот закристаллизовываются. После добавления к ним петролейного эфира кристаллы отсасывают и помещают в вакуум-эксикатор. Выход 64—75% (табл. 4).

Таблица 4

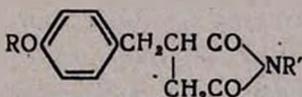


R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %			
					С		Н	
					вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но
CH <sub>3</sub>	72,6	—	87—89*	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub>	65,44	65,68	5,49	5,23
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	69,8	202—203/2	—	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub>	66,65	66,87	6,06	5,72
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	64,2	200—201/4	—	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub>	67,72	68,03	6,49	6,61
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	75,0	—	75—78	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub>	68,68	68,71	6,91	6,80

\* По литературным данным, т. пл. 92—93° [11].

*N*-Алкил-α-(*p*-алкоксибензил)-сукцинимиды. В перегонную колбу, снабженную термометром, помещают 0,05 моля ангидрида α-(*p*-алкоксибензил)-янтарной кислоты и добавляют 25—35 мл 40%-ного раствора метил- или этиламина. После стояния в течение 2—3 часов при комнатной температуре реакционную смесь нагревают почти до полной отгонки воды. Остаток помещают в колбу Клайзена и нагревают до 210—220° (в колбе). По достижении указанной температуры продукт реакции отгоняют в вакууме. Выход 66—75% (табл. 5). Закристаллизовавшиеся после перегонки сукцинимиды перекристаллизовывают из 35—40%-ного этилового спирта или петролейного эфира.

Таблица 5



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %					
						С		Н		N	
						вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	70,2	204—205/4	68	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N	66,90	67,20	6,48	6,67	6,00	6,06
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	68,3	236—237/4	64	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N	68,0	68,32	6,90	7,18	5,66	5,97
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	68,0	220—221/2	61	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	68,94	69,20	7,32	7,28	5,36	5,70
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	68,2	232—233/4	39	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N	69,79	69,50	7,68	7,52	5,09	5,40
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72,9	198—199/4	60	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N	68,0	68,34	6,90	6,60	5,66	5,98
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75,1	201—202/2	44	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	68,94	68,62	7,32	7,44	5,36	5,24
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72,5	203—204/2	—	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N	69,79	69,47	7,68	8,00	5,09	5,41
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65,8	241—243/7	—	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> N	70,56	70,28	8,01	7,69	4,84	5,12

## В ы в о д ы

1. Для испытания противосудорожных свойств из ангидридов  $\alpha$ -(*п*-алкоксибензил)-янтарных кислот и метил- и этиламинов синтезирована группа неописанных *N*-алкил- $\alpha$ -(*п*-алкоксибензил)-сукцинимидов.

2. Исходные  $\alpha$ -(*п*-алкоксибензил)-янтарные кислоты получены конденсацией метилового эфира янтарной кислоты с *п*-алкоксибензальдегидами и последующим восстановлением *п*-алкоксибензилиденянтарных кислот амальгамой натрия в щелочном растворе. Этокси-, пропокси- и бутоксибензилиден- и бензилянтарные кислоты, а также их ангидриды получены впервые.

3. Испытание противосудорожной активности синтезированных сукцинимидов показало, что наиболее активным является *N*-метил- $\alpha$ -(*п*-бутоксибензил)-сукцинимид, активность которого на коразоловые судороги равна активности хлоракона и милонтина.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 17 I 1964

Ն. Ա. Բաբիյան, Վ. Ա. Միցականյան, Ռ. Գ. Հարությունյան,  
Ն. Ծ. Հակոբյան և Հ. Լ. Մեջոյան

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԵՐՎՀԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՄՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎՍՈՒՈՒՄ

XXVI. Մի քանի  $\alpha$ -(պ-ալկօքսիբենզիլ)-*N*-ալկիլսուկցինիմիդները

Ա մ փ ո փ ու մ

Շարունակելով էպիլեպտիայի բուժման համար անհրաժեշտ նոր դեղա-  
նյութերի հայտնաբերման աշխատանքները տեղակալված թթուների հակա-  
ցնցումային ազդեցությամբ օժտված *N*-ալկիլսուկցինիմիդների բնագավառում,  
սինթեզել ենք ալդիմիդի մի շարք միացություններ՝  $\alpha$ -պ-ալկօքսիբենզիլսա-  
թթուների անհիդրիդների և ալկիլամինների փոխազդեցությամբ:

Ստացված միացությունները փորձարկվել են կորազոլի, նիկոտինի և  
արեկոլինի միջոցով առաջացված ցնցումների կանխման նպատակով: Ինչպես  
ցույց են տալիս տվյալները, նրանք օժտված են կորազոլից առաջացող ցն-  
ցումները կանխելու հատկությամբ, ըստ որում ամենից ակտիվը  $\alpha$ -պ-բուտօք-  
սիբենզիլսաթթուի *N*-մեթիլիմիդն է, որն իր ակտիվությամբ հավասար-  
վում է միլոնտինին ու քլորակոնին:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Миджоян, Н. А. Бабиян, Н. Е. Аюпян, Изв. АН АрмССР, ХИ 16, 385 (1963).
2. D. Davidson, C. Lombroso, J. Med. 251, 853 (1954) [С. А. 49, 4151g (1955)].
3. А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) 36, 21 (1952).

4. *M. Sommelet, J. Marszak, C. r.* 198, 2256 (1934).
5. *E. Horning, C. Walker, J. Am. Chem. Soc.* 74, 5147 (1952).
6. *A. Horeau, J. Jacques, C. r.* 228, 1873 (1949); *Bull. Soc. Chim. France* 1950, 512.
7. *K. Campbell, J. Cella, B. Campbell, J. Am. Chem. Soc.* 75, 4681 (1953).
8. *L. Buckle, A. McGookin, A. Robertson, J. Chem. Soc.* 1954, 3981.
9. *J. Cornforth, G. Hughes, F. Liones, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales* 72, 228 (1939) [C. A. 33, 6816 (1933)].
10. *N. Vuu-Hoi, N. Xuong, M. Sy, G. Lejeune, N. Tien, Bull. Soc. Chim. France* 1955, 1594.
11. *R. Haworth, B. Jones, J. Way, J. Chem. Soc.* 1943, 10.
12. Японский патент 2923 (60) [C. A. 54, 24557f (1960)].

Г. М. Шахназарян, А. А. Ахназарян, С. М. Восканян и М. Т. Дангян

## Взаимодействие $\alpha$ -замещенных $\gamma$ -бутиролактон- - $\gamma$ -карбоновых кислот с дициандиамидом

Известно, что бигуанидин, биурет, дициандиамидин, дициандиамид, а также в редких случаях мочевины и гуанидин взаимодействуют с алифатическими и ароматическими кислотами и их производными, образуя азотсодержащие гетероциклические, главным образом триазиновые, соединения. Первые работы, относящиеся к взаимодействию карбоновых кислот с дициандиамидом, проведены еще в 1893 г. Было показано, что дициандиамид с уксусным ангидридом дает 2-метил-4-окси-6-амино-1,3,5-триазин [1]. В одном из патентов [2] описывались результаты взаимодействия дициандиамида и дициандиамидина с бензойной кислотой, ее ангидридом и хлорангидридом. Во всех случаях был выделен 2-фенил-4-окси-6-амино-1,3,5-триазин.

С 1942 г. один из авторов и соавтор [3] систематически исследовали реакцию дициандиамида с органическими одно- и двухосновными кислотами; было показано, что при непосредственном сплавлении карбоновых кислот с дициандиамидом образуются амиды или нитрилы, а при температуре кипения ксилола—2-замещенные-1,3,5-триазины. В ряде патентов используется способность бигуанидина [4] и дициандиамида [5] конденсироваться с производными кислот—хлорангидридами и ангидридами, причем показана возможность получения из дициандиамида свободных ацилдициандиамидов при применении в качестве растворителя смеси ацетона с водой. Кайзер, Турстон и другие [6] выделили ряд ацилдициандиамидов, однако последние, как указывают авторы, очень легко циклизуются в триазины уже при неосторожной перекристаллизации. Ацилдициандиамиды были получены ими взаимодействием дициандиамида с хлорангидридами или ангидридами кислот в присутствии 85%-ного раствора гидроокиси калия или натрия в ацетоне при 0—10°. Далее ацилдициандиамиды превращались в триазины нагреванием в 50%-ном водном растворе целосолява. Наконец, надо отметить, что триазиновый цикл образуется не только при взаимодействии с кислотами и их производными бигуанидина, биурета, дициандиамидина, дициандиамида, но и гуанидина [1], цианамида и мочевины [7]. В литературе нет единого мнения относительно образования триазинового цикла из последних трех соединений. По нашему мнению, оно объясняется димеризацией этих веществ соответственно в бигуанидин, дициандиамид и биурет, из которых легко может образоваться триазиновый цикл. Однако вопрос о механизме образования триазинового цикла при взаимодействии бигуанидина

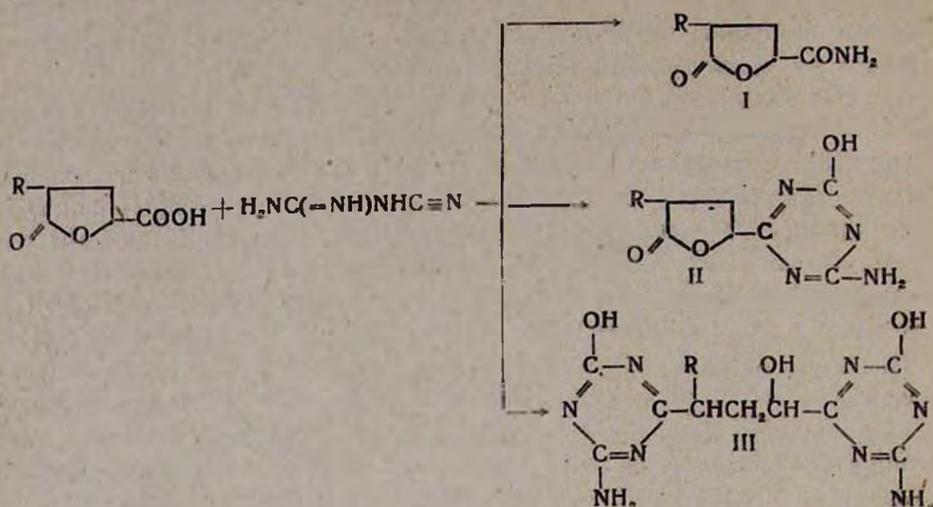
дициандиамидина, биурета и дициандиамида с органическими кислотами и их производными остается открытым.

Нет даже единого мнения о том, какое место в молекуле бигуанидина, дициандиамидина и дициандиамида ацилируется. По мнению Вейта [8], ацилируется амидная часть молекулы гуанидина, по мнению Клауса [9], имидная. Бамбергер, Дикман [10] и Ракман [11] считают, что ацилируется амидная часть молекулы бигуанидина. Некоторые авторы находят, что ацилируется имидная часть молекулы дициандиамида, исходя из того, что диалкильные производные  $RNHC(=NR)NHCN$  не ацилируются, а производные  $R_2NC(=NH)NHCN$  ацилируются [12]. Некоторые авторы, по-видимому, считают, что в молекуле дициандиамида ацилируется нитрильная часть, но большинство исследователей принимает ацилирование амидной части молекулы. Если бы ацилировалась нитрильная часть молекулы, то продукты ацилирования кислотами и их хлорангидридами не были бы идентичными.

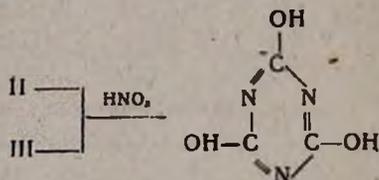
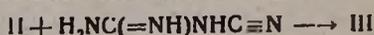
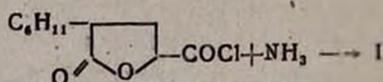
Продолжая изучение реакции  $\gamma$ -лактонокислот с дициандиамидом [13], мы на некоторых примерах показали образование амидов лактонокислот (I), монотриазинов с лактоновыми группировками (II) и дитриазинов (III). Кроме того, для доказательства строения как ранее полученных, так и описываемых веществ исследованы их некоторые превращения. Так, амиды некоторых лактонокислот получены из хлорангидридов лактонокислот и эквивалентного количества аммиака.

Наличие триазинового цикла в моно- и дитриазинах ( $R=C_6H_{11}$ ) было доказано окислительным расщеплением азотной кислотой в циануровую кислоту. Показано, что лактонотриазины взаимодействуют с дициандиамидом в очень мягких условиях, и уже нагревание в бензоле приводит к количественному превращению в дитриазины.

В связи с этим представляло интерес выяснить, протекает ли реакция между амидами лактонокислот и дициандиамидом в условиях кипения ксилола. На примере ранее синтезированных амидов лактонокислот ( $R=C_2H_5$ ,  $C_4H_9$ ) показано, что последние в этих условиях не изменяются. Однако специально поставленные опыты показали, что в более жестких условиях (нагревание в тридекане) они претерпевают превращения, нами пока не исследованные. Указанные превращения можно представить нижеследующей схемой:



R = изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, изо-C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>



### Экспериментальная часть

**Взаимодействие  $\alpha$ -изобутил- $\gamma$ -бутиролактон- $\gamma$ -карбоновой кислоты с дициандиамидом.** Смесь 1,15 г (0,0062 моля) лактонокислоты и 0,53 г (0,0062 моля) дициандиамида в 20 мл ксилола нагревали в течение 45 минут. По мере нагревания смесь темнела и образовывался темно-коричневый осадок. В холодильнике конденсировались белые игольчатые кристаллы. Ксилол в горячем состоянии отфильтровывали от осадка и после охлаждения из него выделялось 0,4 г амида  $\alpha$ -изобутил- $\gamma$ -бутиролактон- $\gamma$ -карбоновой кислоты (I, R = изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). Темно-коричневый осадок, оставшийся в колбе, нагревали с водой и отфильтровывали. После охлаждения выпадали желтовато-белые плохо оформленные кристаллы (0,3 г)  $\alpha$ -изобутил- $\gamma$ -(4-окси-6-амино-1,3,5-триазирил)-бутиролактона (II, R = изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). Не растворимое в воде вещество растворяли в 1 н. щелочи, отфильтровывали и осаждали строго эквивалентным количеством соляной кислоты. Выпадало 0,3 г желтоватого порошка— $\alpha$ -изобутил- $\gamma$ -окси- $\alpha$ , $\gamma$ -бис-(4-окси-6-амино-1,3,5-триазирил-2)-пропан (III, R = изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

Амид, т. пл. 174—175° (из водного спирта).

Найдено %: N 8,15  
 $C_9H_{15}NO_3$ . Вычислено %: N 7,52.

*Монотриазин*, т. пл. 128—130° (из воды).

Найдено %: C 52,46; H 6,46; N 23,13  
 $C_{11}H_{19}N_4O_3$ . Вычислено %: C 52,38; H 6,35; N 23,14.

*Дитриазин*, т. пл. выше 350°.

Найдено %: N 33,16  
 $C_{13}H_{20}N_6O_3$ . Вычислено %: N 33,33.

*Взаимодействие  $\alpha$ -изоамил- $\gamma$ -бутиролактон- $\gamma$ -карбоновой кислоты с дициандиамидом.* А. Взаимодействием 1,5 г лактоноокислоты и 0,7 г дициандиамида в 20 мл ксилола аналогично предыдущему получено 0,7 г  $\alpha$ -изоамил- $\gamma$ -(4-окси-6-амино-1,3,5-триазинил-2)-бутиролактона (II, R = изо- $C_5H_{11}$ ) и 1,0 г  $\alpha$ -изоамил- $\gamma$ -окси- $\alpha$ , $\gamma$ -бис-(4-окси-6-амино-1,3,5-триазинил-2)-пропана (III, R = изо- $C_5H_{11}$ ). Амид  $\alpha$ -изоамил- $\gamma$ -бутиролактон- $\gamma$ -карбоновой кислоты не выделен.

*Монотриазин*, т. пл. 141—143° (из воды); расплавленное вещество не прозрачно.

Найдено %: C 54,01; H 7,39  
 $C_{12}H_{18}N_4O_3$ . Вычислено %: C 54,21; H 6,87.

*Дитриазин*, т. пл. выше 300°.

Найдено %: N 31,88; 32,25  
 $C_{14}H_{22}N_6O_3$ . Вычислено %: N 31,65.

Б. Смесь 1,5 г лактоноокислоты и 0,7 г дициандиамида в 30 мл толуола нагревали в течение 10 часов. После оброботки получили 0,52 г монотриазина, т. пл. 141—143° (из воды) и 0,6 г дитриазина, т. пл. выше 300°.

*Взаимодействие  $\alpha$ -циклогексил- $\gamma$ -бутиролактон- $\gamma$ -карбоновой кислоты с дициандиамидом.* А. Смесь 3 г (0,014 моля)  $\alpha$ -циклогексил- $\gamma$ -карбоксивутиролактона и 1,18 г (0,014 моля) дициандиамида нагревали в 30 мл ксилола в течение 3 часов. После обработки получено 0,5 г амида  $\alpha$ -циклогексил- $\gamma$ -бутиролактон- $\gamma$ -карбоновой кислоты (I, R =  $C_6H_{11}$ ) — белое кристаллическое вещество с т. пл. 129—131° (из водного спирта).

Найдено %: N 6,75  
 $C_{11}H_{17}NC_3$ . Вычислено %: N 6,63.

0,25 г  $\alpha$ -циклогексил- $\gamma$ -(4-окси-6-амино-1,3,5-триазинил-2)-бутиролактона (II, R =  $C_6H_{11}$ ) — желтое вещество с т. пл. 178—180° (с разложением).

Найдено %: N 19,84; 19,95  
 $C_{13}H_{18}N_4O_3$ . Вычислено %: N 20,14.

0,7 г  $\alpha$ -циклогексил- $\gamma$ -окси- $\alpha$ , $\gamma$ -бис-(4-окси-6-амино-1,3,5-триазинил-2)-пропана (III, R =  $C_6H_{11}$ ) с т. пл. выше 350°.

Найдено %: N 30,54; 30,45

$C_{15}H_{22}N_8O_2$ . Вычислено %: N 30,94

Б. Смесь 1 г (0,0047 моля) лактонокислоты и 0,77 г (0,0094 моля) дициандиамида в 15 мл ксилола нагревали в течение 4 часов. Получено 0,18 г амида, 0,04 г монотриазина и 0,46 г дитриазина.

В. Смесь 0,5 г (0,0023 моля) лактона и 0,072 г (0,0012 моля) мочевины нагревали в 15 мл ксилола в течение 3 часов. После перекристаллизации осадка из водного спирта получено 0,3 г амида.

Г. Смесь 1 г лактона и 3 мл хлористого тионила нагревали на водяной бане 30—40 минут. Удаляли избыток хлористого тионила, к остатку прибавляли 10 мл бензола. К бензолному раствору при охлаждении прибавляли 0,7 мл 17%-ного водного аммиака. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и промывали водой. После перекристаллизации из водного спирта выпало 0,5 г амида.

Д. Смесь 0,2 г монотриазина и 0,06 г дициандиамида в 10 мл ксилола нагревали в течение 45 минут. Получено 0,22 г дитриазина (выход количественный).

Е. Смесь 0,3 г дитриазина и 1,5 г азотной кислоты (уд. вес 1,14) нагревали на водяной бане в течение 3 часов. Получено 0,1 г циануровой кислоты.

Найдено %: С 27,81, 28,07; Н 2,28, 2,54; N 32,10, 32,25

$C_3H_3N_3O_2$ . Вычислено %: С 27,53; Н 2,32; N 32,56.

## В ы в о д ы

1. Исследована реакция  $\alpha$ -замещенных  $\gamma$ -карбоксивутиролактонов с дициандиамидом в среде ксилола. Показано, что при этом одновременно образуются амиды лактонокислот,  $\alpha$ -замещенные (4-окси-6-амино-1,3,5-триазинил-2)-бутиролактоны и  $\alpha$ -замещенные  $\gamma$ -окси- $\alpha,\gamma$ -бис-(4-окси-6-амино-1,3,5-триазинил-2)-пропаны.

2. Наличие триазинового цикла в моно- и дитриазинах доказано окислением последних азотной кислотой в циануровую кислоту.

3. Показано, что амиды лактонокислот не взаимодействуют с дициандиамидом при нагревании в ксилоле. Однако в более жестких условиях они претерпевают изменения.

Ереванский государственный университет  
Кафедра органической химии

Поступило 18 XI 1963.

Գ. Մ. Շահնագարյան, Ս. Հ. Հախնագարյան, Ս. Մ. Ոսկանյան  
և Մ. Ց. Դանդոյան

**2-ՏԵՂԱԿԱԿԱԿԱՍԾ ԴՐՈՒՏԻՐԱԼԱԿՏՈՆ-ԴԿԱՐՐՈՆԱԹՅՈՒՆԵՐԻ  
ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՑԻԱՆԴԻԱՄԻԴԻ ՀԵՏ**

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա աշխատանքում մի քանի 2-տեղակալված Դ-բուտիրալակտոն-Դ-կարբոնաթթուների օրինակի վրա ցույց է տրված, որ լակտոնաթթուները քալցիի միջավայրում դիցիանդիամիդի հետ տաքացնելիս առաջանում են 2-տեղակալված Դ-բուտիրալակտոն-Դ-կարբոնաթթուների ամիդներ, α-տեղակալված Դ-(4-օքսի-6-ամինա-1,3,5-տրիազինիլ-2)-բուտիրալակտոններ և α-տեղակալված Դ-օքսի-7,Դ-բիս-(4-օքսի-6-ամինա-1,3,5-տրիազինիլ-2)-պրոպաններ: Ամիդներն ստացված են նաև այլ ճանապարհով՝ լակտոնաթթուների քլորանհիդրիդներից և համարժեք քանակով ջրային ամոնիակից:

Մոնո- և դիտրիազինների մոլեկուլում տրիազինային օղակի առկայությունը հաստատված է ազոտական թթվով օքսիդացնելու միջոցով, որի հետևանքով ստացված է ցիանուրաթթու:

Ցույց է տրված նաև, որ լակտոնային օղակով տրիազինները շատ մեղմ պայմաններում դիցիանդիամիդի հետ տաքացնելիս (նույնիսկ բենզոլի միջավայրում) քանակապես փոխարկվում են դիտրիազինների: Այդ հանգամանքը թելադրել է մեզ ուսումնասիրելու լակտոնաթթուների ամիդների փոխազդեցության ռեակցիան դիցիանդիամիդի հետ քալցիի միջավայրում:

Հաստատվել է, որ նշված պայմաններում ամիդները փոփոխության չեն ենթարկվում: Սակայն հատուկ փորձով հաստատվել է, որ ավելի խիստ պայմաններում (արիդեկանի միջավայրում) ամիդները դիցիանդիամիդի հետ տաքացնելիս ենթարկվում են խորը փոփոխման: Ստացված նյութերի բնույթը չի պարզված: Հետազոտությունները այդ ուղղությամբ շարունակվում են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

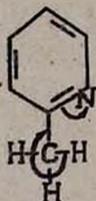
1. M. D. Boussault, Bull. soc. chim. France (3), 9, 368 (1893).
2. Герм. патент 543112 [Zbl. 1, 3227 (1932)].
3. М. Т. Дангян. Докт. диссертация. ЕГУ, Ереван, 1949.
4. Патент США 2394526 [С. А. 40, 5776 (1946)]; Швейц. патент 254538, 255408 [С. А. 44, 174 (1950)].
5. Патенты США 2368903 [С. А. 40, 403567 (1946)]; 2397667, 2407161 [С. А. 41, 481 (1947)]; 2426482 [С. А. 42, 594 (1948)].
6. D. N. Kaiser, I. T. Thurston, J. Org. Chem. 17, 185 (1952); P. Adams, D. N. Kaiser, D. R. Nagv, C. A. Peters, R. L. Spewand, I. T. Thurston, J. Org. Chem. 17, 1162 (1952).
7. А. Е. Кретов, А. П. Моженко, ЖОХ 31, 3916 (1961); 33, 396 (1963).
8. W. Welth, Ber. 9, 458 (1876).
9. A. Klaus, Ber. 9, 721 (1876).
10. E. Bamberger, W. Diekmann, Ber. 25, 543 (1892).
11. K. Rackman, Lieb. Ann. 378, 163 (1910).
12. А. Е. Кретов, Усп. химии 23, 108 (1954).
13. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, ЖОХ 32, 2283 (1962).

С. Г. Агбалян и Л. А. Нерсесян

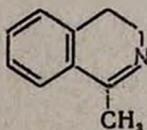
## Об активности метильной группы 1-метил-3,4-дигидроизохинолина

### I. Конденсация 1-метил-3,4-дигидроизохинолина с альдегидами

Изучению вопроса об активности метильных групп, находящихся в  $\alpha$ -положении к азоту в гетероциклических соединениях, посвящено большое количество работ. Атом азота в соединениях типа  $\alpha$ - и  $\gamma$ -пиколина, хинальдина, 9-метилакридина, гармина, 1-метилизохинолина и т. д. в силу своей большей электроотрицательности уменьшает плотность электронного облака у  $\alpha$ -углеродного атома гетероциклического кольца; таким образом ослабляется связь между углеродом и водородом и молекула может взаимодействовать с альдегидами [1], литийалкилами [2], нитрозо- [3] и диазосоединениями [4]:



Исходя из этого механизма активирования метильной группы, можно предполагать, что наличие в молекуле подобной группировки атомов с  $\sigma$ - $\pi$ -сопряжением достаточно для обеспечения активности метильной группы. В этой связи было интересно проверить реакционную способность 1-метильной группы в 1-метил-3,4-дигидроизохинолине:



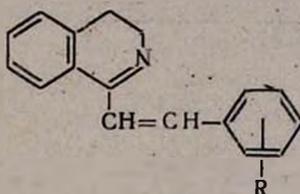
Можно было ожидать, что и здесь метильная группа активирована благодаря наличию группировки атомов  $\text{CH}_3-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{N}-$ , а также вследствие acidифирующего влияния фенильного ядра, слитого с гетероциклом.

Для проверки этого предположения мы попытались получить литиевое производное 1-метил-3,4-дигидроизохинолина. Нам удалось синтезировать его взаимодействием последнего с фениллитием. Синтезы на основе литиевого производного 1-метил-3,4-дигидроизохинолина будут описаны в последующих сообщениях.

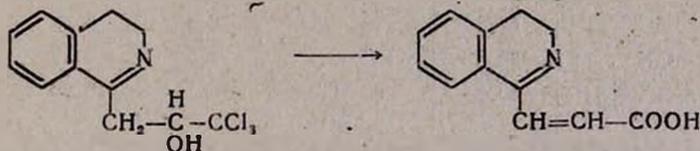
В публикуемой работе приводятся данные о конденсации 1-метил-3,4-дигидроизохинолина с различными альдегидами.\*

Можно было ожидать, что 1-метил-3,4-дигидроизохинолин будет реагировать с бензальдегидом аналогично гармалину [6] с образованием продукта конденсации двух молекул основания с одной молекулой альдегида. Однако наши опыты показали, что в тех же самых условиях 1-метил-3,4-дигидроизохинолин, согласно данным элементарного и спектрального анализов, образует продукт кротоновой конденсации с одной молекулой бензальдегида (в спектре не найдено гидроксильных групп).

В присутствии уксусного ангидрида ароматические альдегиды — бензальдегид, *m*-диметиламинобензальдегид, салициловый альдегид — входят в реакцию уже при комнатной температуре с саморазогреванием, образуя стирильные производные 3,4-дигидроизохинолина (табл. 1):



Хлораль в этих же условиях реагирует с 1-метил-3,4-дигидроизохинолином настолько бурно, что происходит осмоление реакционной смеси. В отсутствие уксусного ангидрида идет конденсация альдольного типа. Омылением хлоргидрата продукта конденсации едким кали получена 3,4-дигидроизохинолин-1-акриловая кислота:



Общеизвестно, что четвертичные соли гетероциклов входят в реакцию конденсации гораздо легче оснований в присутствии пиперидина. Конденсацией йодметилата 1-метил-3,4-дигидроизохинолина с бензальдегидом, диметиламинобензальдегидом и салициловым альдегидом в присутствии пиперидина в качестве катализатора нам удалось синтезировать йодметилаты стирильных производных 3,4-дигидроизохинолина (табл. 2).

Полученные данные дают основание заключить, что метильная группа в 1-метил-3,4-дигидроизохинолине активна, вероятно даже активнее метильных групп  $\alpha$ -пиколина, хинальдина и 1-метилизохинолина, поскольку последние входят в реакцию конденсации с альдегидами в более жестких условиях.

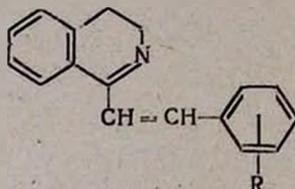
\* В литературе имеется единичное указание о конденсации 1-метилноргидрастинина с *o*-нитробензальдегидом [5].

Количественную оценку активности метильной группы в 1-метил-3,4-дигидроизохинолине возможно будет дать, измерив скорость обмена водородных атомов на дейтерий, а также определив основность этого основания.

### Экспериментальная часть

*Конденсация 1-метил-3,4-дигидроизохинолина с ароматическими альдегидами.* Поместили в колбу 2,9 г (0,02 моля) 1-метил-3,4-дигидроизохинолина и 0,02 моля альдегида в 10 мл уксусного ангидрида. Реакция шла с выделением тепла. На следующий день смолообразный продукт растворили в 200 мл 5%-ной соляной кислоты, отфильтровали. Из фильтрата 5%-ным раствором едкого натра выделили основание. Выделившееся аморфное вещество после двукратного переосаждения из солянокислых растворов едким натром было достаточно чистым для анализа.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ N в %	
			вычислено	найдено
H	87,1	133—134	6,04	6,09
o-OH	90,5	127—129	5,54	5,19
n-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	85,6	63—65	10,14	10,00

*1-(3,4-Дигидроизохинолил)-2-окси-3,3,3-трихлорпропан.* 14,5 г (0,1 моля) 1-метил-3,4-дигидроизохинолина поместили в колбу, охладил проточной водой. Медленно прилили 15 г (0,1 моля) свежеперегнанного хлораля. Смесь слегка потемнела. На следующий день реакционную смесь нагрели с 500 мл 5%-ной соляной кислоты. Образовавшийся раствор отфильтровали в горячем виде, затем охладил; выпали серые кристаллы хлоргидрата с т. пл. 176°. Выход 25 г (80,0%). Сырой хлоргидрат перекристаллизовали из горячей воды. Получили светло-голубые кристаллы с т. пл. 182°.  $\lambda_{OH}$  3333—3373  $cm^{-1}$ ;  $\lambda_{OH}$  (деформац.) 1350—1260  $cm^{-1}$ .

Найдено %: С 43,40; Н 4,19; N 4,72; Cl 10,73

$C_{12}H_{13}NCl_4O$ . Вычислено %: С 43,80; Н 4,00; N 4,25; Cl 10,77.

Из водного раствора хлоргидрата разбавленным раствором едкого натра выделено основание—1-(3,4-дигидроизохинолил)-2-окси-3,3,3-трихлорпропан, серые кристаллы с т. пл. 110°.

Найдено %: N 4,89

 $C_{12}H_{12}NCl_2O$ . Вычислено %: N 5,01.

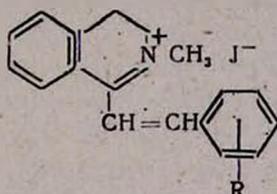
**3,4-Дигидроизохиолин-1-акриловая кислота.** В колбу поместили 6,4 г хлоргидрата 1-(3,4-дигидроизохинолил)-2-окси-3,3,3-трихлорпропана, 25 мл абсолютного этилового спирта и 6 г едкого кали. Смесь нагревали на водяной бане 2 часа. Выпавший в осадок хлористый калий отфильтровали, спиртовые растворы упарили в вакууме водоструйного насоса. Остаток растворили в воде и подкислили уксусной кислотой. Выпал объемистый осадок 3,4-дигидроизохиолин-1-акриловой кислоты. Выход 1,1 г, т. пл. 160—165° (из спирта).

Найдено %: C 70,94; H 5,65; N 6,81

 $C_{12}H_{11}NO_2$ . Вычислено %: C 71,63; H 5,51; N 6,96.

**Конденсация йодметилата 1-метил-3,4-дигидроизохинолина с ароматическими альдегидами.** Нагревали на водяной бане 3 часа смесь 0,01 моля йодметилата 1-метил-3,4-дигидроизохинолина с 0,04 моля ароматического альдегида в 10 мл абсолютного этанола, добавив 1 мл пиперидина в качестве катализатора. После окончания реакции этанол испарили, а остаток перекристаллизовали из абсолютного этилового спирта, либо осадили из спиртового раствора сухим эфиром.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %			
			J		N	
			вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
H	48,7	175—178	38,71	38,79	4,24	4,13
-OH	61,2	172	36,93	36,70	4,07	4,02
$\rho$ -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	65,7	—	27,97	27,99	6,69	6,91

\* Вещество гигроскопично.

## В ы в о д ы

1. Экспериментально подтверждено предположение об активности метильной группы в 1-метил-3,4-дигидроизохиолине.

2. Конденсацией 1-метил-3,4-дигидроизохинолина и его йодметилата с ароматическими альдегидами получены соответствующие 1-стирильные производные и их йодметилаты.

3. Установлено, что взаимодействие 1-метил-3,4-дигидроизохинолина с хлоралем в отсутствие катализаторов идет по типу альдольной конденсации.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 13 XI 1963

Ս. Գ. Աղբալյան և Լ. Ա. Ներսիսյան

## 1-ՄԵԹԻԼ-3,4-ԴԻԶԻԴՐՈՒՋՈՒԽԻՆՈԼԻՆԻ ՍԵՑԻԼ ԽՄԲԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

1. 1-Մեթիլ-3,4-դիհիդրոիզոխինոլինի կոնդենսումը ալդեհիդների հետ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատության նպատակն էր ստուգել 1-մեթիլ խմբի ունակցիոն ունակությունը 1-մեթիլ-3,4-դիհիդրոիզոխինոլինի մոլեկուլում:

1-Մեթիլ-3,4-դիհիդրոիզոխինոլինի և նրա լողմեթիլատի կոնդենսումով արոմատիկ ալդեհիդների հետ ստացված են 3,4-դիհիդրոիզոխինոլինի 1-սեթիլային ածանցյալները և նրանց համապատասխան լողմեթիլատները: 1-Մեթիլ-3,4-դիհիդրոիզոխինոլինի կոնդենսումը քլորալի հետ կատալիզատորների բացակայությամբ ընթանում է ալդոլային կոնդենսման ձևով: Այսպիսով փորձնականորեն հաստատված է 1-մեթիլ-3,4-դիհիդրոիզոխինոլինի մեթիլ խմբի ակտիվությունը:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Erlenmeyer, H. Bauman, E. Sorkin, *Helv. Chim. Acta* **31**, 1978 (1948).
2. E. Graff, F. M. Frederikson, A. Burger, *J. Org. Chem.* **11**, 257 (1946).
3. W. H. Mills, J. L. B. Smith, *J. Chem. Soc.* **121**, 2724 (1922).
4. A. A. Хархаров, *ЖОХ* **23**, 1175 (1953).
5. K. S. Narang, J. N. Răy, S. S. Silloofa, *J. Chem Soc.* 1932, 2510.
6. W. H. Perkin, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **101**, 1775 (1912).

А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбекян, Р. С. Сукасян, Ж. Г. Акопян и Г. Т. Татевосян

## Производные индола

### XIV. Аналоги гортиаминна

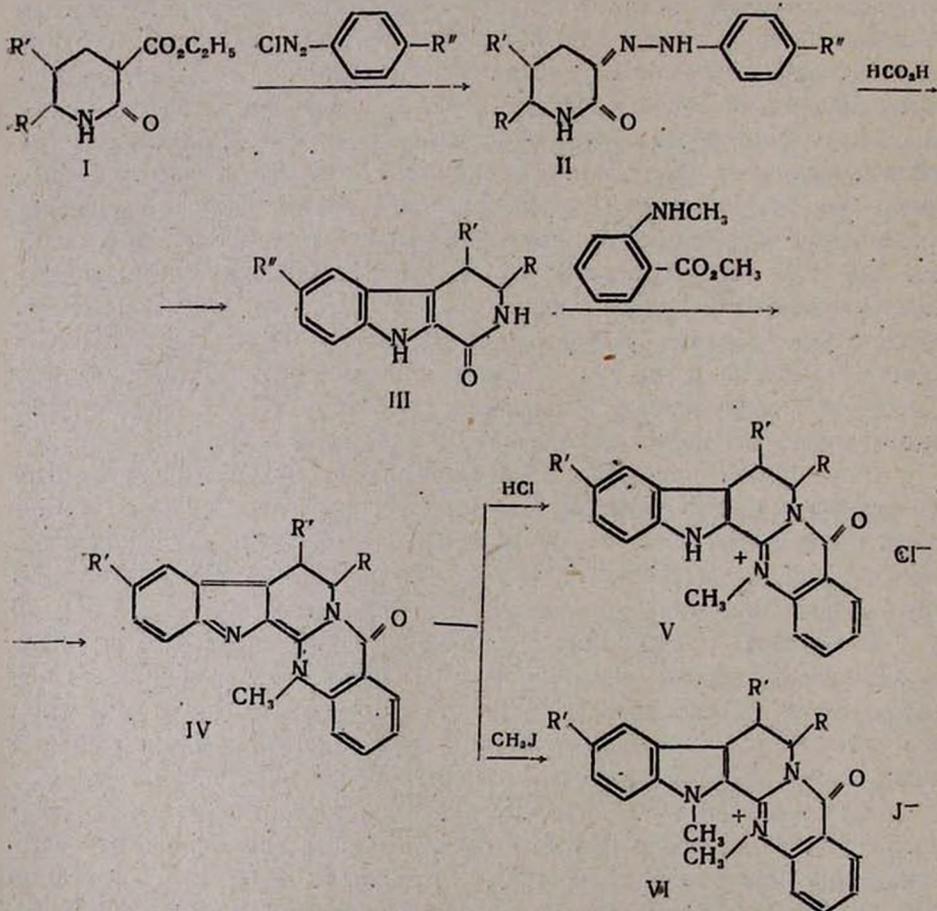
Пахтер и сотрудники [1] выделили из коры бразильского растения *Hortia arborea* Engl. (семейство рутовых) ряд новых алкалоидов фуру-хинолиновой и индоло-пиридо-хиназолиновой групп. Главный алкалоид этого растения—гортиамин оказался солью пентадигидроиндольного основания строения (IV,  $R=R'=H$ ,  $R''=CH_2O$ ). Именно этот алкалоид, по данным Пахтера и сотрудников, является носителем гипотензивных свойств суммы алкалоидов, выделенных из коры *Hortia arborea*. Пахтер и сотрудники получили гортиамин и синтетическим путем, а несколько позже синтезировали довольно большой ряд аналогов общей формулы (IV), имеющих различные заместители в кольцах А и Е, а также при атоме азота  $N_{(14)}$  [2]. Одно из синтезированных ими оснований—десметоксигортиамин (IV,  $R=R'=R''=H$ ) годом позже было выделено Накасаго и сотрудниками [3] из листьев *Evodia gutaesagra* Hook. и названо дегидроэводиаминном. Синтезированные Пахтером и сотрудниками основания, описанные в двух патентах [2], рекомендуются в качестве ангигипертензивных агентов.

Способность понижать кровяное давление обнаружена у многих андигидроиндольных оснований карболинового ряда; гипотензивную активность проявляют, в частности, алкалоиды—андигидроиндольные основания семпервирина [4] и серпентина [5]. Однако ни один из алкалоидов этой группы пока не нашел применения в медицине.

В одном из предыдущих сообщений [6] было показано, что продукты восстановления алкалоидов рутэкарпина и гортиамина алюмогидридом лития, являющиеся подобно гортиамину и его синтетическим аналогам основаниями индоло-пиридо-хиназолинового ряда, проявляют лишь слабое и кратковременное гипотензивное действие.

Для выяснения практической пригодности гортиаминна и его аналогов в качестве ангигипертензивных веществ синтезировано восемь оснований общей формулы (IV), из которых два—сам гортиамин (IV,  $R=R'=H$ ,  $R''=CH_2O$ ) и дегидроэводиамин (IV,  $R=R'=R''=H$ ), как уже отмечалось выше, были описаны Пахтером и сотрудниками. Остальные шесть оснований, в литературе не описанные, имели заместители в одном, двух или трех положениях, указанных в формуле (IV). В кольце А ( $C_{(10)}$ ) заместителями были метоксильная, карбметоксильная и, в одном случае, ацетильная группа, а в кольце С ( $C_{(5)}$  и  $C_{(8)}$ )—метильная группа. Аналоги гортиаминна (IV) синтезировались по

общему способу получения оснований индоло-пиридо-хиназолинового ряда: конденсацией замещенных 3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро- $\beta$ -карболинов (I) с метиловым эфиром *N*-метилантралиновой кислоты в присутствии хлорокиси фосфора, Соединения (III), в большинстве своем описанные ранее, получались конденсацией 3-карбэтоксипиперидона-2, а также его 5-метил- и 5,6-диметиланалогов (I) с замещенными в *p*-положении производными хлористого фенилдиазония с последующей циклизацией фенилгидразонов (II), осуществлявшейся кипячением с 85%-ной муравьиной кислотой. Заключительная стадия синтеза—конденсация соединений (III) с эфиром *N*-метилантралиновой кислоты, проводившаяся Пахтером и сотрудниками в треххлористом фосфоре,—нами проводилась в среде толуола:



Основания (IV) получались с довольно низкими выходами (в пределах 14—45%). Все они—кристаллические вещества желто-оранжевого или красного цвета, умеренно растворимые в спирте и хлороформе и плохо—в бензоле и эфире. В снятых Л. В. Хажакяном ИК-спектрах этих соединений, высушенных в вакууме при 100° над фосфорным ангидридом, отсутствует полоса поглощения индольной

иминогруппы, что подтверждает их изокарболиновое строение. Основания (IV) дают устойчивые соли—хлоргидраты (V) и йодметилаты (VI), образующиеся присоединением протона и метильного катиона к индольному атому азота [1].

Предварительное фармакологическое исследование хлоргидратов (V) было проведено на кровяном давлении наркотизированных кошек. Почти все соли (V) оказывают слабое кратковременное гипотензивное действие. Исключение составляет хлоргидрат дегидроэвдиамина (V,  $R=R'=R''=H$ ), который в дозе 5 мг/кг понижает кровяное давление на 20% в течение 50—60 минут. Взятый для сравнения хлоргидрат гортнамина (V,  $R=R'=H$ ,  $R''=CH_3O$ ) в этой же дозе понижает кровяное давление на 20% в течение трех часов.

### Экспериментальная часть

Незамещенный 3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро- $\beta$ -карболин (III,  $R=R'==R''=H$ ) [7] и его 10-метокси-(III,  $R=R'=H$ ,  $R''=CH_3O$ ) [7], 10-карбметокси- (III,  $R=R'=H$ ,  $R''=CO_2CH_3$ ) [8], 5-метил- (III,  $R=CH_3$ ,  $R'==R''=H$ ) [9], 5-метил-10-метоксн- (III,  $R=CH_3$ ,  $R'=H$ ,  $R''=CH_3O$ ) [9] и 5-метил-10-ацетил- (III,  $R=CH_3$ ,  $R'=H$ ,  $R''=CH_3CO$ ) [10] производные были синтезированы по имеющимся в литературе прописям.

*3-п-Карбметоксифенилгидразон 2,3-диоксо-6-метилпиперидина* (II,  $R=CH_3$ ,  $R'=H$ ,  $R''=CO_2CH_3$ ). Смесь 18,5 г (0,1 моля) 3-карбэтокси-6-метилпиперидона-2 (I,  $R=CH_3$ ,  $R'=H$ ) и раствора 6 г едкого кали в 200 мл воды оставлена при комнатной температуре на сутки. На следующий день раствор калиевой соли 2-оксо-6-метилпиперидин-3-карбоновой кислоты отфильтрован от мути в полулитровую трехгорлую колбу и охлажден смесью льда и соли до  $-2^\circ$ . К этому раствору при постоянном перемешивании небольшими порциями прибавлен охлажденный раствор хлористого *п*-карбметоксифенилдиазония, приготовленный следующим образом. Раствор 15,6 г (0,1 моля) метилового эфира *п*-аминобензойной кислоты в 300 мл воды и 25 мл концентрированной соляной кислоты диазотировался при  $0^\circ$  раствором 7,8 г азотистокислого натрия в 25 мл воды; при прибавлении раствора диазониевой соли температура реакционной смеси поддерживалась при  $-2^\circ$ ,  $-0^\circ$ . После прибавления всего раствора кислотность реакционной смеси была доведена до pH 5 постепенным прибавлением 45%-ного раствора уксуснокислого натрия. Перемешивание смеси продолжалось еще 4 часа, после чего она была оставлена на ночь при комнатной температуре. Осадок оранжевого цвета отфильтрован, промыт водой и высушен на воздухе. После перекристаллизации из спирта (кипячение с углем) *п*-карбметоксифенилгидразон (II,  $R=CH_3$ ,  $R'=H$ ,  $R''=CO_2CH_3$ ) получен в виде светло-желтых игл с т. пл.  $245-246^\circ$ . Выход 39,3 г (76,5% теорич.).

Найдено %: С 61,29; Н 5,58; N 14,89

$C_{14}H_{17}O_3N_3$ . Вычислено %: С 61,09; Н 6,18; N 15,27.

*3-п-Карбметоксифенилгидразон 2,3-диоксо-5,6-диметилпиперидина* (II,  $R=R'=CH_3$ ,  $R''=CO_2CH_3$ ). Описанным выше путем—взаимодействием раствора калиевой соли 2-оксо-5,6-диметилпиперидин-3-карбонной кислоты, полученного омылением 20 г (0,1 моля) 3-карбэтоксид-5,6-диметилпиперидона-2 (I,  $R=R'=CH_3$ ) [11] раствором 6 г едкого кали и 200 мл воды, с раствором хлористого *п*-карбметоксифенилдиазония, приготовление которого описано в предыдущем опыте, получено 20,8 г (72,3%) перекристаллизованного из спирта (кипячение с углем) *п*-карбметоксифенилгидразона (II,  $R=R'=CH_3$ ,  $R''=CO_2CH_3$ ) в виде светло-желтых игол с т. пл. 215—216°.

Найдено %: С 62,05; Н 6,52; N 14,70

$C_{15}H_{19}O_3N_2$ . Вычислено %: С 62,28; Н 6,57; N 14,53.

*3-Оксо-5-метил-10-карбметокси-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболин* (III,  $R=CH_3$ ,  $R'=H$ ,  $R''=CO_2CH_3$ ). Смесь 13,75 г (0,05 моля) 3-*п*-карбметоксифенилгидразона (II,  $R=CH_3$ ,  $R'=H$ ,  $R''=CO_2CH_3$ ) и 60 мл 85%-ной муравьиной кислоты кипятилась с обратным холодильником 3 часа, после чего раствор был слит на 250 мл воды. Выпавший осадок отфильтрован, промыт водой и высушен на воздухе. Получено 10,9 г (85,2%) кристаллов кремового цвета, которые после перекристаллизации из спирта плавилась при 259—260°.

Найдено %: С 64,82; Н 5,17; N 11,07

$C_{14}H_{14}O_3N_2$ . Вычислено %: С 65,11; Н 5,42; N 10,85.

*3-Оксо-5,6-диметил-10-карбметокси-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболин* (III,  $R=R'=CH_3$ ,  $R''=CO_2CH_3$ ). Описанным выше способом—кипячением 14,5 г (0,05 моля) 3-*п*-карбметоксифенилгидразона (II,  $R=R'=CH_3$ ,  $R''=CO_2CH_3$ ) с 60 мл муравьиной кислоты получено 11,8 г (82,3%) соединения (III,  $R=R'=CH_3$ ,  $R''=CO_2CH_3$ ), плавящегося после перекристаллизации из спирта при 231—232°.

Найдено %: С 61,50; Н 6,10; N 10,57

$C_{15}H_{16}O_3N_2$ . Вычислено %: С 61,75; Н 5,88; N 10,29.

*Основания (IV)*. К 350 мл толуола прибавлялось 0,0175 моля замещенного 3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболина (III), смесь при перемешивании кипятилась для полной отгонки следов влаги. После прояснения капелек отгоняющегося толуола нисходящий холодильник заменялся обратным и кипячение перемешиваемой смеси продолжалось еще некоторое время для растворения возможно большей части исходного соединения (III) в толуоле. Затем нагревание прекращалось и к смеси прибавлялось 3 мл свежеперегнанной хлорокиси фосфора. После перемешивания в течение 25—30 минут в одну порцию прибавлялось 4,8 мл метилового эфира *N*-метилантралиновой кислоты и возобновлялось кипячение перемешиваемой смеси, продолжавшееся 4 часа. Реакционная смесь оставлялась на ночь при комнатной температуре. Желтый осадок образовавшейся соли отфильтровывался от толуола,

промывался эфиром, перекристаллизовывался из воды и затем обрабатывался концентрированным аммиаком и хлороформом. Сильно окрашенный хлороформный раствор выпаривался при атмосферном давлении, к концентрату прибавлялся сухой бензол и выпаривание продолжалось до удаления большей части хлороформа. При охлаждении бензольного раствора выделялось кристаллическое основание (IV), которое отфильтровывалось, промывалось бензолом и сушилось в вакууме при 100° над фосфорным ангидридом.

Выходы и свойства оснований (IV) и их солей приведены в таблице.

Таблица

R	R'	R''	Выход в %	Т. пл. в °С	Найдено в %			Вычислено в %			Т. пл. в °С		
					С	Н	N	С	Н	N	хлоргидрата	йодметилата:	
H	H	H*	—										
H	H	CH <sub>3</sub> O*	—										
H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	27,8	299—300	69,91	4,51	11,41	70,19	4,73	11,69	247—9	240**	
CH <sub>3</sub>	H	H	45	150—2	75,76	5,10	13,38	76,19	5,39	13,33	170—3**	164—7**	
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub> O	27	164—5	72,65	6,00	12,21	72,72	5,50	12,17	165—6**	167—8	
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub> CO	14	186—7	74,25	5,54	11,58	73,95	5,33	11,76	163—6		
CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	31,8	178—80	70,63	5,13	11,41	70,77	5,09	11,26	187	183	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	31	171	71,01	5,61	10,84	71,31	5,45	10,85	306**	171**	

\* Эти основания описаны в литературе.

\*\* Вещество плавится с разложением.

## Выводы

1. Описан синтез восьми пентациклических ангидрониевых оснований индоло-пиридо-хиназолинового ряда общей формулы (IV), из которых два представляют собой описанные и синтезированные ранее алкалоиды гортиамин и дегидроэводиамин, а остальные шесть—их структурные аналоги.

2. Предварительное фармакологическое исследование показало, что хлоргидраты оснований (IV) в опытах на наркотизированных кошках проявляют слабую гипотензивную активность кратковременного действия. Наиболее активными оказались хлоргидраты оснований природного происхождения—гортиамина и дегидроэводиамина.

Ս. Գ. Թերչյան, Ռ. Ռ. Սափրազբեկյան, Ռ. Ս. Սուկասյան,  
Ժ. Գ. Հակոբյան և Գ. Ց. Թազևոսյան

## ԻՆԴՈՒԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

### XIV. Հորտիամիցի սնալոզները

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Բրազիլյան *Hortia arborea* բույսից Գաիտերը և աշխատակիցները անշատել են հորտիամիցի արկալոիդը, որը այդ հեղինակների տվյալներով, օժտված է հիպոթենզիվ հատկություններով: Ալնուհետև նույն հեղինակները նկարագրել են հորտիամիցի մի շարք կառուցային անալոզներ, որոնք նույնպես բնութագրվել են որպես հակահիպերտենզիվ ազնետներ:

Ներկա հոդվածում նկարագրվում է ինդոլ-պիրիդոխինազոլինային կառույց ունեցող ութը պենտացիկլիկ անհիդրոնիում հիմքերի սինթեզը. արդ հիմքերից հրկուսը հորտիամիցի և դեհիդրոէվոդիամիցի արկալոիդներն են, իսկ մնացած վեցը՝ նրանց նոր անալոզները:

Նախնական ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ սինթեզված հիմքերի քլորհիդրատները ցուցաբերում են թույլ և կարճատև հիպոտենզիվ ազդեցություն: Հետաքրքիր է նշել, որ համեմատաբար ուժեղ է բնական հիմքերի՝ հորտիամիցի և դեհիդրոէվոդիամիցի քլորհիդրատների ազդեցությունը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. J. Pachter, R. F. Raffauf, G. E. Ulliyot, O. Ribeiro, J. Am. Chem. Soc. **82**, 5187 (1960).
2. Патенты США 2.858.251 (1958) [С. А. **53**, 6271 (1959)]; 2.866.788 (1958) [С. А. **55**, 4584 (1961)].
3. T. Nakasato, S. Asada (Nomura), K. Marui, J. Pharm. Soc. Japan **82**, 619 (1962).
4. B. Witkop, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3361 (1953).
5. Raymond-Hamet, C. r. soc. biol. **134**, 94 (1940) [С. А. **38**, 564 (1942)]; N. N. Chopra, B. C. Bose, J. C. Gupta, I. C. Chopra, Indian. J. Med. Research **30**, 319 (1942) [С. А. **37**, 2819 (1943)]; R. V. Ford, R. E. Borreson, G. R. Lindley, J. H. Meyer, J. Pharmacol. Exptl. Therap. **120**, 247 (1957) [С. А. **51**, 18295 (1957)].
6. Ա. Գ. Թերչյան, Ք. Ք. Տափրազբեկյան, Լ. Վ. Հաջակյան, Գ. Գ. Թաթևոսյան, Изв. АН АрмССР, ХН **14**, 393 (1961).
7. R. A. Abramovitch, D. Shapiro, J. Chem. Soc. **1958**, 4589.
8. Ա. Գ. Թերչյան, Ա. Ա. Կոգոդովսկայա, Գ. Գ. Թաթևոսյան, Изв. АН АрмССР, ХН **17**, 230 (1964).
9. Ա. Գ. Թերչյան, Ք. Ք. Տափրազբեկյան, Ք. Ց. Տուկասյան, Գ. Գ. Թաթևոսյան, Expertentia **17**, 493 (1961).
10. Ա. Գ. Թերչյան, Գ. Գ. Թաթևոսյան, Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 563 (1962).
11. А. В. Мхитарян, А. А. Когодовская, А. Г. Терчян, Г. Г. Татевосян, Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 379 (1962).

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян и С. С. Караханян

### Комплексная переработка поваренной соли

#### I. Новая схема комплексной переработки поваренной соли

Согласно известному аммиачному способу производства кальцинированной соды (Сольвэ), поваренная соль используется примерно на 30%\*. При этом на каждую тонну соды выделяется 1,05 т хлористого кальция и около 0,30 т хлористого натрия, которые выбрасываются в виде растворов [1]. Выброс хлористых отходов засоляет окружающую территорию, повышает содержание хлора и кальция в ближайших водоемах, что препятствует созданию производства соды в крупных масштабах. За границей (США, Бельгия, Франция) хлористый кальций нашел широкое применение при эксплуатации дорог; его производство основывается на базе хлористых жидкостей содовых заводов. Однако количество выпускаемого товарного хлористого кальция в США составляет лишь 6% от общего количества  $\text{CaCl}_2$  отбросных хлористых жидкостей в содовой промышленности [2].

В неорганической технологии большое развитие получило производство серной кислоты и синтетического аммиака. В связи с использованием природных, коксовых, попутных газов и синтез-газа (получаемого при синтезе ацетилена) производство аммиака сделало большой скачок как по возможности увеличения производства, так и по снижению себестоимости продукта. Наличие дешевого аммиака послужило в ряде стран основой организации производства кальцинированной соды без регенерации аммиака с выпуском хлористого аммония [2,3] (рис. 1). По этой схеме выпуска при взаимодействии поваренной соли, аммиака и углекислого газа получают бикарбонат натрия и хлористый аммоний. Бикарбонат натрия прокаливают и превращают в кальцинированную соду, а хлористый аммоний выпускают как удобрение. Таким образом, организация производства соды по указанной схеме становится зависящей от потребления хлористого аммония в сельском хозяйстве.

Учитывая новые возможности химической промышленности (потребление хлористого водорода, соды, возможность организации производства дешевого аммиака на базе синтез-газа и отходящего азота, серной кислоты высокой концентрации) и огромную потребность в удобрениях, для ряда экономических районов,

\* Ион хлора в хлористом натрии не используется, а коэффициент использования натрия составляет не более 75%.

имеющих указанные возможности, можно предложить следующую схему комплексной переработки поваренной соли.

При взаимодействии поваренной соли с аммиаком и углекислым газом получают бикарбонат натрия, хлористый аммоний и непрореагировавшая часть хлористого натрия в виде рассола. Бикарбонат натрия отделяется от маточного раствора фильтрованием, прокаливается и превращается в кальцинированную соду. От оставшейся жидкости отделяется хлористый аммоний методом высаливания кристаллическим хлористым натрием при температуре 0°—10°C [4]. Оставшийся рассол направляется в цикл. При этом степень использования поваренной соли достигает 95%. Хлористый аммоний высушивается и обрабатывается серной кислотой с целью получения сухого 100%-ного хлористого водорода\* и бисульфата аммония. Бисульфат аммония служит основой организации производства как однокомпонентных,

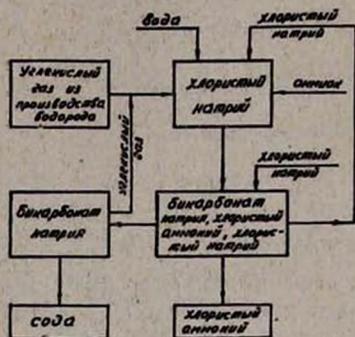


Рис. 1. Схема производства кальцинированной соды с выпуском хлористого аммония.

так и сложных удобрений (рис. 2). Лабораторные исследования показали, что бисульфат аммония может полностью заменить дорогостоящую серную кислоту в производстве суперфосфата и получении азот-фосфорного удобрения с содержанием в разных вариантах от 21 до

30% питательных для почв элементов; при этом полученный продукт представляет собой смесь монодиаммофосфата, сульфата аммония и гипса. Осуществление схемы комплексной переработки нефелиновых

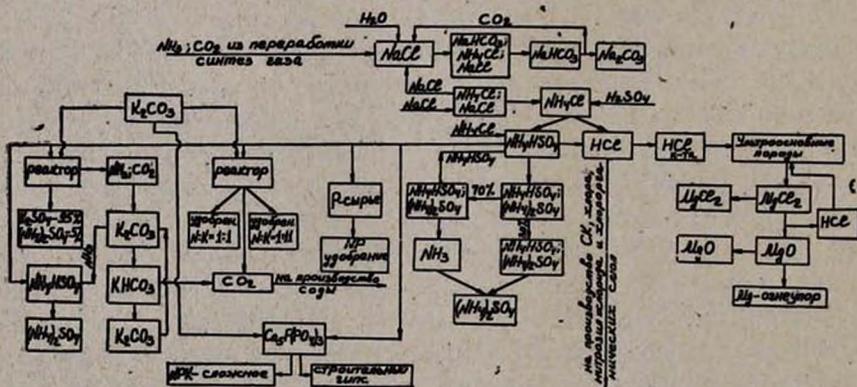


Рис. 2. Схема комплексной переработки поваренной соли с получением кальцинированной соды, хлористого водорода, сульфата аммония и калия, хлора, соляной кислоты и сложных удобрений.

30% питательных для почв элементов; при этом полученный продукт представляет собой смесь монодиаммофосфата, сульфата аммония и гипса. Осуществление схемы комплексной переработки нефелиновых

\* Хлористый водород может использоваться для получения неэлектролитического хлора.

сиенитов в перспективе обеспечит наличие большого количества дешевого поташа [5]. Взаимодействие бисульфата аммония и поташа можно использовать для получения как азот-калийного удобрения в виде сульфата калия и аммония, так и калийного удобрения в виде сульфата калия (96%  $K_2SO_4$  и 5%  $(NH_4)_2SO_4$ ). Бисульфат аммония является хорошим удобрением для почв, освоенных из содовых солончаков, а также для почв с  $pH > 7$  и является сырьем для синтеза ряда неорганических соединений.

Технико-экономическое изучение вопроса комплексной переработки поваренной соли по предложенной схеме показывает, что кальцинированная сода, сульфат аммония и хлористый водород получают дешевле перспективной средневзвешенной себестоимости на 50 и 25% соответственно.

В дальнейшем нами будут изложены результаты изучения технологии получения бисульфата аммония, двухкомпонентного азот-фосфорного и азот-калийного и трехкомпонентного (N, P, K) удобрений.

Научно-исследовательский институт химии  
Комитета химии при Госплане СССР

Поступило 28 I 1964

**Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Հ. Գրիգորյան և Ս. Ս. Կարախանյան**

## ԿԵՐԱԿՐԻ ԱՂԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄՇԱԿՈՒՄ

I. Կերակրի աղի կոմպլեքսային մշակման նոր սխեմա

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Առաջարկվում է կերակրի աղի կոմպլեքսային մշակման նոր սխեմա, որն ապահովում է կալցինացված սոդայի, քլորաջրածնի, քլորի, աղթթվի, ամոնիումի և կալիումի սուլֆատների, ինչպես նաև երկ-և եռկոմպոնենտ բարդ պարարտանյութերի արտադրությունը:

Ի տարբերություն կալցինացված սոդայի արտադրության գոյություն ունեցող հայտնի սխեմայի, առաջարկված սխեման ունի հետևյալ առավելությունները՝

1. Կերակրի աղի օգտագործում 95%-ով, 2. Թափթփուկների վերացում և քլոր իոնի լրիվ օգտագործում, 3. կրաքարի կիզման անհրաժեշտության վերացում, 4. էներգետիկ ծախսերի կրճատում, 5. նոր արտադրությունների կազմակերպման հնարավորություններ:

Հարցի տեխնիկա-էկոնոմիկական ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ առաջարկված սխեմայով կալցինացված սոդայի, քլորաջրածնի և ամոնիումի սուլֆատի ինքնարժեքները նվազում են համապատասխանաբար 50 և 25%-ով համեմատած նրանց հեռանկարային ինքնարժեքների հետ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Зеликин, Э. М. Миткевич, Э. С. Ненно, Е. К. Овечкин, В. И. Паков, В. Л. Рыдник, Н. П. Табунщиков, Производство кальцинированной соды. Госхимиздат, Москва, 1959.
2. В. Л. Рыдник, Хим. пром. 4 (391), 81 (1959).
3. Те-пан-го, Производство соды. Госхимиздат, Москва, 1948, 251.
4. Труды Московск. хим.-технолог. института им. Д. И. Менделеева 35, 12 (1961).
5. Материалы Всесоюзного совещания по химии и технологии глинозема. Ереван, 1960.

А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзаян, Б. О. Будагяб, Հ. Г. Месропян и М. А. Ашикян

## Химическая переработка хвостов сваранцкой железо-оливинитовой руды, полученных обогащением магнитной сепарацией

### I. Изучение растворимости хвостов в соляной кислоте

Нами указывалось, что сваранцскую железную, по существу магнетито-оливинитовую, руду с целью более рентабельного ее использования следует подвергать комплексной переработке для получения не только концентратов железа, но и окиси магния и других веществ [1]. Сваранцская руда содержит в среднем, по-видимому, около 20% железа (в изученном нами образце содержалось 25%) и магний, в основном в виде оливина [1]. В результате магнитной сепарации 85—86% магния, по нашим данным, и около 30% железа, содержащегося в руде, переходят в хвосты. Содержание магния в хвостах в пересчете на окись магния составляет 30%, а железа около 12%. Основная часть  $\text{SiO}_2$  (88—90%) из руды переходит в хвосты, где составляет 37—38%. Аналогичные результаты приводятся в работе [2].

Мы поставили перед собой задачу химической переработки хвостов сваранцской руды, богатой магнием, с целью возможно полного ее использования. При этом ставились задачи получения окиси магния и других магниевых соединений и извлечения железа, которое составляет приблизительно 30% от всего железа в руде. Богатые концентраты железа, которые получают при этом, можно использовать для обогащения сравнительно бедных железных концентратов, получающихся магнитной сепарацией сваранцской руды, содержащих, по нашим и другим данным [2, 3], не более 53% железа. Эти же концентраты могут служить хорошим сырьем для получения прямым восстановлением высококачественного порошкового или губчатого железа. Ставилась также задача получения высококремнеземистого вещества и веществ, пригодных в качестве удобрений.

Из способов химической переработки хвостов сваранцской руды, изучаемых нами, мы в первую очередь избрали способ переработки хвостов путем их растворения минеральными кислотами по схеме:

1. Растворение хвостов в минеральных кислотах и извлечение магния, железа, алюминия и других составных частей с одновременным получением нерастворяющихся остатков, представляющих собой высококремнеземистые вещества.

2. Отделение из кислых растворов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и других ионов в виде гидроокисей и при необходимости дальнейшая их переработка с целью получения чистых окисей железа и алюминия.
3. Переработка растворов, полученных после удаления  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , с целью получения окиси и солей магния.
4. Попутное получение удобрений.

В настоящей статье описываются результаты изучения процессов растворения хвостов в соляной кислоте и отделения полученных растворов от нерастворяющихся остатков путем фильтрования.

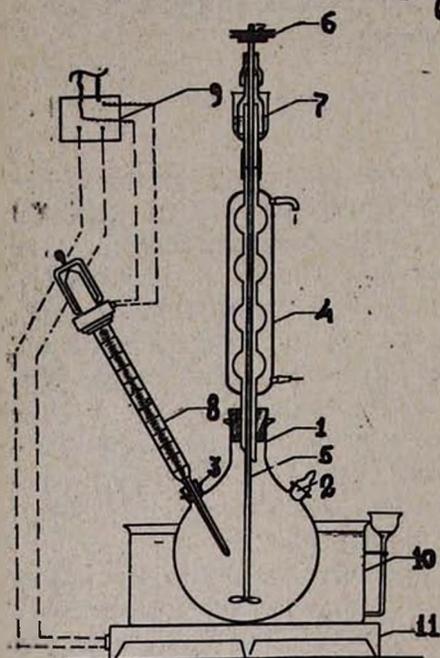


Рис. 1. Лабораторная установка периодического действия для изучения растворимости хвостов в минеральных кислотах. Круглодонная колба (1) с трубками (2, 3), обратный холодильник (4), мешалка (5), электромотор (6), ртутный затвор (7), контактный термометр (8), реле-регулятор температуры (9), водяная баня (10), электроплитка (11).

ский состав, также практически постоянный для различных образцов хвостов (табл. 2).

Определенная навеска хвоста вводилась через тубус (2) в колбу (1), колба нагревалась до температуры, при которой изучалась растворимость. При этой же температуре через тубус заливалось рассчитанное количество кислоты и одновременно включалась мешалка. После заливки температура растворения восстанавливалась в течение

### Изучение условий растворения хвостов в минеральных кислотах и фильтруемости нерастворимых остатков

*Методика изучения растворимости хвостов в минеральных кислотах и фильтруемости нерастворимых остатков.* Для изучения растворимости хвостов в минеральных кислотах применялся аппарат, изображенный на рисунке 1. При изучении растворимости пользовались отдельными образцами проб руды\* и хвостов, полученных магнитной сепарацией на сепараторе 120Б—СЭ и ЕрПИ—1 [4]. Образцы предварительно сушились в сушильном шкафу при  $105-110^\circ$  и затем подвергались химическому анализу (см. табл. 1). Химический состав различных образцов хвостов практически одинаков. Ситовым анализом определялся также гранулометрический

\* Пробы представлены Управлением геологии и охраны недр АрмССР.

Таблица 1

Химический состав сваранцкой железной руды и хвостов от обогащения этой руды

Наименование компонента	С о с т а в в %					
	п р о б а р у д ы			х в о с т ы		
	1	2	3	1	2	3
гиг. влага	—	1,0	1,04	1,00	1,13	1,19
ппп	7,95	7,66	7,36	7,66	9,78	10,48
Fe <sub>общ.</sub>	25,3	25,57	24,64	11,27*	12,4**	13,3 раст.
Fe <sup>++</sup>	11,02	11,27	—	7,45	6,89	5,6
Fe <sup>+++</sup>	13,53	13,30	—	3,82	5,51	7,7
MgO	27,45	24,6	25,76	30,14	29,28	31,01
SiO <sub>2</sub>	27,00	27,71	26,74	37,62	35,40	34,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,13	4,8	2,83	—	2,79	—
TiO <sub>2</sub>	0,85	1,1	1,04	0,36	0,18	0,29
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,08	—	—	—	—	—
CaO	следы	следы	0,37	следы	0,8	0,77
NiCo	следы	следы	—	—	—	—
Mn	следы	следы	0,27	—	—	—
P	нет	нет	0,034	—	—	—
SO <sub>3</sub> ***	0,19	—	следы	—	—	—

\* 10,47% Fe растворено в HCl.

\*\* Растворено в HCl 12,14%.

\*\*\* Пересчитано на S.

Таблица 2

Гранулометрический состав хвоста

Размер зерна в мм							
+0,417	+0,295	+0,208	+0,147	+0,104	+0,074	+0,061	—0,061
В ы х о д в %							
0,21	0,51	1,83	4,46	8,60	10,65	18,61	55,00

1—2 минут. Через определенное время мешалка приостанавливалась и содержимое колбы переносилось в стакан. Нерастворившийся остаток отфильтровывался и промывался водой (дистиллят), промывные воды добавлялись к фильтрату, остаток высушивался в сушильном шкафу при 100—105° до постоянного веса. Остаток и фильтрат подвергались химическому анализу.

*Методика изучения фильтруемости не растворимых в кислотах остатков.* Изучение проводилось в аппарате, схема которого приведена на рисунке 2. Суспензия нерастворившегося остатка (в полученном при растворении хвостов кислотом растворе) переносилась в воронку и одновременно включался водоструйный насос. В процессе

фильтрации разность давлений сохранялась постоянной. В случаях, когда фильтрующиеся осадки оказывались сжимающимися и фильтрование происходило очень плохо, изучение скоростей фильтрования не производилось. Когда осадки оказывались несжимающимися и фильтрование происходило удовлетворительно, расчет коэффициента фильтрации  $K$  производился по уравнению [5]:

$$K = Ql/SH\tau \text{ (см/сек)}$$

где  $Q$  — количество фильтрата ( $\text{см}^3$ ), получаемого с поверхности  $S$  ( $\text{см}^2$ ) за время  $\tau$  (сек) при напоре  $H$  (см) водяного столба и толщине фильтрующего слоя  $l$  (см).

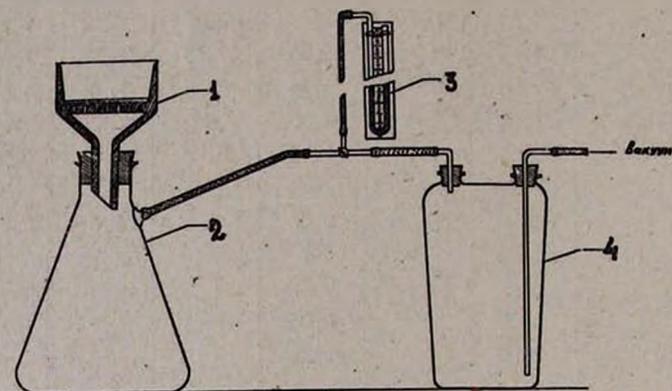


Рис. 2. Лабораторная установка для изучения фильтруемости не растворимых в кислотах остатков. Воронка с плотной хлопчатобумажной диагональю (1), приемник фильтрата (2), манометр для измерения разности давления до и после фильтра (3), ловушка (4).

Скорость фильтрования изучалась при толщине фильтрующего слоя от 1 до 1,4 см и разности давлений от 100 до 120 мм. Чтобы установить, являются ли нерастворимые остатки практически несжимающимися, т. е. действительно ли коэффициент фильтрации практически не зависит от разности давлений, при которых производится фильтрование, были поставлены соответствующие опыты и получены следующие результаты:

Давление при фильтрации в мм рт. ст.	60	100	160
$K \cdot 10^4$	0,6	0,3	0,42

Так как с изменением разности давлений  $K$  существенно не меняется, приведенная формула применима для характеристики фильтруемости получаемых не растворяющихся в кислоте остатков.

#### Изучение растворимости хвостов в соляной кислоте и фильтрования нерастворяющегося остатка

При изучении растворения хвостов необходимо было выяснить, во-первых, продолжительность растворения при максимально возмож-

ном извлечении растворимых веществ, во-вторых, степень извлечения растворимых веществ в зависимости от температуры и от концентрации кислоты и, в-третьих, возможность отделения раствора от нерастворяющегося остатка и скорости фильтрования.

*Растворимость хвостов в соляной кислоте различных концентраций.* В таблицах 3 и 4 приведены данные по растворимости необожженных хвостов в соляной кислоте различных концентраций и фильтруемости получающихся при этом нерастворимых остатков.

Таблица 3

Коэффициент фильтрации не растворимых в соляной кислоте остатков от растворения хвостов

Количество необожженных хвостов 50 г, температура 90°, продолжительность растворения 60 минут

Концентрация соляной кислоты в вес. %	Объем кислоты в мл	Колич. нараст. остатка* в г	Коэффициент фильтрации в см/сек	Примечание
10	410	20,0	$0,15 \cdot 10^{-5}$	материал диагональ фильтруется очень медленно с образованием студня, после чего фильтрация прекращается
20	195	—	практически не фильтруется	
25	152	—	—	
32	115	21,12	$0,17 \cdot 10^{-4}$	
35	105	21,0	$0,29 \cdot 20^{-4}$	

\* Высушен при 105—120°.

Из визуальных наблюдений и данных таблицы 3 видно, что отделение раствора от нерастворившегося остатка путем фильтрования успешно происходит при растворении необожженных хвостов в 10, 32 и 35%-ной соляной кислоте. Растворение в 20 и 25%-ной соляной кислоте приводит к образованию систем, практически не поддающихся фильтрованию.

Таблица 4

Степень извлечения составных частей хвостов соляной кислотой (по результатам опытов из таблицы 3)

Количество необожженных хвостов 50 г, температура 90°, продолжительность растворения 60 минут

Конц. соляной кислоты в вес. %	Объем кислоты в мл	Количество извлеченных составных частей в г						% извлечения	
		Fe <sup>++</sup>	Fe <sup>+++</sup>	Fe <sub>общ.</sub>	MgO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>общ.</sub>	MgO
10	410	3,305	2,17	5,475	15,83	10,456	2,756	91,5	100
32	115	3,15	2,35	5,5	15,825	9,79	1,94	91,5	100
35	105	3,27	2,3	5,57	15,72	10,12	1,92	92,6	100

Из данных таблицы видно, что извлечение отдельных компонентов хвостов 10%-ной и концентрированной соляной кислотой (32 и 35%) практически одинаково. Целесообразнее растворение хвостов,

концентрированной соляной кислотой; при этом значительно сокращается объем растворов, что облегчает фильтрование и, возможно, дальнейшую переработку полученных растворов.

*Влияние температуры на растворимость хвостов в соляной кислоте.* Данные серии опытов приведены в таблицах 5 и 6. Из данных таблицы 5 видно, что при растворении хвостов соляной кислотой при 90° извлечение растворимого железа практически достигает 100%. Улучшается также извлечение магния. Из таблицы 6, где приведены данные о составе нерастворившихся остатков, видно, что эти остатки состоят в основном из  $\text{SiO}_2$  и связанной воды. Они содержат заметное количество соединений магния (содержание магния приведено в пересчете на  $\text{MgO}$ ) и железа, которое находится в основном в виде нерастворимых в  $\text{HCl}$  соединений (силикаты).

Таблица 5

Влияние температуры на растворимость хвостов в соляной кислоте  
Количество необожженного хвоста 50 г, продолжительность растворения  
60 минут, количество 35%-ной соляной кислоты 105 мл

Т. растворения в °С	Количество извлеченных составных частей в г		% извлечения	
	$\text{Fe}_{\text{общ.}}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_{\text{общ.}}$	$\text{MgO}$
80	4,91*	14,10	94,5	94,0
90	5,39*	14,82	~100	98,5
при кипении 110°	6,02**	14,64	97,2	99,3

\* Хвост № 1.

\*\* Хвост № 2.

Таблица 6

Состав нерастворившихся остатков

Т. раство- рения в °С	Количество остатка в г	Состав остатка в %			ппп
		$\text{Fe}$	$\text{MgO}$	$\text{SiO}_2$	
80	24,6*	2,32	4,17	70,34	15,4
90	23,12*	2,27	4,20	72,68	15,6
100	22,1	2,98	следы	78,11	15,6

\* Высушен при 105—110° до постоянного веса.

*Изучение растворимости обожженных хвостов.* Перевод двухвалентного железа в трехвалентное облегчил бы дальнейшее более четкое отделение ионов железа от ионов магния, содержащихся в растворах. Один из вариантов окисления железа—обжиг хвостов. В то же время растворение предварительно обожженных хвостов в кислотах возможно привело бы к образованию легко фильтрующихся остатков и облегчило бы извлечение составных частей хвостов. При этом, возможно, получились бы нерастворимые остатки (в основном  $\text{SiO}_2$ ), ме-

нее загрязненные железом, что позволило бы изготавливать из этого материала полубелое стекло. С этой целью отдельные образцы хвоста подвергались обжигу при 300, 500 и 775° в фарфоровых чашках, в муфельной печи, при свободном доступе воздуха в течение 2 часов. В выборе температуры обжига мы ориентировались по термограмме хвостов\* (рис. 3). Результаты этой серии опытов приведены в таблице 7. Из данных таблицы видно, что, во-первых, предварительный обжиг хвостов существенно не влияет на фильтруемость нерастворимых остатков, следовательно, и на скорость фильтрации растворов; во-вторых, по мере повышения температуры обжига извлечение железа и магния ухудшается, а алюминия—в некоторой степени улучшается; в-третьих, количество трехвалентного железа в растворе по мере повышения температуры обжига увеличивается, а двухвалентного—уменьшается. Если в исходных хвостах весовое соотношение трехвалентного и двухвалентного железа составляет примерно 1:2, то в растворе, полученном растворением в соляной кислоте обожженного при 775° хвоста, оно составляет примерно 10:1. Таким образом, предварительный обжиг хвостов в целом не дал положительных результатов.

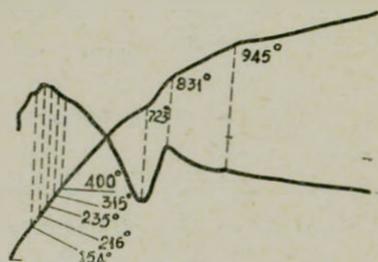


Рис. 3. Термограмма хвостов.

Таблица 7

Растворимость обожженных хвостов и фильтруемость нерастворимых остатков  
Количество исходного хвоста\* 50 г, продолжительность обжига 2 часа, температура растворения 80°, количество 35%-ной соляной кислоты 105 мл

Т. обжига хвоста в °С	Количество извлеченных составных частей в г								% извлечения			Количество нерастворим. остатка в г	Коэффициент фильтрации в см/сек
	Fe <sup>++</sup>	Fe <sup>+++</sup>	Fe <sub>общ.</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>общ.</sub> **	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
необожженный	—	—	—	—	—	—	—	—	94,5***	94,0***	—	—	0,33·10 <sup>-4</sup>
300	2,67	2,31	4,98	12,9	9,15	0,04	0,04	1,96	95,5	86,0	64,2	24,8	0,37·10 <sup>-4</sup>
500	1,74	2,83	4,57	11,01	8,82	0,05	0,03	2,21	82,0	73,3	73,5	27,9	0,42·10 <sup>-4</sup>
775	0,38	3,5	3,88	9,70	8,06	0,08	0,027	2,41	74	64,3	79,0	28,5	0,37·10 <sup>-4</sup>

\* Химический состав приведен в таблице 1, хвост-проба № 1.

\*\* Проценты извлечения железа определены исходя из содержания в хвостах растворимого в HCl железа.

\*\*\* Данные взяты из таблицы 5.

*Влияние продолжительности растворения хвостов на извлечение его составных частей.* Растворение хвостов в соляной кислоте при 90° в течение часа приводит, как указывалось, к почти полному

\* Термограмма снята в НИИ химии СНХ АрмССР.

извлечению растворимого железа и магния. Представлялось интересным изучить влияние продолжительности растворения на степень извлечения составных частей хвостов и, с другой стороны, возможность получения при более продолжительном растворении не растворимых в HCl остатков, содержащих меньше железа, чем в остатках, полученных при одночасовом растворении. Соответствующие данные приведены в таблице 8.

Таблица 8

Влияние продолжительности растворения на растворимость хвостов в соляной кислоте  
Температура растворения 90°, соляная кислота 35%-ная

Хвост №	Количество хвоста в г	Продолжительность растворения в минутах	Количество извлеченных составных частей в г		% извлечения	
			Fe <sub>общ.</sub>	MgO	Fe <sub>общ.</sub>	MgO
1	50	30	5,07	13,91	96,07	92,0
1	50	60	5,19	14,47	99,1	96,0
2*	500	60	61,10	142,6	98,7	97,34
3	50	90	6,63	6,63	99,8	99,0

\* По данным крупнолабораторного опыта, HCl 32%.

Из таблицы видно, что при 30-минутном растворении хвоста в 35%-ной HCl при 90° извлекается примерно 97% растворимого в HCl железа и 92% MgO; в течение 60 или 90 минут растворимое в HCl железо извлекается на 98—100, а магний на 96—99%. Нерастворившиеся остатки, высушенные при 105—110°, составляют 40—45% от количества хвоста и содержат 1,2—1,5% Fe, 1,5—3,0% MgO, 75—80% SiO<sub>2</sub>, а влажность составляет 14—16%.

На основании полученных данных можно считать, что оптимальными для растворения хвостов являются следующие условия: концентрация соляной кислоты (в количествах, необходимых для растворения составных частей хвостов без избытка) 32—35%, температура 90—110° и продолжительность растворения 60—90 минут. Получающиеся в этих условиях нерастворимые остатки обладают хорошей фильтруемостью. Состав получающихся фильтратов (без промывных вод) приведен в таблице 9.

Таблица 9

Состав фильтратов

Уд. вес в г/см <sup>3</sup>	Содержание ионов в г/л			Солевой состав							
				в г/л				в %			
	Fe <sup>++</sup>	Fe <sup>+++</sup>	Mg <sup>++</sup>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	MgCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	MgCl <sub>2</sub>
1,25	20,7	20,0	62,0	46,8	58,2	16,7	244	3,7	4,6	1,3	19,5
1,29	22,8	19,6	68,5	51,9	58,0	32	270	4,0	4,5	2,5	20,9

Если не учитывать промывные воды, то извлечение железа составляет 77—78%, а окиси магния 78—80%.

Специальными опытами установлено, что при промывании нерастворившегося остатка объемом воды, равным объему фильтрата, 99% извлеченного железа и магния оказывается в фильтрате и промывных водах. Содержание  $Fe_{\text{общ}}$  и Mg в растворе (фильтрат + промывные воды) составляет ~30 и 42 г/л соответственно. Эти растворы являются достаточно концентрированными и вполне обеспечивают их дальнейшую химическую переработку\*. В дальнейшем будут изучаться условия применения обратной воды при промывке нерастворяющихся остатков, что приведет к уменьшению количества промывных вод, получению более чистых, свободных от хлоридов остатков.

### В ы в о д ы

1. Изучено растворение хвостов сваранцской железной руды в соляной кислоте.

2. Установлены оптимальные условия растворения (концентрация кислоты, температура и продолжительность растворения) с учетом фильтруемости получающихся при этом нерастворяющихся остатков.

3. Показано, что соляная кислота в качестве растворителя позволяет практически полностью извлекать из хвостов железо и магний.

4. При растворении хвостов в соляной кислоте получают достаточно концентрированные растворы солей магния (содержащие и другие элементы), переработка которых с технической точки зрения вполне целесообразна.

5. Получающиеся из хвостов не растворяющиеся в кислотах остатки состоят в основном из силикагеля и могут быть применены в различных целях.

Ереванский политехнический институт  
им. К. Маркса

Поступило 6 II 1964

Ս. Հ. Սյուշյան, Ս. Ս. Գյուլգադյան, Բ. Հ. Բուզդադյան,  
Կ. Գ. Մեռտադյան և Մ. Ս. Ասիկյան

## ՍՎԱՐԱՆՑԻ ԵՐԿԱՅ-ՕԼԻՎԻՆԻՏԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՔԱՐԻ ՄԱԳՆԻՍՍԱԿԱՆ ԶՏՄԱՄԲ ՀԱՐՍՏԱՑՈՒՄԻՑ ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՈԶԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԵՐԱՄՇԱԿՈՒՄԸ

I. Աղաթրվում պոչերի լուծելիության ուսումնասիրությունը

Ա մ ֆ ո ֆ ո լ մ

Սվարանցի երկաթահանքաքարից ստացված պոչերը պարունակում են մեծ քանակությամբ մագնեզիում՝ ~30% հաշված MgO ձևով: Քանի որ Սվարանցի

\* Растворы содержат также незначительные количества  $MnCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$  и т. д.

երկաթահանքաքարը երկաթ քիչ է պարունակում (մոտ 20%), նրա օգտագործումը ավելի ձեռնտու կլինի, եթե հանքաքարերը ենթարկվեն կոմպլեքսային վերամշակման, նպատակ ունենալով ստանալ ոչ միայն երկաթի կոնցենտրատ, այլև մագնեզիումի օքսիդ և ուրիշ օգտակար նյութեր: Այլ նպատակով սկսված է Սվարանցի երկաթահանքաքարի պոչերի քիմիական վերամշակման եղանակների ուսումնասիրությունը:

Այս աշխատանքում բերված են աղաթթվի մեջ պոչերի լուծելիության ուսումնասիրության արդյունքները: Գարդված են աղաթթվում պոչերի լուծելիության օպտիմալ պայմանները և թթվում չլուծվող մնացորդների (սիլիկահողալին նյութեր) ֆիլտրման հատկությունները: Լուծելիության օպտիմալ պայմաններն են՝ 32—35% աղաթթուն պոչերի բաղադրիչ մասերը լուծելու համար անհրաժեշտ քանակներով (առանց ալկալի), ջերմաստիճանը 90—110°, տևողությունը 60—90 րոպե: Այլ պայմաններում պոչերից լուծվում է երկաթի 97—100%-ը, մագնեզիումի 97—100%-ը: Չլուծվող մնացորդներն ունեն բավարար ֆիլտրվելու հատկություն:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Б. О. Будагян, А. А. Гюльзаян, Научно-технический сборник Государственного комитета по координации научно-исследовательских работ при Совете Министров АрмССР (серия геология, горное дело и металлургия) 1, 29 (1962); Изучение железной руды Сваранцского месторождения АрмССР с целью установления пригодности ее для промышленного использования (отчет). ЕПИ им. К. Маркса, Ереван, 1960.
2. А. Л. Саградян, Ю. М. Сукиасян, Отчет по теме № 17. НИГМИ, Ереван, 1962.
3. К. Г. Еланцева, Исследование обогатимости одной пробы магнетитовой руды Сваранцского месторождения АрмССР (отчет). Кавк. институт минерального сырья, Тбилиси, 1960.
4. А. А. Алчуджан, Б. О. Будагян, А. А. Гюльзаян, Научно-технический сборник Государственного комитета по координации научно-исследовательских работ при Совете Министров АрмССР (серия геология, горное дело и металлургия) 2, 36 (1961).
5. М. Е. Позин, Технология минеральных солей. ГНТИХЛ, Москва, 1961, 174.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Т. В. Крмоян и Р. К. Погосян

Влияние примесей полярных и неполярных жидкостей на замедление испарения воды через монослой 1-гексадеканола

Распространена точка зрения, что сопротивление смесей монослоев испарению аддитивно по закону параллельно действующих сопротивлений, причем, даже в случае отклонения от идеальности, менее активный компонент понижает сопротивление более активного компонента [1]. Исключением является поведение монослоя эквимольной смеси 1-октадеканол + 1-гексадеканол при низких поверхностных давлениях, причина которого не выяснена.

Аддитивна также скорость растекания [2], а потому считается, что изменение сопротивления испарению и скорость растекания носят антагонистический характер [3]. В работе [4] нами было показано, что для самопроизвольного образования конденсированных монослоев, обладающих высокими защитными свойствами против испарения воды, большое значение имеет особенность сил взаимодействия ОН-групп 1-гексадеканола с водой. Поскольку при этом добавки могут играть определенную роль в зависимости от их природы и амфипатического соотношения, нам казалось интересным исследовать влияние спиртов, от метанола до 1-додеканола, на защитные свойства 1-гексадеканола. Изучены также две неполярные жидкости: петролейный эфир и бензол, примеси которых, как известно, изменяют двухмерные свойства монослоев жирных кислот [5]. На рисунке 1 показаны кривые температурной зависимости проницаемости\* конденсированных монослоев 1-гексадеканола при поверхностных давлениях в пределах  $42 \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}$ , нанесенного с помощью *n*-пропанола, петролейного эфира и бензола. Кривая *n* представляет

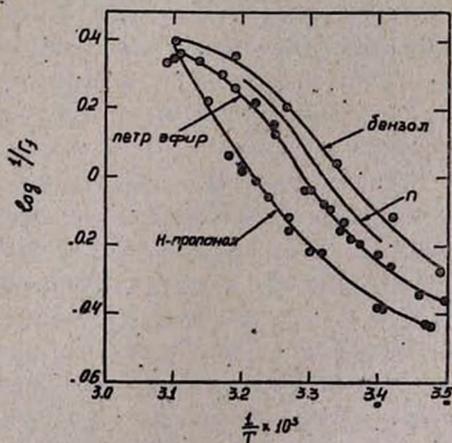


Рис. 1. Влияние температуры на проницаемость конденсированных монослоев 1-гексадеканола, содержащих примеси летучих веществ.

\* Если обозначить сопротивление монослоя испарению символом  $g_f$  в  $\text{сек}\cdot\text{см}^{-1}$ , то обратная величина  $1/g_f = \chi_f$  будет проницаемостью.

монослой, нанесенный из кристаллика 1-гексадеканола. В этом случае кривая нерегулярна в пределах ниже  $20^{\circ}\text{C}$  и выше  $40^{\circ}$  вследствие затруднения растекания и фазовых переходов [2, 4]. Как видно, применение растворителя приводит к более регулярному растеканию монослоев. Далее, в зависимости от их природы, примеси влияют по-разному, причем бензол понижает, а петролейный эфир и, особенно, *n*-пропанол повышают сопротивление 1-гексадеканола. В таблице 1 приведены термодинамические функции проницаемости, вычисленные по теории, изложенной в [4].

Таблица 1

Влияние примесей на свободную энергию ( $\Delta F^{\ddagger}$ ) и энтропию ( $\Delta S^{\ddagger}$ ) проницаемости монослоев 1-гексадеканола

Примеси	Т. в $^{\circ}\text{C}$	$\gamma_f$ проницаемость в $\text{см}\cdot\text{сек}^{-1}$	$\Delta F^{\ddagger}$ кал/моль	$\Delta S^{\ddagger}$ кал/грд·моль
<i>n</i> -Пропанол	27	0,60	3700	15
	35	0,91	3570	38
Петролейный эфир	27	0,77	3530	20
	35	1,47	3440	41
Без примеси	27	0,91	3690	25
	35	1,66	3440	42

При низких температурах понижение проницаемости происходит за счет понижения энтропии в результате нанесения монослоя с помощью растворителя. Увеличение свободной энергии активации намечается при  $35^{\circ}$  лишь в случае *n*-пропанола и достигает примерно 140 кал/моль; при этом энтропия постоянна, независимо от метода нанесения монослоев.

Таким образом, если примесь петролейного эфира приводит к увеличению упорядоченности монослоя, то в случае *n*-пропанола наряду с этим определенную роль играет энергетический фактор (особенности сил взаимодействия между молекулами), что приводит к увеличению высоты энергетического барьера.

Влияние амфипатического соотношения нормальных спиртов от метанола до 1-додеканола графически показано на рисунке 2. Как известно, чистые спирты до 1-додеканола образуют монослой, лишенные защитных свойств против испарения воды; их примеси, однако, изменяют сопротивление монослоя 1-гексадеканола, равное  $1,20 \text{ сек}\cdot\text{см}^{-1}$ . Если низшие гомологи от метанола до бутанола увеличивают  $\gamma_f$  монослоя 1-гексадеканола по 50%, то 1-деканол и 1-додеканол, наоборот, приводят к понижению его в том же порядке. Спирты же, содержащие от 5 до 9 углеродных атомов, не дают заметного эффекта. Существует определенный параллелизм между коллоидными свойствами спиртов в двухмерном состоянии и в объемной фазе в том смысле, что в последнем случае низшие спирты играют пептизирующую роль,

а высшие гомологи образуют смешанные мицеллы с поверхностно-активными веществами [6].

Для правильной оценки явления нами изучена роль последовательности нанесения на поведение смешанных монослоев. Установлено, что поведение 1-додеканола и *n*-пропанола отличаются. При нанесении додеканолового раствора 1-гексадеканола на поверхность воды легко образуется параллельно ориентированный смешанный монослой, состав которого приближается к составу исходного раствора, но содержание менее активного компонента вследствие выжимания медленно уменьшается до определенной величины. Если растворитель—*n*-пропанол, то 1-гексадеканол концентрирован и ориентирован на поверхности воды, а *n*-пропанол—на разделе фаз раствор-воздух. Ввиду большой растворимости в воде *n*-пропанол диффундирует через конденсированный монослой, сжимая его, в результате чего образуется более компактный монослой 1-гексадеканола, содержащий некоторые молекулы *n*-пропанола в „замерзшем“ состоянии.

Очевидно, независимость сопротивления смешанных монослоев от исходного соотношения компонентов вытекает из особенностей двумерных растворов вследствие выжимания, испарения и растворения компонентов. Поэтому явление пептизации в двумерном состоянии надо интерпретировать как равномерную ориентацию молекул поверхностно-активного вещества, содержащего примеси пептизирующего агента. Что же касается смешанного мицеллообразования, то оно представляется просто как параллельно ориентированные молекулы компонентов на поверхности воды. В случае *n*-пропанола отклонение от закона параллельно расположенных сопротивлений может быть объяснено тем, что монослой 1-гексадеканола, содержащий примеси *n*-пропанола, равносителен системе последовательно действующих сопротивлений. Аналогия носит ограниченный характер, так как количественно не отвечает закону Кирхгофа и ее следует понимать с молекулярной точки зрения, исходя из особенностей сил взаимодействия между молекулами, а также из очертания монослоев [7].

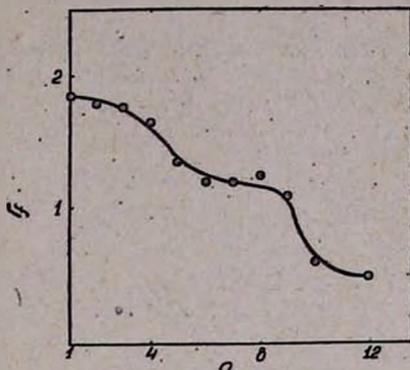


Рис. 2. Изменение сопротивления конденсированных монослоев 1-гексадеканола испарению в зависимости от числа углеродных атомов в цепи примесей первичных спиртов от метанола до 1-додеканола ( $R$ , чистого 1-гексадеканола равно  $1,2 \text{ сек} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. T. Barnes, V. K. La Mer, Retardation of Evaporation by Monolayers, N. Y., 1962, 9.
2. R. N. Shukla, S. B. Kulkarni, M. K. Gharpurey, A. B. Biswas, Indian J. Technol. 1, 141 (1963).
3. I. R. Miller, A. Bavy-Luz, Retardation of Evaporation by Monolayers, N. Y., 1962, 133.
4. Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян, Изв. АН АрмССР, ХИ 16, 97 (1963).
5. V. K. La Mer, M. L. Robines, J. Phys. Chem. 62, 1291 (1958).
6. Р. Ф. Сторож, А. Н. Юрженко, Коллоид. журнал 25, 77 (1963).
7. O. Kadem, A. Katchalsky, Trans. Farad. Soc. 59, 1918 (1963).

А. А. Абрамян и М. А. Балян

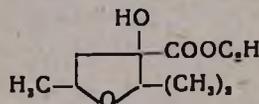
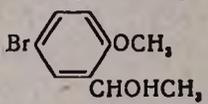
## $\text{Co}_3\text{O}_4$ как катализатор сжигания при определении углерода и водорода в органических соединениях

Оксид кобальта нашла широкое применение в качестве катализатора сжигания. Вечержа и сотрудники сжигают вещество в платиновой лодочке или кварцевой пробирке в кварцевых трубках сжигания в токе кислорода при  $600-700^\circ$  в присутствии окиси кобальта, обычно осажденной на асбесте или корунде [1—6]. Хорошие результаты получаются при смешивании с навеской 30—50 мг  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Окислы азота, образующиеся при сжигании азотсодержащих веществ, поглощаются с помощью  $\text{MnO}_2$ .

В настоящем сообщении описываются видоизменения этого способа, упрощающие технику выполнения анализа и приготовление катализаторов сжигания. Вместо катализатора, используемого Вечержа ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), осажденного на корунде, нами используются гранулы чистого  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Кроме того, навеска сжигаемого вещества не смешивается с катализатором, что упрощает выполнение анализа. Однако в этих условиях для полного сгорания вещества оказалось необходимым повысить температуру сжигания до  $800-900^\circ$ . Вещество при высокой температуре и невысокой концентрации кислорода подвергается термическому разложению. В результате этого получают активные осколки [7], которые в дальнейшем смешиваются с кислородом и при прохождении через слой катализатора количественно подвергаются окислению. Если органические вещества в своем составе содержат азот, то окислы азота, образующиеся при сжигании, поглощаются вне трубки в особых поглотительных аппаратах силикагелем, пропитанным серноокислым раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [8]. Применение указанных видоизменений дает хорошие результаты в тех случаях, когда способ Коршун—Климовой [9] не дает удовлетворительных данных.

*Методика проведения анализа.* Навеску вещества (3—5 мг) в кварцевой пробирке помещают в трубку сжигания длиной 500—600 мм с внутренним диаметром 11—12 мм и с боковым отводом для доступа кислорода. Трубка наполняется следующим образом: в носике трубки помещают асбестовую пробку толщиной 2—3 мм, затем колбаску из серебряной сетки длиной 50 мм для поглощения галогенов и окислов серы и снова 2—3 мм асбестовой пробки, затем гранулы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  длиной в 100 мм, приготовленные способом Вечержа [2]; слой  $\text{Co}_3\text{O}_4$  оканчивается асбестовой пробкой толщиной 2—3 мм. К носику трубки сжигания непосред-

Таблица

Вещества	Навеска в мг	С в %			Н в %		
		вычис- лено	найде- но	разница	вычис- лено	найде- но	разница
Сахароза	3,452 4,021	42,12	42,18 41,94	+0,06 -0,18	6,48	6,34 6,55	-0,14 +0,07
$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	4,249 4,079	25,39	25,31 25,29	-0,08 -0,10	3,03	3,31 3,19	+0,31 +0,16
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	4,597 4,612	81,35	81,31 81,60	-0,02 +0,25	10,73	10,55 10,53	-0,18 -0,23
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	5,161 4,264	84,58	84,80 84,51	+0,22 -0,07	9,25	9,12 8,95	-0,13 -0,30
	3,924 4,547	59,40	59,64 59,62	+0,24 +0,22	8,91	8,93 8,88	+0,02 -0,03
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{ClCH}_2\text{Cl}$	3,009 3,161	36,08	36,02 36,12	-0,06 +0,04	4,03	4,23 4,30	+0,20 +0,27
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CClCH}_3, \text{J}^-$	3,459 2,890	33,16	33,22 33,32	+0,06 +0,16	5,87	6,07 5,96	+0,20 +0,09
$\text{S}(\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$	3,851 4,082	54,90	54,96 54,94	+0,06 +0,04	8,43	8,24 8,38	-0,19 -0,05
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}=\text{NCH}=\text{CH}_2$	3,381 3,834	80,45	80,65 80,59	+0,20 +0,14	11,73	11,59 11,52	-0,14 -0,21
	4,540 4,409	46,76	46,89 46,64	+0,13 -0,12	4,76	4,78 5,00	+0,02 +0,24

ственно присоединяется аппарат для поглощения воды и двуокиси углерода. Вода поглощается ангидридом, двуокись углерода—аскари- том, а окислы азота—силикагелем, пропитанным насыщенным серно- кислым раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [8]. Все поглотительные аппараты—типа Прегля—Коршун. Сожжение ведут при  $800\text{--}900^\circ$ , а катализатор сожжения и серебро нагревают до  $700^\circ$ .

Подготовку к анализу, сожжение и вытеснение продуктов сож- жения из трубки проводят как обычно. Органические соединения сжигают в токе кислорода со скоростью  $25\text{--}30$  мл/мин. Одного на- полного катализатора достаточно для  $150\text{--}160$  сожжений. После от- ключения подготовительного аппарата от трубки сожжения на пятой минуте взвешивают поглотительный аппарат для воды, а на седьмой— для двуокиси углерода. Продолжительность анализа  $35\text{--}40$  минут. Точность определения углерода и водорода  $\pm 0,30\%$ . Полученные дан- ные приведены в таблице.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *L. Synek, M. Večeřa*, Chem. Listy 51, 1551 (1957); Coll. Czech. Chem. Communs. 23, 331 (1958); *M. Večeřa, L. Synek*, Coll. Czech. Chem. Communs. 23, 1202 (1958); 24, 3402 (1959); Chem. Listy 51, 2266 (1957).
2. *M. Večeřa, L. Synek*, Mikrochim. Acta 1980, 208.
3. *M. Večeřa*, Coll. Czech. Chem. Communs. 28, 2298, 2308 (1961); Mikrochim. Acta 1982, 891, 896.
4. *M. Večeřa, F. Vojtech, L. Synek*, Coll. Czech. Chem. Communs. 25, 93 (1960).
5. *M. Večeřa, D. Šnobl, L. Synek*, Mikrochim. Acta 1981, 370.
6. *M. Večeřa, J. Lakomy, L. Lechar*, Coll. Czech. Chem. Communs. 27, 1033 (1962).
7. *В. А. Климова, Т. А. Антипова*, ЖАХ 16, 343 (1961).
8. *М. О. Коршун, Н. Э. Гельман*, Новые методы элементарного анализа. АН СССР, Москва—Ленинград, 1949.
9. *М. О. Коршун, В. А. Климова*, ЖАХ 4, 292 (1949).