

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԵՐԱՅՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻՈ

Վ. Դ. Ազատյան (Խմբագրի տեղակալ), Ա. Հ. Ալյուշյան.
Հ. Գ. Բարսյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (պատ. Խմբագրի),
Վ. Մ. Քառասյան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ.
Մանվելյան, Հ. Հ. Զալթիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24:

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24



Сдано в производство 9/XI 1964 г. Подписано к печати 17/II 1965 г. ВФ 06515.

Заказ 424. изд. 2493, тираж 800, объем 9 п. л.

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. А. Костянян и Е. А. Ерзюкян

Электропроводность фтористых стекол
 в расплавленном состоянии

Электропроводность щелочных стекол в расплавленном состоянии в основном определяется концентрацией щелочного иона; двухвалентные и трехвалентные ионы практически не влияют на электропроводность расплавленных стекол [1, 2]. В литературе нет никаких указаний о влиянии фтора на электропроводность расплавленных стекол. Известно, что влияние фтора на электропроводность твердого стекла весьма сложное и зависит от ряда факторов [3], а во фторидных стеклах обнаружена анионная проводимость [4].

Целью настоящей работы являлось определение влияния фтора на электропроводность расплавленного стекла. Были сварены две серии стекол с 14- и 17%-ным содержанием окиси натрия. В обеих сериях фтор вводился до 7,5% за счет других окислов. Для уменьшения улета фтора (улучшения глушения) в состав стекла вводились глинозем и окись цинка; фтор вводился через фтористый кальций; улет на фтор принимался равным 30%. В таблице 1 приведены синтетические составы сваренных стекол. Как показали анализы фтора в сваренных стеклах, наибольший улет имеет место в стеклах с 17%-ным содержанием Na_2O , в особенности в стеклах №№ 113 и 114, где улет фтора составлял 35—40%.

Стекла варились из промытого люберецкого кварцевого песка и чистых и химически чистых реактивов. Варка производилась в корундовых тиглях в силитовой печи.

Таблица 1

Составы стекол

№ стекла	SiO_2	Al_2O_3	ZnO	CaO	CaF_2	Na_2O	(F)
111	89,0	5,0	4,0	5,0	—	17,0	—
112	69,0	5,0	4,0	0,89	4,11	17,0	(2)
113	61,54	5,0	4,0	2,21	10,25	17,0	(5)
114	57,34	4,0	3,0	3,30	15,36	17,0	(7,5)
115	63,0	5,0	4,0	8,00	—	14,0	—
116	69,0	5,0	4,0	3,89	4,11	14,0	(2)
117	64,54	5,0	4,0	2,21	10,25	14,0	(5)
118	60,34	4,0	3,0	3,30	15,36	14,0	(7,5)

Методика измерения удельной электропроводности расплавленного стекла приведена в работе [5].

В таблице 2 приведены значения постоянных A , B , a , b и c уравнений (1) и (2):

$$\lg x = A - B/T \quad (1)$$

$$\lg x = a + bT + cT^2 \quad (2)$$

Таблица 2

№ стекла	A	B	$-a$	$b \cdot 10^{-4}$	$-c \cdot 10^{-9}$
111	1,191	2714,28	5,548 ⁰ 27	54,57	1445
112	0,909	2285,71	4,361045	40,39	1030
113	1,043	2128,57	4,66456	35,48	814
114	1,157	2571,42	5,3 ¹ 8525	54,33	1477
115	1,240	3000,00	8,22699	89,34	2633
116	1,699	2785,71	5,5 ⁰ 7163	52,97	1394
117	1,223	2928,57	7,261646	76,20	2177
118	1,240	3000,00	8,786851	96,12	2831

Следует отметить, что для исследованных стекол среднее отклонение экспериментальных данных от расчетных по формулам (1) и (2) одинаковое и доходит до $\pm 2,7\%$.

На рисунке приведены результаты измерений в виде графика $\rho - t$. Как видно из рисунка, приведенные данные для всех стекол можно объединить в две группы: в первую входят стекла с 17%-ным содержанием окиси натрия (№№ 111—114), а во вторую — с 14%-ным содержанием (№№ 115—118). В первой группе, как видно из рисунка, разброс точек больший, чем во второй. Это объясняется более сильным улетом фтора из стекол первой группы, в результате чего стекло обогащается окисью натрия, что приводит к снижению удель-

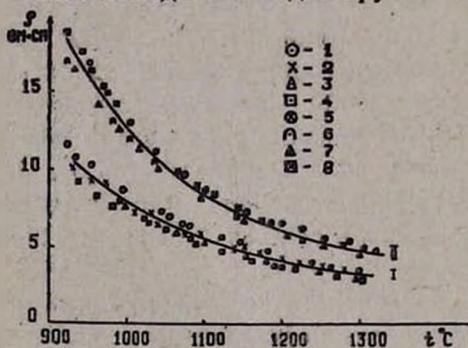


Рис.

ного сопротивления. Известно также, что окись натрия неблагоприятно действует на глушение стекол фтором [6]. Это обстоятельство, по-видимому, связано также со сравнительно низкой вязкостью расплавов стекол с высоким содержанием окиси натрия, что способствует быстрому обновлению поверхности стекломассы, откуда и происходит улетучивание фтора.

Данные рисунка показывают, что, как и в обычных стеклах, не содержащих фтора, электропроводность определяется содержанием окиси натрия. Это дает возможность определить удельную электропроводность расплавленных глушенных фтором стекол, исходя из содержания в них окиси натрия. В частности, для обычных стекол, не

содержащих тяжелых ионов (Ba^{++} , Pb^{++} и т. д.), можно исходить из формулы (3), предложенной ранее [2]:

$$\lg z = 1,508 - 0,0204 \cdot C - \frac{4836 - 128C}{T} \quad (3)$$

где C — содержание окиси натрия в стекле в вес. %, а T — абсолютная температура.

При пользовании этой формулой необходимо весь натрий в стекле пересчитать на окись натрия.

Формула дает удовлетворительные результаты в пределах температур $1100-1400^\circ$ при содержании окиси натрия в стекле от 12 до 20 вес. %.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 20 V 1964

Կ. Ա. Կոստանյան և Ե. Հ. Երզնկյան

ՖՏՈՐԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՆՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԱԼՎԱԾ ՎԻՃԱԿՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է երկու սերիայի ֆտորային ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը $1000-1400^\circ$ ջերմաստիճանային ինտերվալում: Առաջին սերիայում նատրիումի օքսիդը 17% է, իսկ երկրորդում՝ 14% : Ապակիների բաղադրությունները բերված են 1 աղյուսակում: Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրված ապակիների էլեկտրահաղորդականության կապը ջերմաստիճանի հետ կարելի է արտահայտել (1) և (2) բանաձևերի օգնությամբ, որոնց A , B , a , b , c գործակիցները բերված են 2 աղյուսակում: Ինչպես երևում է նկարից, ըստ իրենց էլեկտրահաղորդականության ուսումնասիրված ապակիները կարելի է բաժանել 2 խմբի, որը համապատասխանում է նրանցում նատրիումի օքսիդի պարունակությանը: Այդ հանգամանքը թույլ է տալիս (3) բանաձևի օգնությամբ որոշել ֆտորային ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը, ելնելով նրանցում եղած նատրիումի օքսիդի պարունակությունից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костянян, К. С. Саакян, Э. М. Аветисян, Электрические свойства и строение стекла. Химия, Москва—Ленинград, 1964, 39.
2. К. А. Костянян, О. К. Геокчян, Стекло и керамика 4, 7 (1964).
3. О. В. Мазурин, Труды Ленинград. техн. инст. им. Ленсовета 34, 48 (1955).
4. Г. Т. Петровский, Е. К. Лeko, О. В. Мазурин, Оптико-мех. пром. 2, 18 (1961).
5. К. А. Костянян, Е. А. Ерзнкян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 613 (1964).
6. А. Н. Даувальтер, Хрустальные, цветные и опаловые стекла. Гизлегпром, Москва, 1957.

Х. М. Ханамирян

Полярографическое исследование каталитического разложения перекиси водорода в гомогенных спирто-водных растворах

Разложение перекиси водорода изучалось в основном в водных средах.

Перекись водорода легко разлагается под действием некоторых элементов и ионов металлов, неметаллов, комплексных соединений, оксикислот, ферментов и др.

Для изучения химических и биохимических процессов представляет интерес каталитическое разложение перекиси водорода в спирто-водных растворах под действием ионов меди, железа, дубильных веществ.

Для исследования каталитического разложения перекиси водорода удобен полярографический метод, позволяющий сравнительно быстро определить количество перекиси в изучаемой среде. Полярографические методы определения перекиси водорода разработаны для водной среды. Перекись водорода восстанавливается на ртутном капельном электроде до воды или иона OH^- :



В буферных растворах с $\text{pH} = 2-10$ образуется растянутая волна с потенциалом полуволны, равным $-0,94$ в (нас. к. э.) [1].

Кута и Квакенбуш [2] изучали полярографическое поведение 23 органических перекисей на фоне 0,1 м. раствора хлористого лития в смеси бензол—абсолютный этанол (1:1).

Наши исследования показали, что в спирто-водных растворах форма волны перекиси водорода становится более четкой и потенциал полуволны сдвигается в более отрицательную сторону с увеличением концентрации спирта. В 50—35%-ных спирто-водных растворах величина потенциала полуволны перекиси водорода равна $-1,15 \div -1,2$ в.

Для изучения процессов каталитического разложения перекиси водорода и ее участия в окислительных реакциях нами проверена возможность использования ряда индифферентных электролитов в качестве фона. Наиболее четкие полярографические волны наблюдались при использовании в качестве фона хлористого лития в бензол—этанольном растворе.

Ход анализа. В 200 мл колбу отмерялось 50 мл бензола, 100 мл спирта (двойной очистки) и прибавлялся сухой хлористый литий из

расчета 0,2—0,4 моль/л (раствор № 1). В другую, 25 мл колбу отмерялось пипеткой 10 мл раствора № 1 и 5 мл испытуемого раствора с 65%-ным содержанием спирта. Смесь переносилась в электролитическую ячейку и продувалась 20 минут водородом или инертным газом для удаления растворенного кислорода. Таким образом, в электролитической ячейке жидкость содержала спирт (65%), бензол (25%), воду (10%) и хлористый литий.

Полярограммы снимались на полярографе LP—55А с цилиндрическим капилляром, который имел следующие константы: период капания $T = \frac{1}{2}$ сек (до наложения потенциала), высота ртутного столба 45 см. Полярнографирование производилось в интервале от $-0,8$ до $-2,0$ в. На этом фоне определялся ацетальдегид, потенциал полуволны которого $E_{1/2} = 1,8$ в. Таким образом создавалась возможность одновременного определения перекиси водорода и ацетальдегида (являющегося продуктом окисления спирта при каталитическом разложении перекиси водорода). Количество перекиси водорода определялось с помощью калибровочных кривых (рис. 1 и 2), построенных по данным, полученным при полярнографировании ряда стандартных растворов.



Рис. 1. Калибровочная кривая перекиси водорода.

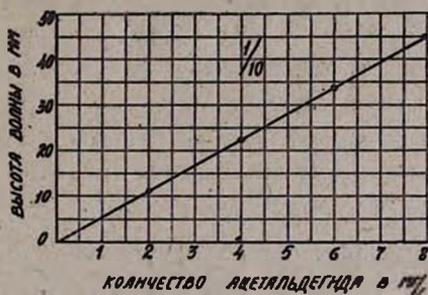


Рис. 2. Калибровочная прямая ацетальдегида.

Условия опытов. и анализ продуктов. В качестве объекта исследования были взяты спирто-водные растворы уксуснокислой меди, таннина или их смесь (таннат меди) с добавлением перекиси водорода. В спирто-водный раствор вносилась перекись водорода (2 мг/л), к раствору прибавлялись различные соединения по следующим вариантам: уксуснокислая медь (2 мг/л меди), таннин (30 мг/л), таннин (30 мг/л) + уксуснокислая медь (2 мг/л меди). Растворы хранились в термостате при 30°. Полярнографическим методом периодически определялось количество неразложившейся перекиси водорода.

Результаты опытов, приведенные в таблице 1, показывают, что перекись водорода как в присутствии таннина, так и в отсутствие его разлагается очень медленно. Ион окисной меди и таннат меди в спирто-водных растворах действуют каталитически, увеличивая скорость разложения перекиси водорода.

Таблица 1

Разложение перекиси водорода под действием меди и танната меди
Количество перекиси водорода в мг/л

Вариант опыта	Продолжительность опыта в часах					
	0	24	48	120	250	888
перекись водорода	2,0	2,0	2,0	1,9	1,7	1,6
перекись водорода + таннин	2,0	2,0	2,0	1,8	1,7	1,6
перекись водорода + уксусноокислая медь	2,0	0,9	0,6	0,5	0,4	0,2
перекись водорода + таннин + уксусноокис- лая медь	2,0	0,9	0,9	0,6	0,2	0,02

В указанных вариантах определялся и ацетальдегид при потенциале полуволны—1,8 в (табл. 2).

Таблица 2

Образование ацетальдегида (мг/л) под действием меди и танната меди

Вариант опыта	Продолжительность опыта в часах					
	0	24	48	120	250	888
перекись водорода	25,0	25,0	25,0	24,5	25,0	25,0
таннин	25,0	25,0	25,0	35,0	38,0	38,0
уксусноокислая медь	25,0	50,6	49,6	45,0	43,4	50,5
таннин + уксусноокислая медь (таннат меди)	25,0	28,0	30,8	35,9	38,7	50,5

Из таблицы видно, что ион окисной меди и таннат меди действуют селективно на каталитическое окисление спирта в альдегид. Таннин с перекисью водорода способствует образованию ацетальдегида, но в меньшей степени, чем ион окисной меди и таннат меди.

В ы в о д ы

Изучен процесс разложения перекиси водорода и образования ацетальдегида в присутствии иона меди и танната меди. Показано, что ион окисной меди и таннат меди являются селективными катализаторами процесса окисления спирта в альдегид.

Разработан полярографический метод одновременного определения перекиси водорода и ацетальдегида в спирто-водной среде.

Армянский научно-исследовательский
институт виноградарства, виноделия и плодоводства

Поступило 3 VI 1964

Խ. Մ. Խանամիրյան

ՀՈՄՈԳԵՆ ՍՊԻՐՏԱ-ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՐԻՅՅՅԵՐՈՒՄ ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՊՈԼՅԱՐՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ջրածնի պերօքսիդի քայքայումն ուսումնասիրել են շատ հետադոտողներ և հիմնականում ջրային միջավայրում: Հետաքրքրություն է ներկայացնում նաև սպիրտա-ջրային լուծույթներում ջրածնի պերօքսիդի քայքայման պրոցեսի ուսումնասիրությունը:

Մշակված է ջրածնի պերօքսիդի և վերջինիս կատալիտիկ քայքայման ժամանակ էթիլային սպիրտի օքսիդացումով առաջացող ացետալդեհիդի միաժամանակյա որոշման պոլլարոգրաֆիական եղանակ: Որպես ֆոն օգտագործել ենք լիթիումի քլորիդի բենզոլ-էթանոլային լուծույթը: Նշված լուծույթում ջրածնի պերօքսիդը որոշվում է 1,13-ից մինչև 1,2, իսկ ացետալդեհիդը՝ 1,8 վոլտ կիսաալիքի պոտենցիալում:

Պոլլարոգրաֆիական եղանակով ջրածնի պերօքսիդի և ացետալդեհիդի որոշումը հնարավորություն տվեց ուսումնասիրելու պղնձի իոնի և պղնձի տաննատի առկայության ջրածնի պերօքսիդի քայքայումը և ացետալդեհիդի առաջացման պրոցեսը:

Պարզարանված է երկվալենտ պղնձի իոնի և պղնձի տաննատի ընտրողական կատալիտիկ դերը սպիրտից ալդեհիդ առաջանալու պրոցեսում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. А. Крюкова, С. И. Сунячова, Т. В. Арефьева, Полярнографический анализ. Госхимиздат, Москва, 1959.
2. E. J. Kuta, F. W. Quackenbush, *Analyt. Chem.* 32, 1069 (1960).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. С. Едоян, М. Г. Манвелян и Г. Г. Бабаян

Физико-химические исследования систем,
 содержащих Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6

1. Диаграмма плавкости системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6

Исследование систем, содержащих Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6 , связано с изысканием более легкоплавкого и обладающего высокими физико-химическими показателями электролита для криолито-глиноземной ванны.

Получению и свойствам натриевого криолита посвящено много работ [1], калиевый же криолит изучен мало [2]. В литературе имеются противоречивые данные по диаграмме плавкости системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 . Так, по данным Беляева и Студенцова [3], диаграмма плавкости этой системы представляет непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при 935°C (50 мол. % K_3AlF_6). Данными же Нарай-Сабо и Сигмонда [4] показано наличие соединений $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Na}_3\text{AlF}_6$, $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Na}_3\text{AlF}_6$, $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{Na}_3\text{AlF}_6$, $\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Na}_3\text{AlF}_6$, $3\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Na}_3\text{AlF}_6$ и $\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Na}_3\text{AlF}_6$, причем при охлаждении до комнатной температуры эти соединения (кроме $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Na}_3\text{AlF}_6$) распадаются.

Литературные данные показывают, что в настоящее время отсутствует ясное представление о диаграмме плавкости вышеуказанной системы, точное значение которой необходимо при построении диаграммы плавкости системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 .

Экспериментальная часть

Для построения диаграммы плавкости системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 в платиновом тигле растворением эквимолекулярных количеств AlF_3 в расплавах фтористого натрия и калия при температурах 1000 — 1050° были синтезированы натриевый и калиевый криолиты. После их изготовления в достаточных количествах отбиралась средняя проба для анализа. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Элементы	Расчетный состав в вес. %	Содержание в вес. %	Элементы	Расчетный состав в вес. %	Содержание в вес. %
Na	32,85	31,20	K	45,3	44,6
Al	12,85	13,80	Al	10,5	11,3
F	54,30	54,11	F	44,2	43,4

Как видно из данных, полученные продукты по составу приближаются к расчетным значениям. Диаграмма плавкости системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6$ строилась на основании температурных эффектов, отвечающих превращениям, происходящим при охлаждении расплавов.

Термограммы получались на саморегистрирующем пирометре Курнакова. Запись велась при помощи платино-платинородиевой термопары; в качестве эталона использовалась прокаленная окись алюминия. Следует указать на сильную агрессивность исследуемых продуктов, в связи с чем синтез и запись термограмм осуществлялись в платиновой посуде. Термопара предварительно калибровалась по температурам плавления следующих соединений: Sn , CdCl_2 , KCl , NaF , K_2SO_4 . В связи с возможностью нарушения состава расплава после кристаллизации часть образцов подвергалась химическому анализу. Для построения диаграммы плавкости системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6$ было произведено детальное исследование 41 образца (табл. 2), содержащего от 100% Na_3AlF_6 до 100% K_3AlF_6 в интервале 2—3%. В некоторых случаях запись повторялась несколько раз для подтверждения наличия сингулярных точек. По полученным термограммам были рассчитаны температуры превращений, на основании которых была построена диаграмма плавкости системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6$, содержащая семь полей кристаллизации образующихся и исходных соединений.

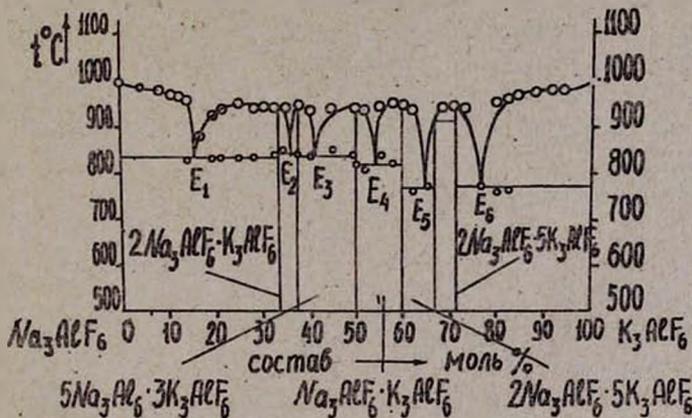


Рис. 1.

До 15,5 мол. % калиевого криолита (рис. 1) имеется поле кристаллизации Na_3AlF_6 , ограниченное линией моновариантного равновесия, отвечающей появлению первых кристаллов натриевого криолита; при этом происходит понижение температуры плавления от 1000 до 830°. Эвтектическая точка E_1 отвечает совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$. Повышение концентрации K_3AlF_6 приводит к образованию новой фазы состава $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$, а поле кристаллизации этого соединения простирается до 36,0 мол. % K_3AlF_6 и ограничено линией моновариантного равновесия E_1AE_2 , отвечающей выделению

Данные плавкости системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6

Весовые отношения в %		Молярные отношения в %		Эффекты		Весовые отношения в %		Молярные отношения в %		Эффекты	
Na_3AlF_6	K_3AlF_6	Na_3AlF_6	K_3AlF_6	t_1 в °C	t_2 в °C	Na_3AlF_6	K_3AlF_6	Na_3AlF_6	K_3AlF_6	t_1 в °C	t_2 в °C
100	0	100	0	860	1001	47	53	50,21	49,79	840	946
97	3	97,67	2,33	883	1000	45	55	50,14	49,80	820	942
95	5	96,00	4	777	1000	43	57	50,10	49,90	810	940
93	7	94,25	5,75	874	987	40	60	44,70	55,30	841	948
90	10	92,8	8,2	—	2	37	63	41,91	58,09	822	952
87	13	89,22	10,78	860	975	35	65	39,82	60,12	793	949
85	15	87,45	12,55	—	971	33	67	37,70	62,30	762	942
83	17	85,68	14,32	—	962	30	70	34,54	65,46	773	941
80	20	83,20	16,80	—	—	27	73	31,20	68,80	770	947
77	23	80,44	19,56	834	949	25	75	29,44	70,96	770	947
75	25	78,62	21,38	836	954	23	77	26,74	73,26	742	937
73	27	74,72	25,28	836	951	20	80	23,45	76,55	785	960
70	30	74,12	25,88	856	950	17	83	20,09	70,91	759	952
67	33	71,36	28,64	836	944	15	85	17,81	82,19	764	962
65	35	69,53	30,47	841	946	13	87	15,51	82,49	770	965
63	37	67,66	32,34	841	946	10	90	11,84	88,16	856	975
60	40	64,83	35,17	856	950	7	93	8,45	91,55	—	980
57	43	61,96	38,04	841	951	5	95	6,07	93,93	—	980
55	45	59,65	40,35	840	940	3	97	3,64	96,36	—	—
53	47	58,08	41,92	840	940	0	100	0	100	—	1000
50	50	55,10	44,90	852	943						

кристаллов $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$. Температура плавления этого соединения 946° . Образование данного соединения выражено на диаграмме плавкости пологим максимумом, указывающим на его нестойкую природу.

В интервале концентраций 36,0—41,5 мол. % K_3AlF_6 находится поле кристаллизации второго соединения $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$. Точка E_2 соответствует инвариантному равновесию, оно отвечает совместной кристаллизации $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ и $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$, температура плавления эвтектического состава соответствует примерно 842° . Максимум на кривой ликвидуса образуется при содержании K_3AlF_6 , равном 37,8 мол. %. Следующее соединение, образующееся в данной системе, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ (50 мол. % K_3AlF_6); температура плавления его 942° . Точка E_3 является эвтектической и отвечает совместной кристаллизации $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$ с $\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Na}_3\text{AlF}_6$. Температура плавления сплава этого состава 840° . Дальнейшее повышение концентрации K_3AlF_6 приводит к образованию еще трех соединений: $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$, плавящегося конгруентно при 948° (60 мол. % K_3AlF_6), и двух других соединений— $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$ (66,6 мол. % K_3AlF_6) и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ (71,5 мол. % K_3AlF_6), из которых первое плавится инконгруентно, второе имеет открытый максимум на кривой ликвидуса с температурой плавления 946° . Температура превращения первого соединения равна 887° .

Совместная кристаллизация указанных соединений дает эвтектические точки: E_4 — $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ с $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$; E_5 — $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ с $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ и E_6 — $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ с K_3AlF_6 с тем-

Таблица 3

Составы инвариантных точек системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6$

Характер переходных точек	Твердые фазы	Содержание K_3AlF_6 в мол. %	Т. превращения в °С
эвтектика	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$	15,5	832
дистектика	$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6 \dots$	33,5	946
эвтектика	$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6 + 5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$	36,0	840
дистектика	$5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6 \dots$	37,8	950
эвтектика	$5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6 + \text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$	41,5	840
дистектика	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$	50,0	942
эвтектика	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6 + 3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$	54,2	820
дистектика	$3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$	60,0	948
эвтектика	$3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6 + \text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$	65,5	770
переходная	$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6 \rightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$	66,7	887
дистектика	$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$	71,5	946
эвтектика	$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6 + \text{K}_3\text{AlF}_6$	76,8	772

пературой плавления 820, 770 и 772°. Таким образом, при ознакомлении с диаграммой плавкости системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6$ видно, что в ней происходит образование шести химических соединений типа двойных солей между натриевым и калиевым криолитами, причем пять из них плавятся конгруэнтно и один — инконгруэнтно.

Нами в настоящее время производится исследование изменения фазового состава в твердом состоянии, но из общего вида диаграмм можно предположить, что указанные соединения (за исключением $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Na}_3\text{AlF}_6$) находятся в основном в сильно диссоциированном состоянии (характерный пологий вид кривой ликвидуса) и при охлаждении до комнатной температуры, возможно, произойдет их разложение, как это указано в [4]. Исходя из полученной диаграммы плавкости, можно сделать тот важный вывод, что при небольших добавках калиевого криолита (14—15 вес. %) происходит резкое уменьшение температуры плавления смеси с 1000° для Na_3AlF_6 до 832° для смеси.

Выводы

Построена диаграмма плавкости системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6$. Показано, что эти вещества не образуют непрерывного ряда твердых растворов; в системе происходит образование шести соединений составов: $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$; $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$; $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$; $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$; $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$ и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$.

При небольших добавках калиевого криолита (14—15 вес. %) происходит резкое уменьшение температуры плавления смеси с 1000° для Na_3AlF_6 до 832° для смеси.

Ռ. Ս. Եզրոյան, Մ. Գ. Մանվելյան և Հ. Գ. Բաբայան

Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 եւ Li_3AlF_6 ՊՍՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ
ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

1. Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 սխառմի ճալման դիագրամը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Գրականության մեջ Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 սխառմի հալման դիագրամի վերաբերյալ կան երկու հակասող տվյալներ, որոնք չեն լուսարանում հիշյալ սխառմի հալման լրիվ պատկերը: Ներկա աշխատանքում տրված է Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 սխառմի հալման դիագրամը և պարզված է, որ առաջանում են վեց միացություններ՝ $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$; $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$; $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$; $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$; $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$ և $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. П. Федотьев, В. П. Ильинский, Изв. СПб политех. института 18, 147 (1912); 20, 745 (1913); Н. А. Пушкин, А. В. Басков, ЖРХО 45, 82 (1913); Е. П. Дергун, ДАН СССР 60, 1185 (1948); R. Lozent, A. Jabs, W. Eitel, Z. anorg. allg. Ch. 83, 39, 328 (1913); G. Fuseya, C. Sugihara, N. Nagao, C. Teraoka, J. Electroch. Soc. Japan 18, 65 (1950); N. Phillips, R. Singleton, E. Hollingshead, J. Electroch. Soc. 102, 690 (1955).
2. П. П. Федотьев, К. Тимофеев, Металлургия 7, 60 (1933).
3. А. И. Беляев, Л. Е. Студенцов, Легкие металлы 3, 15 (1936).
4. J. Nagy-Szabo, Cl. Sigmond, Mat. termest. ertes. 60; 364 (1941); Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläontol., Ref. 1, 112 (1942).

С. Н. Авакян и Р. А. Карапетян

Комплексные соединения хрома и марганца с 1-диметиламинобутином-2

Комплексные соединения переходных элементов с ацетиленовыми лигандами до последнего времени не были предметом систематических исследований. Недавно нами синтезирован ряд координационных соединений некоторых переходных элементов с ацетиленовыми [1] и аминоалленовыми [2] лигандами. Было показано, что в этих соединениях циклообразование происходит за счет неподеленной пары электронов азота и π -электронов тройной связи.

До настоящего времени в литературе нет данных о комплексообразовании марганца и хрома с ацетиленовыми аминами. Изучение соединений данного типа даст возможность объяснить механизм комплексообразования металлов с ненасыщенными аминами. Целью настоящей работы являлось получение и исследование комплексных соединений марганца и хрома с 1-диметиламинобутином-2 [3].

Экспериментальная часть

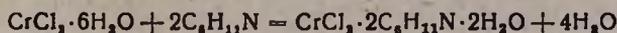
Получение $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К 6 г чистого хлорида трехвалентного хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре (20°) и энергичном перемешивании в ступке прибавлено 6 мл 1-диметиламинобутина-2 ($\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$). При этом образовалось комплексное соединение. Полученное вещество промыто спиртом и высушено в сушильном шкафу при 105° .

Полученное соединение представляет собой зеленое вещество, мало растворимое в воде, спирте, ацетоне, практически не растворимое в бензоле, толуоле, хлороформе.

Найдено %: Cr 13,02; N 7,30

$\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: Cr 13,37; N 7,23.

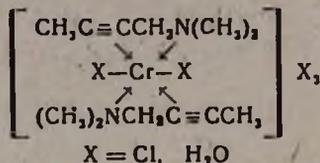
Образование комплекса можно выразить уравнением:



Плотность комплекса, определенная пикнометрически по бензолу при 20° , равнялась d_4^{20} 1,54 г/см³. Молярный объем, рассчитанный из значения плотности, оказался равным 252,8 см³.

Полученные данные показывают, что при комплексообразовании две молекулы органического лиганда вытесняют четыре молекулы воды из кристаллогидрата хлорида хрома, образуя соединение $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, ацетиленовый лиганд занимает

два координационных места. Изучение ИК-спектров поглощения подтверждает, что комплексообразование происходит за счет тройной связи и аминогруппы органического лиганда, так как валентные колебания в этих областях значительно снижены. Совокупность химических и спектральных данных дает возможность предложить следующую структуру полученного соединения:



Методом высокочастотного титрования исследован процесс комплексообразования в водной среде.

Для работы использована установка системы Пунгора типа 930 (венгерского производства) с ячейкой в форме тонкостенного стакана диаметром 50 мм. Концентрация титранта (0,1 н.) в 100 раз превышала концентрацию титруемого раствора. По изменению электропроводности раствора в процессе комплексообразования за счет изменения его химического состава и по появлению изломов и перегибов на кривой

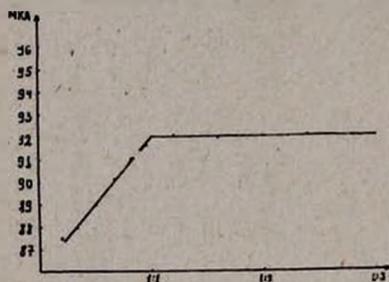


Рис. 1. Титрование хлорида хрома раствором 1-диметиламинобутана-2.

титрования были определены реакционные отношения элемента комплексообразователя и адденда.

Следует отметить, что при добавлении первой же порции лиганда к раствору хлорида хрома (III) появляется осадок, не исчезающий при введении большого избытка C₆H₁₁N. Кривая титрования приведена на рисунке.

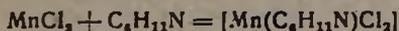
Из рисунка видно, что излом на кривой титрования соответствует образованию соединения с отношением хрома к лиганду 1:1. Вероятно, в растворе образуется соединение CrCl₃·C₆H₁₁N·nH₂O.

Получение MnCl₂·C₆H₁₁N. К 6 г безводной соли хлорида марганца при комнатной температуре (20°) и интенсивном перемешивании прибавлен по каплям избыток C₆H₁₁N. Реакционная смесь сильно разогрелась (до 45°). Полученное вещество промыто спиртом и высушено до постоянного веса в сушильном шкафу при 80°. Вес вещества 8,6 г, что соответствует присоединению одной молекулы C₆H₁₁N.

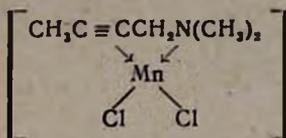
Полученное соединение представляет собой желто-коричневое мелкокристаллическое вещество, плохо растворимое в воде, спирте, практически не растворимое в толуоле, бензоле, тетрахлоруглероде, хлороформе и растворе гидроксида натрия.

Найдено %: Mn 24,63; Cl 31,80; C 32,31; N 6,28
MnCl₂·C₆H₁₁N. Вычислено %: Mn 24,31; Cl 32,01; C 31,90; N 5,96.

Образование соединения можно выразить уравнением:



Изучение ИК-спектра поглощения показало, что, как и в предыдущем случае, комплексообразование происходит за счет тройной связи и аминогруппы органического адденда. Поэтому соединение $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ можно выразить следующей координационной структурой:



В ы в о д ы

Получены комплексные соединения $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$. Высококачественным титрованием установлено, что в водной среде центральный ион (хрома) присоединяет одну молекулу органического лиганда. Совокупность химических и спектральных данных подтверждает, что координационная емкость органического лиганда равна двум.

Ереванский государственный университет
Кафедра неорганической химии

Поступило 18 IV 1964

Ս. Ն. Ավագյան և Ռ. Ս. Կարապետյան

ՔՐՈՄԻ ԵՎ ՄԱՆԳԱՆԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐԸ 1-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱԲՈՒՏԻՆ-2-Ի ՇԵՏ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. մ.

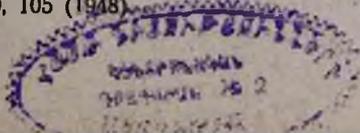
Քրոմի և մանգանի կոմպլեքսային միացությունները դիմեթիլամինա-բուտինի հետ զրականության մեջ չեն նկարագրված: Մենք սինթեզել ենք $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ և $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ կոմպլեքսային միացությունները: Որոշված է սինթեզված նյութերի բյուրեղների խտությունը, հաշված է նրանց մոլային ծավալը:

Բարձր հաճախականության տիտրամետրի օգնությամբ հաստատված է, որ ջրային միջավայրում կենտրոնական իոնը (քրոմը) իրեն միացնում է օրգանական լիգանդի մեկ մոլեկուլ:

Նշված միացությունների ինֆրակարմիր ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ կոմպլեքսագոյացումն ընթանում է օրգանական լիգանդի ացետիլենային և ազոտի ազատ էլեկտրոնային զույգերի հաշիվին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Р. А. Эминян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 125 (1963); С. Н. Авакян, Р. Закарян, ЖОХ 33, 3364 (1963).
 2. С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 535 (1963).
 3. А. Т. Бабаян, А. Г. Терзян, ДАН АрмССР 9, 105 (1948).
- Известия XVIII, 1—2



М. В. Дарбинян и Э. Е. Капанцян

Разделение золота, селена и теллура ионообменным хроматографическим методом

Разделение золота, селена и теллура, находящихся в некоторых рудах и шламах вместе, представляет большой практический интерес. Известны работы по извлечению золота [1] и отделению селена от теллура анионитами из солянокислых растворов [2]. Однако нам неизвестны работы по разделению золота, селена и теллура при их совместном присутствии.

Целью настоящей работы было изучение возможности разделения золота, селена и теллура при их совместном присутствии из солянокислых растворов на анионитах НО, АН-2Ф, АВ-16, АВ-17 и АВ-27 в хлор-форме.

Была изучена величина сорбции золота, селена и теллура на указанных анионитах в зависимости от кислотности среды от рН 6 до 10 н. концентрации соляной кислоты. рН среды измерялся рН-метром (ЛП-58). Исследования велись в статических и динамических условиях.

Метод статического исследования. 0,5 г воздушносухой смолы помещали в колбочки, приливали в них воду и оставляли для набухания на 24 часа. Затем воду декантировали и к смоле приливали 25 мл раствора, содержащего один из исследуемых элементов, с определенной кислотностью среды.

Для установления равновесия колбочки взбалтывали в течение часа. На следующий день брали аликвотную часть и определяли золото [3], селен или теллур [4]. Полученные данные приведены на рисунках 1—5.

Из них видно, что в интервале от рН 6 до 1 н. концентрации соляной кислоты сорбция золота на вышеуказанных анионитах высокая (80—90%), что объясняется наличием хлоридного комплекса золота $[\text{AuCl}_4]^-$ анионного типа. При дальнейшем повышении кислотности среды сорбция золота постепенно падает, что, по-видимому, объясняется конкурирующим действием ионов хлора.

Несколько иначе сорбируются на указанных анионитах селен и теллур. При рН от 6 до 2 величина сорбции селена доходит до $\approx 90\%$, что объясняется наличием анионов SeO_3^{2-} , при дальнейшем повышении кислотности (от рН 1 до 1 н. НСl) сорбция падает. По литературным данным [2, 5], селен в этом интервале кислотности катионитами не поглощается. Наши исследования показали, что селен

не поглощается и анионитами, следовательно, вероятно образование нейтрального комплекса SeCl_4 .

При дальнейшем повышении кислотности среды (выше 1 н. HCl) наблюдается незначительное возрастание величины сорбции, вероятно

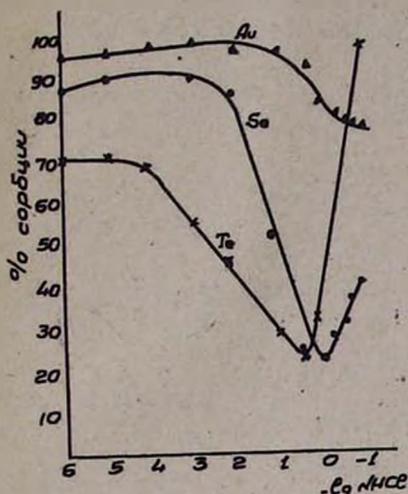


Рис. 1. Сорбция селена, теллура и золота на анионите АН-2Ф.

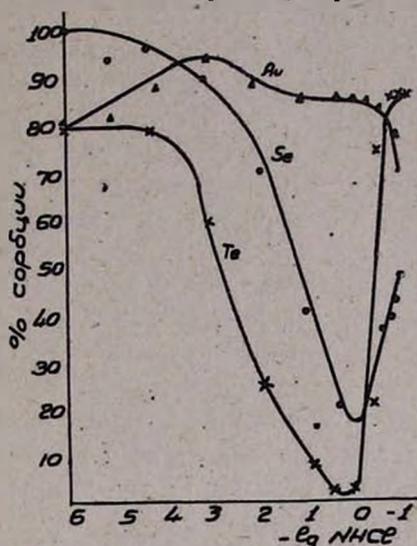


Рис. 2. Сорбция селена, теллура и золота на анионите НО.

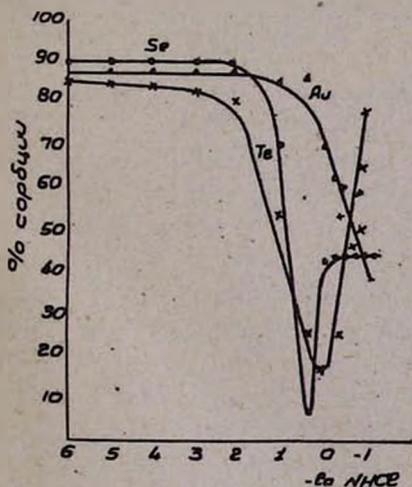


Рис. 3. Сорбция селена, теллура и золота на анионите АВ-16.

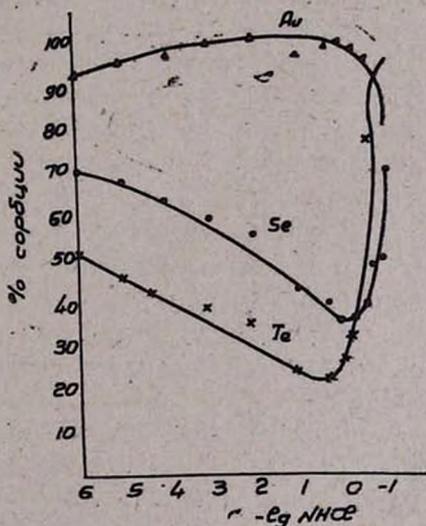
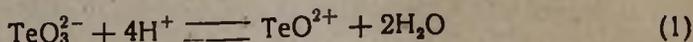


Рис. 4. Сорбция селена, теллура и золота на анионите АВ-27.

вследствие образования хлоридных комплексов селена $[\text{SeCl}_5]^-$ или $[\text{SeCl}_6]^{2-}$ анионного типа [6].

В интервале кислотности рН от 6 до 4 сорбция теллура высокая, что объясняется наличием анионов TeO_3^{2-} .

При кислотности от рН 2 до 1 н. HCl сорбция падает, что, вероятно, является следствием образования теллурил-ионов [5], согласно реакции:



Выше 1 н. концентрации соляной кислоты сорбция теллура резко увеличивается, что, по-видимому, объясняется образованием хлоридных комплексов анионного типа.

Из данных статического исследования следует, что возможно разделить эти элементы при рН 2 на слабоосновных анионитах НО и АН-2Ф (предпочтительнее НО, ибо в этом случае наблюдается наибольшая разница в сорбции; рис. 1, 2) и в среде 6 н. HCl на анионитах АВ-17 и АВ-27 (предпочтительнее второй).

Дальнейшие опыты по разделению элементов ставились в динамических условиях. 1 мг золота, селена или теллура в 25 мл раствора с рН 2 пропускали со скоростью 8 мл/мин через колонку с анионитами НО или АН-2Ф, предварительно промытыми средой (10^{-2} н. HCl). Часть теллура проходит в фильтрат, а остальное количество вымывается раствором среды (рН 2). В этих условиях селен и золото остаются сорбированными. Селен извлекают 1 н. раствором соляной кислоты, а золото при этом остается сорбированным. Полученные данные приведены на рисунке 6. Как видно из него, для вымывания теллура необходимо 100 мл раствора среды, а для вымывания селена 50—60 мл 1 н. раствора HCl.

Для извлечения золота смолу сжигали и определяли золото колориметрическим методом [7].

Затем были проведены опыты по разделению искусственных смесей золота, селена и теллура. Полученные данные приведены в таблице 1.

Динамические опыты были проведены и в среде 6 н. HCl на анионитах АВ-17 и АВ-27. Раствор пропускали со скоростью 4 мл/мин. Разделение золота, селена и теллура происходило в иной последовательности. Селен вымывается 25—50 мл 6 н. HCl, теллур вымывается 50 мл 1 н. HCl, а золото определяли после сжигания смолы колориметрическим методом [7]. Данные по вымыванию этих элементов приведены на рисунке 7.

Из него видно, что для количественного вымывания селена необходимо ≈ 75 мл 6 н. HCl, а для вымывания теллура ≈ 50 мл 1 н. HCl. Золото при этих условиях остается на смоле.

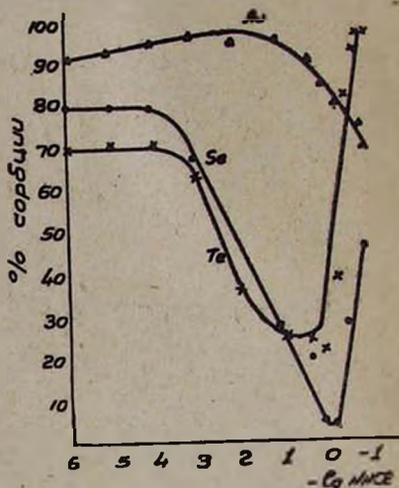


Рис. 5. Сорбция селена, теллура и золота на анионите АВ-17.

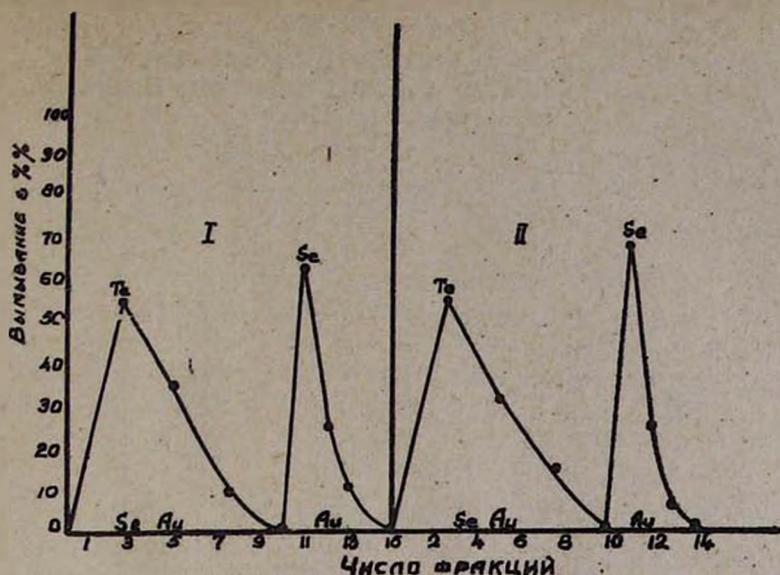


Рис. 6. Вымывание селена, теллура и золота из анионитов HO (I) и АН-2Ф (II). 1—10. фракции 10^{-2} н. HCl, 10—15. фракции 1 н. HCl (по 10 мл).

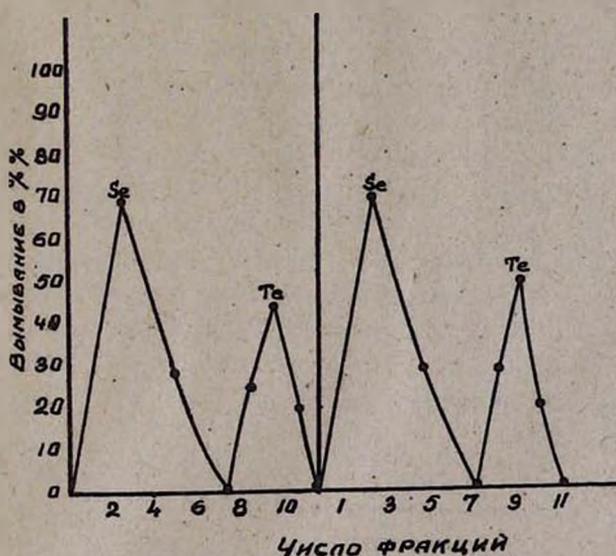


Рис. 7. Вымывание селена, теллура и золота из анионитов АВ-17 (I) и АВ-27 (II): 1—7. фракции 6 н. HCl, 7—11. фракции 1 н. HCl (по 10 мл).

Опыты по разделению этих элементов проведены на искусственных смесях. Полученные данные приведены в таблице 2.

Этот метод разделения был применен при анализе руды. Измельченную руду растворяли в 60 мл концентрированной азотной кислоты в присутствии 2—3 мл соляной кислоты. Затем денитровали серной кислотой и осаждали золото, селен и теллур двуххлористым

Таблица 1

Разделение золота, селена и теллура на анионитах НО и АН-2Ф
(рН 2, длина колонки 10 см, диаметр 1 см, скорость пропускания
раствора 8 мл/мин)

Взято в мкг			Найденно в мкг					
Au	Se	Te	анионит НО			анионит АН-2Ф		
			Au	Se	Te	Au	Se	Te
1000	1000	1000	996,0	995,0	1005,0	1000	1000	985,0
1000	500	5000	1000,0	500,0	980	500	500	4995,0
500	50	1000	498,0	49,0	475	48	48	990,0
500	100	200	505,0	107,0	500	100	100	200,0

Таблица 2

Разделение золота, селена и теллура на анионитах АВ-17 и АВ-27
(среда 6 н. НСl, длина колонки 10 см, диаметр 1 см, скорость
пропускания раствора 4 мл/мин)

Взято в мкг			Найденно в мкг					
Au	Se	Te	анионит АВ-17			анионит АВ-27		
			Au	Se	Te	Au	Se	Te
1000	1000	1000	985,0	1000	1000	1000	1000	990,0
1000	500	1000	990,0	505,0	985,0	998,0	498,0	1000,0
500	5000	500	500,0	499,5	490,0	500,0	4960	480
500	100	200	495,0	102	200	505,0	98,0	200

оловом [8]. Осадок растворяли в 12,5 мл концентрированной соляной кислоты в присутствии нескольких капель азотной кислоты. Объем раствора доводили до 25 мл и пропускали через колонку, наполненную анионитами АВ-27, предварительно промытыми средой (6 н. НСl). Полученные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

Анализ руды (среда 6 н. НСl, АВ-27 в Cl⁻ форме, длина колонки 10 см, скорость пропускания раствора 4 мл/мин)

После разделения классическим [8] методом в %			После разделения хроматографическим методом в %		
Au*	Se	Te	Au	Se	Te
0,01	0,0013	0,0043	0,097	0,0013	0,0042
0,01	0,0013	0,0043	0,096	0,0014	0,0044
0,01	0,0013	0,0043	0,097	0,0014	0,0042

* Данные получены методом купелирования.

Выводы

Изучена сорбция золота, селена и теллура на анионитах НО АН-2Ф, АВ-16, АВ-17 и АВ-27 при кислотности раствора от рН 6 до 10 и концентрации соляной кислоты в статических и динамических условиях. Показана возможность разделения этих элементов при рН 2, на анионитах НО и АН-2Ф и в среде 6 н. НСl на анионитах АВ-17 и АВ-27.

Проведено разделение искусственных смесей золота, селена и теллура. Метод применен при анализе руды.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 27 II 1964

Մ. Վ. Դարբինյան և Է. Ե. Ղափանցյան

ՈՍԿՈՒ, ՍԵԼԵՆԻ ԵՎ ԹԵԼՈՒՐԻ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ
ԻՌՆԱՓՈՒԱՆԱԿԱՅԻՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ա մ փ ն փ ն լ մ

Որոշ հանքերում և շլամներում ոսկին, սելենը և թելուրը համատեղ են գտնվում և նրանց բաժանումը գործնական մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում:

Դրականության մեջ բացակայում են տվյալներ ոսկու, սելենի և թելուրի քրոմատոգրաֆիկ բաժանման վերաբերյալ: Ներկա աշխատանքի նպատակն է հղել ուսումնասիրել վերոհիշյալ էլեմենտների բաժանման հնարավորությունը ՈՒ, ԱՆ-2Փ, ԱՎ-16, ԱՎ-17 և ԱՎ-27 անիոնիտների վրա:

Ուսումնասիրությունները կատարել ենք ստատիկական և դինամիկական պայմաններում: Ուսումնասիրված է ոսկու, սելենի և թելուրի սորբցիան թուլ հիմնային ՈՒ և ԱՆ-2Փ անիոնիտների և ուժեղ հիմնային ԱՎ-16, ԱՎ-17, ԱՎ-27 անիոնիտների վրա рН 6-ից մինչև 10 ն. НСl-ի միջավայրում:

Պարզված է, որ բաժանումը հնարավոր է рН 2-ի միջավայրում ՈՒ և ԱՆ-2Փ անիոնիտների վրա, և 6 ն. НСl-ի միջավայրում՝ ԱՎ-17 և ԱՎ-27 անիոնիտների վրա: Բաժանման վերջին վարիանտը կիրառված է հանքի նկատմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Susman, F. Nachod, W. Wood, End. Chem. 37, 618 (1945); R. R. Brooks, Analyst 85, 745 (1960); А. Б. Даванков, В. М. Лауфер, Научные доклады высшей школы. Химия и хим. технология 1, 202 (1959); Материалы совещания по применению ионного обмена в цветной металлургии. ЦНИИцветмет, Москва, 1957, 73: Исследования в области промышленного применения сорбентов. АН СССР, Москва, 1961, 197.

2. А. И. Зелянская, И. Е. Быков, Л. С. Горшкова, Труды института металлургии Уральского филиала АН СССР 1, 151 (1957) [С. А. 53, 6729 (1959)]; Н. П. Стрельникова, Г. Г. Лыцова, Зав. лаб. 26, 142 (1960).
3. Е. Б. Сендель, Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, Ленинград, 1949, 234.
4. И. Е. Блюм, А. Ф. Глазкова, Г. А. Сисоева, Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. Бюллетень 8, 184 (1958).
5. Д. С. Гайбалян, М. В. Дарбинян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 211 (1963).
6. J. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Japan 28, 89, 615 (1955).
7. Н. А. Езерская, Н. В. Маркова, ЖПХ 30, 1071 (1957).
8. Анализ минерального сырья. Госхимиздат, Ленинград, 1959, 840.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян и Ж. Г. Гегелян

Исследования в области аминов и аммониевых соединений:

XXV. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей,
содержащих третичнобутильный заместитель в δ -положении
 β, γ -непредельной группы

Ранее было показано, что наличие метоксиметильного заместителя в δ -положении β, γ -непредельной группы четвертичной аммониевой соли заметно облегчает реакцию отщепления под действием водной щелочи [1].

Настоящая статья посвящена выяснению влияния третичнобутильного заместителя, находящегося в том же положении β, γ -непредельной группы.

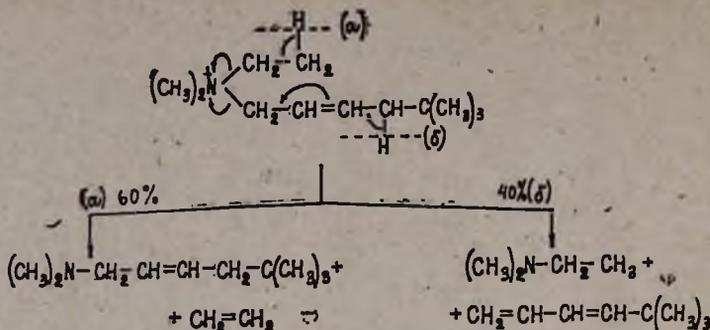
Строение аммониевых солей и результаты их воднощелочного расщепления приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, при расщеплении хлористого диметилбутен-2-ил-(5,5-диметилгексен-2-ил)-аммония (I), содержащего две способные к отщеплению группы, реакция происходит исключительно за счет бутен-2-ильной, т. е. не содержащей заместителя, группы.

Та же картина наблюдается и при расщеплении хлористого диметил-(3-метилбутен-2-ил)-(5,5-диметилгексен-2-ил)-аммония (II), приводящем исключительно к отщеплению изопрена. Это свидетельствует о подавляющем влиянии третичнобутильного заместителя на реакцию отщепления. Результаты расщепления бромистого диметилэтил-(5,5-диметилгексен-2-ил)-аммония показывают, насколько сильно это влияние. Преобладающим продуктом реакции отщепления оказывается этилен.

Отщепление этилена наблюдали Петров и Коляскина при расщеплении хлористого триэтил-(5,5-диметилгексен-2-ил)-аммония [2].

Таким образом, электродонорное влияние третичнобутильной группы полностью снимает влияние винильной группы. В результате этого склонность к протонизации водородных атомов, находящихся в δ -положении 5,5-диметилгексен-2-ильной группы, оказывается даже несколько меньшей, чем у водородных атомов β -положения этильной группы:

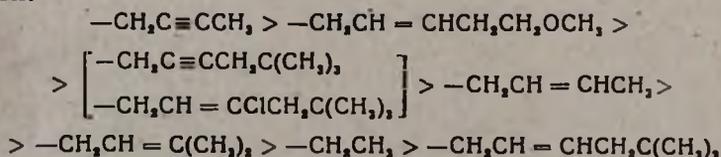


В результате воднощелочного расщепления аммониевых солей, содержащих 3-хлор-5,5-диметилгексен-2-ильную группу, получают почти исключительно продукты дегидрохлорирования — расщепления (табл. 1, соли IV, V, VI). Данные по расщеплению хлористых солей диметил-(бутин-2-ил)-(3-хлор-5,5-диметилгексен-2-ил)-аммония (IV) и диметил-(5-метоксипентен-2-ил)-(3-хлор-5,5-диметилгексен-2-ил)-аммония (V) показывают, что отщепление происходит за счет бутин-2-ильной и 5-метоксипентен-2-ильной групп, а не 3-хлор-5,5-диметилгексен-2-ильной.

Согласно данным по расщеплению солей (VI) и (VII), 3-хлор-5,5-диметилгексен-2-ильная и 5,5-диметилгексен-2-ильная группы в легкости отщепления несколько превосходят бутен-2-ильную и 3-метилбутен-2-ильную группы. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих 3-хлор-5,5-диметилгексен-2-ильную группу, проводилось ранее [3] с целью получения енинов, содержащих третичнобутильный заместитель. Было установлено, что щелочное расщепление хлористого триэтил-(3-хлор-5,5-диметилгексен-2-ил)-аммония приводит к смеси с явным преобладанием енина с двузамещенной ацетиленовой группировкой в соотношении 4:1. Количество енина с концевой ацетиленовой группировкой было определено авторами аргентометрическим путем.

Образование смеси енинов наблюдалось и в наших опытах. Наличие енина с концевой ацетиленовой связью было установлено нами только качественно — образованием желтого осадка с раствором Илосвая.

На основании ранее полученных нами данных [1] и результатов расщепления солей I—VII изученные группы по относительной легкости их отщепления можно расположить в следующей последовательности:



Исходные 1-хлор-5,5-диметилгексен-2 и 1,3-дихлор-5,5-диметилгексен-2 были получены взаимодействием третичного хлористого бу-

Таблица 1

Результаты щелочного расщепления четвертичных аммониевых солей, содержащих третичнобутильный заместитель в β -положении β, γ -непредельной группы

Исходная четвертичная аммониевая соль	Ионный галогид в %		Т. реакции расщепления в °С	Молекулярные формулы	Продукты расщепления (выход в %)	Т. пл. пикратов в °С
	найдено	вычислено				
1	2	3	4	5	6	7
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{cases} \text{Cl}^-$ (I)	13,43	14,45	105–110	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$ C_4H_8	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (80) $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ (78)	118–119
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \text{Cl}^-$ (II)	12,45	13,69	105–110	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$ C_3H_6	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (80) $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (62)	118–119
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{cases} \text{Br}^-$ (III)	29,72	30,30	110–115	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$ $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ C_2H_4 C_8H_{14}	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (55) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ (30) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (60) $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ (39)	118–119 195
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3 \end{cases} \text{Cl}^-$ (IV)	12,37	12,76	95–100	$\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{N}$ $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ C_4H_4	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (77) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ (14) $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$	125–126; 121

1	2	3	4
$ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{cases} \\ \bar{\text{Cl}} \qquad \qquad \qquad \text{(V)} \end{array} $	11,30	10,93	100—105
$ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2 \end{cases} \\ \bar{\text{Cl}} \qquad \qquad \qquad \text{(VI)} \end{array} $	12,70	12,67	105—110
$ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}} \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \\ \bar{\text{Cl}} \qquad \qquad \qquad \text{(VII)} \end{array} $	13,58	13,78	105—110

* Температура плавления йодметилата,

5	6	7
$C_{10}H_{19}N$	$(CH_3)_2NCH_2C \equiv CCH_2C(CH_3)_2$ (81)	125—126
$C_8H_{10}O$	$CH_2=CHCH=CHCH_2OCH_3$ (76)	
$C_{10}H_{19}N$	$(CH_3)_2NCH_2C \equiv CCH_2C(CH_3)_2$ (27)	125—126
$C_{10}H_{20}ClN$	$(CH_3)_3NCH_2CH=CClCH_2C(CH_3)_2$ (7)	92—93
$C_8H_{13}N$	$(CH_3)_2NCH_2CH=CHCH_3$ (44)	(151)*
C_4H_6	$CH_2=CHCH=CH_2$ (36)	
C_8H_{12}	$\left. \begin{array}{l} CH_2=CHC \equiv CC(CH_3)_2 \\ CH \equiv CCH=CHC(CH_3)_2 \end{array} \right\} (44)$	
$C_{10}H_{19}N$	$(CH_3)_2NCH_2C \equiv CCH_2C(CH_3)_2$ (31)	125—126
$C_7H_{13}N$	$(CH_3)_3NCH_2CH=C(CH_3)_2$ (44)	102—103
C_5H_8	$CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$ (28)	
C_8H_{12}	$\left. \begin{array}{l} CH_2=CHC \equiv CC(CH_3)_2 \\ CH \equiv CCH=CHC(CH_3)_2 \end{array} \right\} (48)$	

Таблица 2

Синтезированные амины

А м и н ы	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	d_4^{20}	n_D^{20}	N в %		Т. пл. пикратов в °С	Выход в %
					найдено	вычислено		
$(CH_3)_2NCH_2CH=CHCH_2C(CH_3)_3$	64—65/17	$C_{10}H_{21}N$	0,7709	1,4310	9,78	9,03	118—119	60
$(CH_3)_2NCH_2CH=CClCH_2C(CH_3)_3$	83/11	$C_{10}H_{20}ClN$	0,9098	1,4550	7,69 (17,93)*	7,33 (18,73)*	92—93	83,6
$(CH_3)_2NCH_2C\equiv CCH_2C(CH_3)_3$	61—62/11	$C_{10}H_{19}N$	0,8073	1,4410	9,28	9,15	125—126	70,5

* Процент хлора.

тила с бутадиеном [4] и хлоропреном [5] соответственно. Третичные амины получены взаимодействием названных хлоридов с диметиламином; амины, описываемые впервые, приведены в таблице 2.

Расщепление четвертичных аммониевых солей

Смесь испытуемой соли с двухкратным или трехкратным (в случае солей, содержащих хлор в β, γ -непредельной группе) количеством 25%-ного водного раствора едкого кали нагревалась на песочной бане. Газообразные безазотистые продукты реакции собирались в змеевиковом приемнике, охлаждаемом до -50° , или в газометре. Перегон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Экстрагированием эфиром из перегона извлекался неаминный продукт реакции. Подщелачиванием и экстрагированием извлекались свободные амины.

Идентификация аминов проводилась определением температуры плавления пикратов и пробы смешения их с известным образцом.

Вывод

Установлено подавляющее влияние третичнобутильного заместителя, находящегося в δ -положении β, γ -непредельной группы четвертичной аммониевой соли, на реакцию отщепления за счет этой группы. Составлен ряд относительной легкости отщепления групп.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 24. IV. 1964

Ա. Թ. Բաբայան, Մ. Հ. Ինճիկյան և Չ. Գ. Դեգելյան

ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXV. β, γ -Չհագեցած խմբի δ -դիրքում երրորդային բաժիլ խումբ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքումը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում մենք ցույց ենք տվել, որ մեթօքսիմեթիլ տեղակալիչի առկայությունը β, γ -չհագեցած խմբի δ -դիրքում զգալիորեն հեշտացնում է այդ խմբի պոկումը ամոնիումային կոմպլեքսից, վերջինիս ջրահիմնային ճեղքման ռեակցիայի ժամանակ:

Ներկա հոդվածը նվիրված է վերոհիշյալ տեղակալիչի ազդեցությունը հակառակ էլիկտրոնադոնորային ազդեցություն ունեցող տեղակալիչ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքման ռեակցիայի ուսումնասիրությունը: Որպես այդպիսին ընտրել ենք երրորդային բուտիլ խումբը: Ստացված արդյունքները (1 աղյուսակ) խոսում են այն մասին, որ երրորդային բուտիլ խումբը, իրոք որ, համաձայն իր բնույթին, դժվարացնում է այդ տեղակալիչը պարունակող β, γ -չհագեցած խմբի պոկումը

Նախկինում ստացված արդյունքների և ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված I—VII. չորրորդային ամոնիումային աղերի շրահիմնային ճեղքման ուսակցիակց ստացված տվյալների հիման վրա կազմված է խմբերի շարք՝ ըստ նրանց պոկման համեմատական դյուրինութլան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

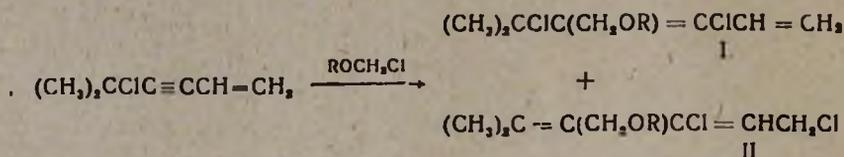
1. А. Т. Бабаян, Ж. Г. Гегелян, М. Г. Инджикян, ЖОХ 31, 611 (1961); 33, 2181 (1963).
2. Э. Н. Коляскина, А. А. Петров, ЖОХ 32, 1091 (1962).
3. И. А. Маретина, А. А. Петров, ЖОХ 32, 127 (1962).
4. А. А. Петров, К. В. Лэатс, ЖОХ 26, 1116 (1956).
5. А. А. Петров, Э. Н. Коляскина, ЖОХ 30, 1450 (1960).

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

Химия винилацетилена

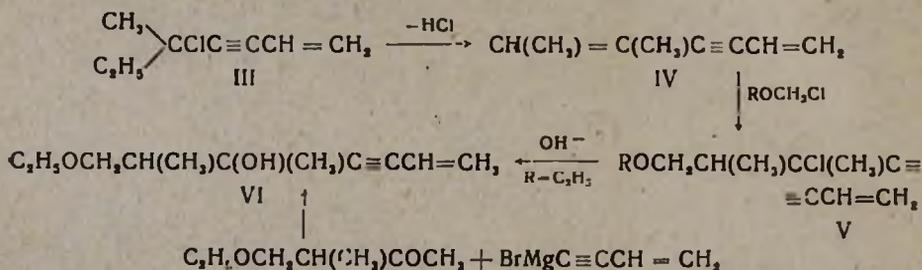
LVI. Присоединение хлорметиловых эфиров к метилэтилвинилэтинилхлорметану и 1-винилэтинил-1-хлорциклогексану и некоторые превращения полученных хлоридов

Нами показано, что хлорметиловые эфиры присоединяются к диметилвинилэтинилхлорметану [1] аналогично хлористому водороду [2] с образованием смеси изомерных хлоридов (I и II):

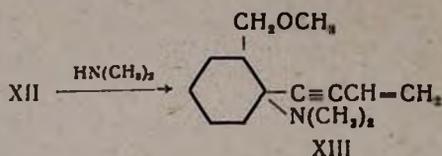


Продолжая исследования в данной области, мы поставили целью изучить порядок и направленность реакции присоединения хлорметиловых эфиров к метилэтилвинилэтинилхлорметану и 1-винилэтинил-1-хлорциклогексану.

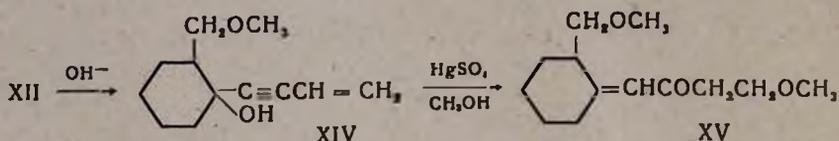
При взаимодействии хлорметилового эфира с метилэтилвинилэтинилхлорметаном (III) в условиях опыта в начале реакции происходит отщепление хлористого водорода от хлорида (III) и образуется 5-метил-1,5-гептадиен-3-ин (IV), а затем хлорметиловый эфир присоединяется к образовавшемуся диенину (IV) в положении 5,6 по замещенной винильной группе, образуя 5,6-диметил-5-хлор-7-алкоксигептен-1-ин-3 (V):



Хлорид (V) был получен также присоединением одной молекулы хлорметилового эфира к диенину (IV). Строение его доказано с помощью ИК-спектра. Найдена характерная частота тройной связи, сопряженной с незамещенной винильной группой (2205, 3097 cm^{-1}). Кроме того, нагреванием хлорида (V) с разбавленным раствором щелочи получен 5,6-диметил-7-этокси-1-гептен-3-ин-5-ол (VI). Константы последнего совпали с константами карбинола, полученного конденсацией магнийбромвинилацетилена с метил- β -этоксипропилкетонном.



Строение хлорида (XII) доказано его гидролизом с помощью 10%-ного водного раствора едкого натра в соответствующий карбинол (XIV). Последний под влиянием сернистой ртути в сухом метаноле изомеризуется аналогично другим винилацетиленовым спиртам с образованием β -метоксикетона (XV):



Эти данные свидетельствуют о том, что гидроксильная группа в карбиноле (XIV) находится в α -положении к ацетиленовой связи, чем и подтверждается порядок присоединения хлорметилового эфира к диенину (XI).

Экспериментальная часть

Присоединение хлорметилового эфира к метилэтилвинилэтилхлорметану (III). К смеси 88,5 г метилэтилвинилэтилхлорметана в 120 мл сухого эфира и 3 г свежерасплавленного хлористого цинка при перемешивании и 10–20° добавлено по каплям 50 г хлорметилового эфира. Реакция длилась 15 часов при 15°. Продукт реакции промыт водой, высушен сульфатом магния. После удаления растворителя получено 6 г непрореагировавшего исходного хлорида, 8 г 5-метил-1,5-гептадиен-3-ина и 69,5 г смеси продуктов. Т. кип. 68–120°/7 мм. Смолистый остаток 19 г.

Продукт реакции перегнан вторично. Получены три фракции, аналитические образцы которых очищены тонкослойной хроматографией на окиси алюминия [3]. Система растворителей бензол—эфир (2:3), проявление парами иода.

Первая фракция—20 г (30,8%) 5,6-диметил-5-хлор-7-метокси-1-гептен-3-ина (V), т. кип. 79–80°/7 мм; n_D^{20} 1,5078; d_4^{20} 0,9998. M_{rD} найдено 55,40; вычислено 52,42. $R_F = 0,64$.

Найдено %: Cl 19,34

$C_{10}H_{15}ClO$. Вычислено %: Cl 19,02.

Вторая фракция—18 г (27,7%) 3,5-дихлор-5,6-диметил-4-метокси-метил-7-метокси-1,3-гептадиена (IX), т. кип. 105–107°/8 мм; n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 1,1174. M_{rD} найдено 70,01; вычислено 69,70. $R_F = 0,53$.

Найдено %: Cl 26,84

 $C_{12}H_{20}Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 26,62.

Третья фракция—27 г (41,5%) 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5,6-диметил-7-метокси-2,4-гептадиена (VIII), т. кип. 98—100°/2 мм; n_D^{20} 1,5005; d_4^{20} 1,1342. MR_D найдено 69,21; вычислено 69,70. $R_F = 0,40$.

Найдено %: Cl 26,75

 $C_{12}H_{20}Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 26,62.

Присоединение хлорметилового эфира к 5-метил-1,5-гептадиен-3-ину (IV). К смеси 53 г 5-метил-1,5-гептадиен-3-ина, 75 мл сухого эфира, 2 г хлористого цинка и незначительного количества пирогаллола при перемешивании и комнатной температуре добавлен по каплям 41 г хлорметилового эфира. Смесь перемешивалась еще 15 часов. После обработки описанным способом получен 61 г смеси хлоридов. После вторичной перегонки получены три фракции.

Первая фракция—18 г (28,5%) 5,6-диметил-5-хлор-7-метокси-1-гептен-3-ина (V), т. кип. 82—84°/8 мм; n_D^{20} 1,5081.

Вторая фракция—15 г (23,8%) 5,6-диметил-3,5-дихлор-4-метоксиметил-7-метокси-1,3-гептадиена (IX), т. кип. 103—105°/5 мм; n_D^{20} 1,4998.

Третья фракция—30 г (47,6%) 5,6-диметил-1,3-дихлор-4-метоксиметил-7-метокси-2,4-гептадиена (VIII), т. кип. 110—112°/5 мм; n_D^{20} 1,5011.

Присоединение хлорметилэтилового эфира к 5-метил-1,5-гептадиен-3-ину (IV). Из смеси 50 г 5-метил-1,5-гептадиен-3-ина в 50 мл сухого эфира, 1 г хлористого цинка и 49 г хлорметилэтилового эфира вышеописанным способом получено 27 г (47,5%) 5,6-диметил-5-хлор-7-этокси-1-гептен-3-ина (V), т. кип. 99—101°/13 мм; n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 0,9788. MR_D найдено 60,22; вычислено 57,04.

Найдено %: Cl 17,52

 $C_{11}H_{17}ClO$. Вычислено %: Cl 17,71.

В этом опыте 20 г 5-метил-1,5-гептадиен-3-ина получены обратно.

5,6-Диметил-7-этокси-1-гептен-3-инол-5 (VI). Смесь 10 г 5,6-диметил-5-хлор-7-этокси-1-гептен-3-ина и 100 мл 5%-ного водного раствора едкого натра кипятилась в течение 12 часов при 110°. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получено 6 г (66,8%) карбинола (VI), т. кип. 73—75°/2 мм; n_D^{20} 1,4975; d_4^{20} 0,9240. MR_D найдено 57,50; вычислено 53,75.

Найдено %: C 73,02; H 9,79

 $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 72,55; H 9,89.

Карбинол (VI) синтезирован также известным способом [4]: конденсацией магнийбромвинилацетилена с метил-β-этоксизопронилкетонном. Т. кип. 82—84°/4,5 мм; n_D^{20} 1,4963; d_4^{20} 0,9227.

Присоединение хлорметилового эфира к винил-Δ'-циклогексенилацетилену (XI). К смеси 34 г винил-Δ'-циклогексенилацетилена [5], 50 мл сухого эфира, 2 г свежерасплавленного хлористого цинка и небольшого количества пирагаллола добавлено по каплям 22 г хлорметилового эфира. Температура реакционной смеси поддерживалась при 20—22°. Продолжительность реакции 30 часов. Продукт реакции трижды промыт водой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления растворителя получено 12 г непрореагировавшего исходного диенина и 10 г 1-винилэтинил-1-хлор-2-метоксиметилциклогексана (XII), т. кип. 119—121°/7 мм; n_D^{20} 1,5298; d_4^{20} 1,0209. MR_D найдено 64,31; вычислено 59,46.

Найдено %: Cl 16,31

$C_{12}H_{17}ClO$. Вычислено %: Cl 16,55.

Присоединение хлорметилового эфира к 1-винилэтинил-1-хлорциклогексану (X). Из смеси 55 г 1-винилэтинил-1-хлорциклогексана [6] в 50 мл сухого эфира, 2 г хлористого цинка, незначительного количества пирагаллола и 28 г хлорметилового эфира описанным способом получено 17 г (40%) 1-винилэтинил-1-хлор-2-метоксиметилциклогексана (XII), т. кип. 116—117°/6 мм; n_D^{20} 1,5295; d_4^{20} 1,0220. Получено также 20 г непрореагировавшего исходного хлорида.

1-Винилэтинил-1-диметиламино-2-метоксиметилциклогексан (XIII). Раствор 3 г 1-винилэтинил-1-хлор-2-метоксиметилциклогексана в 20 мл сухого эфира насыщен газообразным диметиламином (привес 3,5 г) и оставлен на ночь. Раствор подкислен соляной кислотой, водный раствор хлоргидрата ожидаемого амина нейтрализован поташом. Амин экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 2,3 г (74,2%) 1-винилэтинил-1-диметиламино-2-метоксиметилциклогексана (XIII), т. кип. 98—100°/2 мм; n_D^{20} 1,5230; d_4^{20} 0,9527. MR_D найдено 70,82; вычислено 67,77.

Найдено %: N 6,42

$C_{14}H_{23}NO$. Вычислено %: N 6,33.

Оксалат, т. пл. 113° (из эфира).

1-Винилэтинил-2-метоксиметилциклогексан-1-ол (XIV). Смесь 8,5 г 1-винилэтинил-1-хлор-2-метоксиметилциклогексана (XII) и 60 мл 10%-ного водного раствора едкого натра кипятилась при 110° в течение 12 часов. После охлаждения реакционной смеси карбинол экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 5 г (64,9%) 1-винилэтинил-2-метоксиметилциклогексан-1-ола (XIV), т. кип. 105—107°/3 мм; n_D^{20} 1,5225; d_4^{20} 0,9985. MR_D найдено 59,25; вычислено 56,12.

Найдено %: C 73,96; H 9,19

$C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 74,22; H 9,28.

Изомеризация 1-винилэтинил-2-метоксиметилциклогексан-1-ола (XIV). Смесь 3,5 г карбинола (XIV), 15 г свежеперегнанного

метанола и 1 г сернистой ртути при интенсивном перемешивании нагревалась при 40° в течение часа, а затем при 50—52° в течение двух часов. После охлаждения метанол удален под уменьшенным давлением. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 1,7 г β-метоксикетона (XV), т. кип. 110—112°/2 мм; n_D^{20} 1,5155.

Динитрофенилгидразон, т. пл. 215—216° (из спирта).

Найдено %: N 14,07

$C_{10}H_{10}N_2O_6$. Вычислено %: N 13,79.

Выводы

При присоединении хлорметилового эфира к метилэтилвинилэтинилхлорметану (III) и 1-винилэтинил-1-хлорциклогексану (X) в начале реакции происходит отщепление хлористого водорода от хлоридов (III и X) с образованием диенинов (IV и XI), а затем хлорметиловые эфиры присоединяются к диенинам по замещенной винильной группе с образованием соответствующих алкоксихлоридов винилацетиленового ряда (V и XII). Вторая молекула хлорметилового эфира присоединяется к последним по винилэтинильному радикалу в положении 1,4, образуя хлориды (VIII и IX).

Карбинол (XIV) аналогично другим винилэтинилкарбинолам под влиянием сернистой ртути в сухом метаноле подвергается изомеризации с образованием β-метоксикетона (XV).

Изучены некоторые превращения полученных хлоридов (V и XII).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 III 1964

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

ՎԻՆԻԼԱԿԵՏՈՆԻ ԲԻՄԻՆ

LVI. Քլորմեթիլեթերների միացումը մեթիլէթիլվինիլէթերնիլըլորմեթանին

և 1-վինիլէթերնիլ-1-ըլորցիկլոհեքսանին և ստացված քլորիդների մի բանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սույն աշխատանքում ուսումնասիրել ենք մեթիլէթիլվինիլէթերնիլըլորմեթանի և 1-վինիլէթերնիլ-1-ըլորցիկլոհեքսանի հետ քլորմեթիլէթերների միացման ուսուցիչանի

Պարզված է, որ քլորմեթիլէթերը, մեթիլէթիլվինիլէթերնիլըլորմեթանի (III) հետ փոխազդելիս նախ (III) քլորիդից պոկվում է քլորազրածին, 5-մեթիլ-1,5-հեպտադիեն-3-ի (IV) գոյացումով, ապա քլորմեթիլէթերը միանում է գոյացող դիենինի (IV) 5,6-դիրքում տեղակալված վինիլ խմբին, տալով 5,6-դի-

մեթիլ-ծ-քլոր-7-ալկոքսիհեպտեն-1-ին-3 (V); Վերջինիս կառուցվածքը հաստատելու համար այն հիդրոլիզել ենք և ստացել համապատասխան կարբինոլը (VI), որն իր հաստատուններով լրիվ համընկնում է մեթիլ-թ-էթօքսիդոպրոպիլկետոնի և բրոմմազնեզիումվինիլացետիլենի կոնդենսումով ստացված կարբինոլի (VI) հետ:

Մոնոքլորիդի (III) կամ դինների (IV) վրա քլորմեթիլեթերի երկու մոլեկուլ ազդելիս քլորմեթիլեթերի երկրորդ մոլեկուլը միանում է վինիլ-էթինիլ ռադիկալին 1,4-դիրքում, գոյացնելով անկայուն ալլենային դիքլորիդ (VII), որը փորձի պայմաններում իզոմերանում է, առաջացնելով երկու դիքլորիդների խառնուրդ (VIII և XI): Այս միացությունների կառուցվածքը հաստատված է ինֆրակարմիր սպեկտրների օգնությամբ:

Ներկա աշխատանքում միաժամանակ ցույց է տրված, որ 1-վինիլէթինիլ-1-քլորցիկլոհեքսանի վրա քլորմեթիլեթեր ազդելիս, վերը նկարագրվածի նման, այս դեպքում ևս մոնոքլորիդից անշատվում է քլորջրածին, գոյացնելով համապատասխան դիններ (XI), որին փորձի պայմաններում միանում է քլորմեթիլեթերը, առաջացնելով վերջնական պրոդուկտը՝ 1-վինիլէթինիլ-1-քլոր-2-մեթօքսիմեթիլցիկլոհեքսան (XII): Այս դեպքում քլորմեթիլեթերի միացման կարգը հաստատելու համար ստացված քլորիդը (XII) հիդրոլիզել ենք և ստացել համապատասխան կարբինոլը (XIV), որը ուրիշ վինիլէթինիլ-կարբինոլների նման սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ ենթարկվում է իզոմերացման, գոյացնելով β -մեթօքսիկետոն (XV): Այդ ցույց է տալիս, որ կարբինոլային խումբն ացետիլենային կապի նկատմամբ գտնվում է α - և ոչ թե β -դիրքում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, ЖОХ 33, 62 (1963).
2. И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, М. В. Куварзина, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 135.
3. Е. А. Мистрюков, Collect. Czech. Chem. Commun. 26, 2071 (1961).
4. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Сборник статей по орг. химии 2, 1953, 963.
5. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 637.
6. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 2 (1965).

В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян и К. А. Элиазян

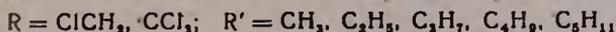
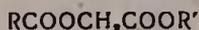
Синтез гербицидов

XIV. Алкиловые эфиры О-хлор- и О-трихлорацетилгликолевых кислот

За последние годы применяется большое число гербицидов, являющихся α -хлорпроизводными алифатических карбоновых кислот: хлор-, трихлоруксусные и α, α -дихлорпропионовая кислоты.

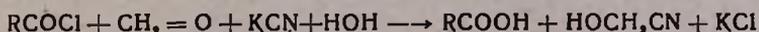
Получены и испытаны также производные указанных кислот: сложные эфиры, амиды, анилиды, в числе которых многие гербицидные препараты по своей активности превосходят соли соответствующих кислот или обладают более разнообразным и широким диапазоном действия [1].

Исходя из этого и с целью повышения лиофильности сложных эфиров галоидуксусных кислот путем введения в их спиртовую часть карбалкоксильной группы, представлялся интересным синтез алкиловых эфиров О-хлор- и -трихлорацетилгликолевых кислот следующей общей формулы:

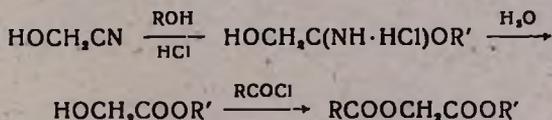


Попытка синтеза указанных эфиров конденсацией солей галоидуксусных кислот с алкилхлорацетатами не удалась. Реакция не протекает даже при значительном увеличении количества катализатора — органического основания.

Синтез алкиловых эфиров О-арилоксиацетилгликолевых кислот, основанный на получении нитрилов и превращении их в соответствующие эфиры [2], в данном случае не дает положительных результатов. При взаимодействии хлорангидридов хлор- и трихлоруксусных кислот со смесью формальдегида и цианистого натрия вместо ожидаемых нитрилов образуются свободные кислоты и нитрил гликолевой кислоты:



В связи с этим был намечен синтез путем галоидацетилирования алкиловых эфиров гликолевой кислоты по схеме:



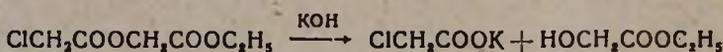
Этим путем со средними выходами были получены алкиловые эфиры О-хлор- и -трихлорацетилгликолевых кислот.

Выходы синтезированных эфиров, некоторые физико-химические константы и данные анализов приведены в таблице 1.

RCOOCH₂COOR'

R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ Cl в %	
							найдено	вычислено
ClCH ₂	CH ₃	52,7	116—118/17	C ₂ H ₇ O ₄ Cl	1,4480	1,3363	21,51	21,32
ClCH ₂	C ₂ H ₅	39,7	90/3	C ₃ H ₉ O ₄ Cl	1,4390	1,2629	19,38	19,66
ClCH ₂	C ₃ H ₇	58,4	104/2	C ₄ H ₁₁ O ₄ Cl	1,4430	1,2155	17,91	18,27
ClCH ₂	C ₄ H ₉	70,1	112/2	C ₅ H ₁₃ O ₄ Cl	1,4420	1,1722	17,78	17,2
ClCH ₂	C ₅ H ₁₁	80,9	127/2	C ₆ H ₁₅ O ₄ Cl	1,4450	1,1310	15,78	15,95
Cl ₂ C	CH ₃	32,1	116/11	C ₂ H ₅ O ₄ Cl ₂	1,4650	1,4494	45,02	45,22
Cl ₂ C	C ₂ H ₅	52,9	150—152/27	C ₃ H ₉ O ₄ Cl ₂	1,4600	1,3223	40,31	40,41
Cl ₂ C	C ₃ H ₇	52,3	154—156/20	C ₄ H ₁₁ O ₄ Cl ₂	1,4630	1,3111	38,65	38,37
Cl ₂ C	C ₄ H ₉	57,9	169—171/19	C ₅ H ₁₃ O ₄ Cl ₂	1,4610	1,2701	36,42	36,53

Установлено, что аналогично этиловым эфирам О-арилоксиацетилгликолевых кислот [3] полученные эфиры под действием спиртового едкого кали (при соотношении реагирующих компонентов 1:1,1) расщепляются по месту центральной сложноэфирной группы. Поэтому, например, при омылении этилового эфира О-хлорацетилгликолевой кислоты образуются калиевая соль хлоруксусной кислоты и этиловый эфир гликолевой кислоты:



По-видимому, под влиянием отрицательного индукционного эффекта атома хлора связь между атомами углерода и эфирного кислорода центральной сложноэфирной группы в значительной мере ослаблена, вследствие чего полученные эфиры расщепляются по указанной выше схеме.

Некоторые из синтезированных соединений испытывались* в сравнении с трихлорацетатом натрия и ранее полученным γ-хлоркро-тиловым эфиром трихлоруксусной кислоты [4].

Установлено, что алкиловые эфиры О-хлор- и, особенно, О-трихлорацетилгликолевой кислоты сильно подавляют рост злаков и не влияют на двудольные (редька). Как видно из данных таблицы 2, по мере увеличения алкильного радикала эфиров их активность повышается, причем амиловый эфир О-трихлорацетилгликолевой кислоты по силе подавления роста пшеницы значительно превосходит трихлор-ацетат натрия.

* Лабораторные испытания проведены в Проблемной лаборатории по синтезу гербицидов Армянского сельскохозяйственного института Ц. М. Галстян и А. А. Агаджанян.

Таблица 2:

Действие препаратов на рост и развитие пшеницы (при дозе 10 кг/га)

П р е п а р а т ы	П ш е н и ц а			
	длина корней в см	отн. в % к конт- ролю	длина стебля в см	отн. в % к конт- ролю
контроль	7,65	100	12,2	100
трихлорацетат натрия	6,52	85,2	5,37	44,0
пропиловый эфир О-трихлорацетилглико- левой кислоты	1,39	18,3	2,16	17,7
бутиловый эфир	2,09	27,3	3,19	26,1
амиловый эфир	1,62	21,3	2,0	16,4
γ-хлоркротиловый эфир трихлоруксусной кислоты	1,83	23,8	2,17	17,7

Экспериментальная часть

Солянокислые соли иминоэфиров гликолевой кислоты. Через смесь 0,1 моля нитрида гликолевой кислоты с т. кип. 80°/4 мм и 0,15 моля спирта, растворенных в 15—20 мл абсолютного эфира, при охлаждении охлаждающей смесью пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения. Смесь оставляют на ночь, затем выпавший осадок солянокислых солей иминоэфиров отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром и удаляют избыток хлористого водорода в вакуум-эксикаторе. Выходы и температуры разложения полученных солей приведены в таблице 3.

Таблица 3:

Алкиловые эфиры гликолевой кислоты. 0,1 моля солянокислой соли иминоэфира гликолевой кислоты перемешивают с 10 мл воды и оставляют в течение 4—5 часов при комнатной температуре. Смесь многократно экстрагируют эфиром и высушивают над безводным сернокислым магнием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выходы эфиров составляют в среднем 40—60% от теории; константы совпадают с приведенными в литературе [5].

Алкиловые эфиры галогенацетилгликолевых кислот. К смеси 0,1 моля алкилового эфира гликолевой кислоты и 0,1 моля галогенацетилхлорида, растворенных в 20 мл абсолютного эфира, при охлаждении и перемешивании приливают по каплям 0,1 моля сухого пиридина. Смесь нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. По окончании реакции прибавляют 15—20 мл воды, взбалтывают, эфир-



R'	Молекулярные формулы	Выход в %	Т. разложе- ния в °С
CH ₃	C ₂ H ₅ NO ₂ Cl	88,4	84
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ NO ₂ Cl	89,8	103
C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₃ NO ₂ Cl	95,9	81
C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₇ NO ₂ Cl	97,0	100
C ₅ H ₁₁	C ₁₀ H ₂₁ NO ₂ Cl	80,0	жидкие кристаллы

ный слой отделяют, высушивают и после удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выходы полученных соединений, некоторые физико-химические константы и данные анализов приведены в таблице 1.

Омыление этилового эфира О-хлорацетилгликолевой кислоты.
2,3 г этилового эфира О-хлорацетилгликолевой кислоты растворяют в 5 мл абсолютного этилового спирта и при охлаждении приливают 0,8 г спиртового раствора едкого кали. Смесь нагревают на водяной бане в течение часа. После отгонки спирта к остатку приливают эфир и фильтруют. Содержимое фильтра—калиевая соль хлоруксусной кислоты. Выход 1,2 г (75,0%), т. пл. 152° (с образованием мути). Калиевая соль хлоруксусной кислоты, полученная взаимодействием кислоты со спиртовым едким кали, плавится при той же температуре. Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает. Из фильтра при 152—156°/680 мм выделяют 0,6 г (50%) этилового эфира гликолевой кислоты; n_D^{20} 1,4180 (по литературным данным, т. кип. 152—156°/760 мм [6]).

В ы в о д ы

Конденсацией хлорангидридов хлор- и трихлоруксусных кислот с алкиловыми эфирами гликолевой кислоты, полученными разложением водой солянокислых солей соответствующих иминоэфиров, синтезированы не описанные в литературе алкиловые эфиры О-хлор- и О-трихлорацетилгликолевых кислот.

На примере этилового эфира О-хлорацетилгликолевой кислоты показано, что данные эфиры под действием спиртового едкого кали омыляются по месту центральной сложноэфирной группы.

Как и следовало ожидать, указанные эфиры являются противозлаковыми гербицидами, причем по мере увеличения алкильного радикала их активность повышается. Особенно следует отметить амиловый эфир О-трихлорацетилгликолевой кислоты, оказавшийся значительно активнее трихлорацетата натрия.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 27 IV 1964

Վ. Վ. Դովլատյան, Թ. Օ. Չափրյան և Կ. Ա. Էլիազյան

ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ

XIV. Օ-Քլոր- և -տրիքլորացետիլգլիկոլաքսուսների ալկիլալիլ էսթերների ստացումը

Ա մ փ ո ւ ղ

Հալոգենքացախաթթուների և գլիկոլաթթվի ալկիլալիլ էսթերների կոնդենսման ճանապարհով սինթեզված և ընութագրված են գրականության մեջ չնկարագրված Օ-քլոր- և Ց-տրիքլորացետիլգլիկոլաթթուների ալկիլալիլ

էսթերներ: Գլիկոլաթթվի ալկիլային էսթերներն իրենց հերթին ստացված են համապատասխան խմինէսթերների աղաթթվական աղերի հիդրոլիզով:

Յուլց է տրված, որ Օ-քլոր և Օ-տրիքլորացետիլգլիկոլաթթուների ալկիլային էսթերները կալիումի հիդրօքսիդի սպիրտային լուծույթով օճառացնելիս ճեղքվում են կենտրոնական էսթերային խմբի տեղում. այսպես, Օ-քլորացետիլգլիկոլաթթվի էթիլային էսթերի օճառացումով գոյանում են քլորքացետաթթվի կալիումական աղը և գլիկոլաթթվի էթիլային էսթերը:

Հիշյալ էսթերները որպես հերթիցիդներ ազդում են միաշաքիլ բույսերի վրա, ընդ որում ալկիլային ռադիկալի մեծացման հետ զուգընթաց ակտիվութունը բարձրանում է: Այս տեսակետից հատկապես մեծ հետաքրքրութուն է ներկայացնում Օ-տրիքլորացետիլգլիկոլաթթվի ամիլային էսթերը, որը նշանակալիորեն ակտիվ է նաստրիումի տրիքլորացետատից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

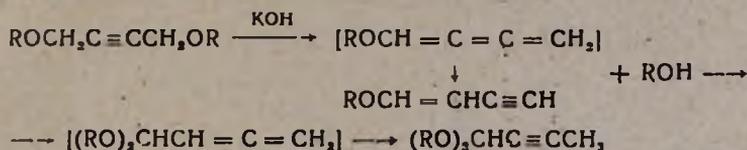
1. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, Химия гербицидов и регуляторов роста растений. Госхимиздат, Москва, 1962, 144.
2. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХИ 16, 475 (1963).
3. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХИ 16, 465 (1963).
4. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХИ 12, 201 (1959).
5. Словарь орг. соединений 2. ИЛ, Москва, 1949, 126.
6. E. Fisher, A. Speier, Ber. 28, 3254 (1895).

1,4-дифеноксипутадиен-1,3, тогда как 1,4-нитродифеноксипутин-2 в тех же условиях отщепляет одну молекулу *п*-нитрофенола с образованием нитрофеноксипутен-1-ина-3.

Нами синтезированы известными способами [5] 1,4-диметокси-, диэтокси-, дибутоксибутины-2, причем последний синтезирован впервые.

Изучение реакции расщепления указанных эфиров показало, что происходит отщепление одной молекулы спирта с образованием 1-алкоксипутен-1-инов-3 (этинилвинилалкиловых эфиров). Продукт отщепления двух молекул спирта—диэтилен отсутствовал, но во всех случаях в качестве побочного продукта реакции выделен соответствующий ацеталь тетролового альдегида.

Образование ацеталей тетролового альдегида является результатом присоединения спиртов (образовавшихся в результате расщепления) к полученному эфиру с ениновым радикалом:



Таким образом, происходит своеобразная изомеризация диэфиров бутиндиола.

Реакция расщепления производилась нагреванием диалкоксибутинов-2 с порошкообразным едким кали при 100—110°. Ниже этой температуры расщепление диэфиров практически не происходит. Так, например, при нагревании 1,4-дибутоксипутина-2 с порошкообразным едким кали при 90—100° в течение 5 часов исходный эфир почти полностью получен обратно.

Температура 105—110° является благоприятной и для присоединения спиртов к соединениям енинового ряда действием гидроокиси и алкоголятов калия [6].

Таким образом, наши попытки снизить количество образующегося ацетала путем понижения температуры реакции расщепления не привели к положительным результатам. Некоторое снижение выхода ацетала наблюдается при уменьшении количества едкого кали, но уменьшение количества едкого кали ниже молярного приводит к общему снижению выходов продуктов реакции. В случае диэфиров бутиндиола, при расщеплении которых образуются спирты, кипящие выше 100°, реакция в основном направляется в сторону образования ацетала. Учитывая вышеизложенное, для получения ацеталей тетролового альдегида с лучшими выходами реакцию проводили в присутствии соответствующего спирта.

Экспериментальная часть

1,4-Дибутоксибутин-2. Через реактив Гриньяра, полученный из 24 г (1 г-ат.) магния и 109 г (1 моль) бромистого этила в абсолютном

эфире при 20° и перемешивании, в течение 8 часов пропускалось 30 л (20°/680 мм) сухого ацетилена. Затем прибавлялось 0,1 г CuCl и из капельной воронки по каплям в течение двух часов подавалось 122,5 г (1 моль) хлорметилбутилового эфира. Смесь оставлялась на ночь, после чего к ней прибавлялась ледяная вода, подкисленная соляной кислотой. Выделившийся эфирный слой отделялся от водного, промывался раствором соды и водой, сушился безводным серноокислым натрием. После отгонки эфира фракционированием оставшейся массы выделено 8,5 г вещества, кипящего при 67—70°/5 мм (пропаргилбутиловый эфир), 32,1 г (32,4%) 1,4-дибутоксипутина-2, кипящего при 119—120°/5 мм; n_D^{20} 1,4429; d_4^{20} 0,8880. M_{RD} найдено 58,33; вычислено 58,90.

Найдено %: С 72,20; Н 11,30
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Вычислено %: С 72,72; Н 11,11.

Действие едкого кали на 1,4-дибутоксипутин-2. В реакционной колбе с механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой в течение 5 часов при перемешивании и 100—110° нагревалась смесь 84,5 г (1,5 моля) порошкообразного едкого кали и 99 г (0,5 моля) 1,4-дибутоксипутина-2. К содержимому колбы после охлаждения прибавлялась вода. Выделившееся масло отделялось, водный слой тщательно экстрагировался эфиром, эфирные вытяжки присоединялись к маслу и все сушилось серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток подвергался фракционированию, при котором выделены:

н-Бутиловый спирт — 6,9 г (25,2%)*, т. кип. 112—114°/680 мм; n_D^{20} 1,3990 (по литературным данным [7], n_D^{20} 1,3993).

1-Бутоксипутен-1-ин-3 — 8,6 г (17,9%); т. кип. 60—62°/11 мм; n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 0,8766. M_{RD} найдено 39,13; вычислено 38,31 (по литературным данным [8], т. кип. 60—60,5°/11 мм; n_D^{20} 1,4702; d_4^{20} 0,8662).

ИК-спектр** показал наличие $\text{HC} \equiv \text{C}$ — (3300 cm^{-1}), $-\text{CH} = \text{CH}-$ (1659 cm^{-1}) и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1120 cm^{-1}) групп. При прибавлении раствора Илосвая к спиртовому раствору указанной фракции образуется желтый осадок ацетиленида меди.

1,1-Дибутоксипутин-2 (дибутилацеталь тетролового альдегида) — 26,8 г (36,07%); т. кип. 102—105°/11 мм; n_D^{20} 1,4390; d_4^{20} 0,8853. M_{RD} найдено 58,59; вычислено 58,90 (по литературным данным [8], т. кип. 105°/11 мм; n_D^{20} 1,4398; d_4^{20} 0,8758).

ИК-спектр показал наличие групп $-\text{C} \equiv \text{C}-$ (2257 cm^{-1}), $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1120 cm^{-1}).

Исходный 1,4-дибутоксипутин-2 — 24,7 г, т. кип. 116—120°/5 мм; n_D^{20} 1,4480.

* Во всех случаях выход рассчитан на израсходованный эфир.

** Спектры сняты в ВНИИполимер Ажанджяном на приборе ИКС-14.

В перегонной колбе осталось 21,1 г смолистого продукта. Данные аналогичных опытов приведены в таблице.

Таблица

Исходные продукты	Кол-во исходных продуктов		Т. реакции в °С	Количество полученных продуктов в г				
	в г	в молях		н-бутиловый спирт	1-бутоксибутен-1-ин-3	1,1-дибутоксibuтин-2	1,4-дибутоксibuтин-2	Смола
$(C_4H_9OCH_2C\equiv)_2$ KOH	79 28	0,4 0,5	100—110	6,9	8,2	11,1	29,8	16,6
$(C_4H_9OCH_2C\equiv)_2$ KOH	39,6 22,4	0,2 0,4	95—100	0,62	0,52	—	33,8	0,3

Действие едкого кали на 1,4-дибутоксibuтин-2 в присутствии н-бутилового спирта. Смесь 79,2 г (0,4 моля) 1,4-дибутоксibuтина-2, 44,8 г (0,8 моля) порошкообразного едкого кали и 30 г (0,4 моля) н-бутилового спирта нагревалась при перемешивании в течение 5 часов в температурном интервале 110—120°. Получено 23,5 г н-бутилового спирта (фракция, кипящая при 112—116°/680 мм), 0,3 г 1-бутоксибутен-1-ина-3, т. кип. 60—63°/11 мм; с раствором Илосвая дает желтый осадок, 25,3 г (48,5%) 1,1-дибутоксibuтина-2, т. кип. 102—105°/11 мм; n_D^{20} 1,4380, 26,96 г исходного 1,4-дибутоксibuтина-2, т. кип. 119—120°/5 мм; n_D^{20} 1,4478 и 17,9 г смолистого продукта.

Действие едкого кали на 1,4-диметоксibuтин-2. а) Смесь 57 г (0,5 моля) 1,4-диметоксibuтина-2 и 56 г (1 моль) едкого кали при перемешивании нагревалась до 120° в колбе с обратным холодильником в течение 5 часов. Затем к реакционной смеси прибавлялась вода, масляный слой отделялся от водного, последний экстрагировался эфиром, эфирные вытяжки присоединялись к маслу, все вместе сушилось безводным серноокислым натрием и после отгонки эфира фракционировалось. Выделено:

20,2 г (49,2%) фракции, кипящей при 52—54°/54 мм, соответствующей 1-метоксибутен-1-ину-3; n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 0,9120. M_{rD} найдено 25,29; вычислено 24,46 (по литературным данным [8], т. кип. 50°/50 мм; n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 0,9113; с раствором Илосвая дает желтый осадок ацетиленида меди).

25,8 г фракции, кипящей при 58—65°/20 мм (по-видимому, трудноразделимая смесь исходного 1,4-диметоксibuтина-2 и 1,1-диметоксibuтина-3). После тщательного фракционирования смеси выделено 14,4 г (26,7%) вещества с т. кип. 52—53°/12 мм; n_D^{20} 1,4339; d_4^{20} 0,8978, что соответствует литературным данным для 1,1-диметоксibuтина-3 (т. кип. 52—53°/12 мм, n_D^{20} 1,4359 [8]) и 1,8 г смолистого продукта.

б) В другом аналогичном опыте было взято 22,8 г (0,2 моля) 1,4-диметоксibuтина-2 и 33,6 г (0,6 моля) едкого кали.

Из реакционной смеси выделено 8,75 г (53,6%) 1-метоксибутен-1-ина-3, т. кип. 63–65°/680 мм; n_D^{20} 1,4630, 7,86 г смеси исходного эфира и ацетала, кипящей при 77–83°/29 мм; смолистого продукта 2,1 г.

Действие едкого кали на 1,4-диэтоксипутиин-2. Опыт проводился аналогично расщеплению 1,4-диметоксипутиина-2 (см. опыт а). 71 г (0,5 моля) 1,4-диэтоксипутиина-2 (т. кип. 84°/18 мм; n_D^{20} 1,4323; d_4^{20} 0,9090) и 56 г (1 моль) порошкообразного едкого кали нагревались в течение 5 часов при перемешивании. В результате выделены:

1-Этоксипутиен-1-ин-3 — 19,2 г (57,2%), т. кип. 60–62°/50 мм; n_D^{20} 1,4747; d_4^{20} 0,8963 (по литературным данным [8], т. кип. 60–66°/50 мм); со спиртовым раствором Илосвая дает желтый осадок.

1,1-Диэтоксипутиин-2 — 14,2 г (28,5%), т. кип. 85–88°/50 мм; n_D^{20} 1,4372; d_4^{20} 0,9063. MR_D найдено 40,73; вычислено 40,43 (по литературным данным [8], т. кип. 88°/50 мм). 1,4-Диэтоксипутиин-2 — 21,3 г получено обратно; т. кип. 82–84°/18 мм; n_D^{20} 1,4356. Смолистый продукт 2,03 г.

В ы в о д ы

Показана возможность расщепления 1,4-диалкоксипутиинов-2 при нагревании с порошкообразным едким кали. Синтезированы и подвергнуты расщеплению 1,4-диметокси-, диэтокси- и дибутоксибутины-2.

Установлено, что при действии едкого кали на указанные эфиры (при 100–120°) происходит отщепление только одной молекулы спирта с образованием этинилвинилалкиловых эфиров (1-алкоксипутиен-1-инов-3). Отщепление двух молекул спирта с образованием ди-ацетилена не имеет места.

Установлено, что при расщеплении 1,4-диалкоксипутиинов-2 побочно образуется соответствующий ацеталь тетролового альдегида (1,1-диалкоксипутиин-2), образование которого является результатом обратного присоединения отщепляющегося спирта к полученному эфиру с ениновым радикалом.

Показано, что в случае диалкоксипутиинов с высшими алкильными радикалами при проведении реакции в присутствии соответствующего спирта реакция в основном направляется в сторону образования ацеталей.

Գ. Մ. Մկրյան և Շ. Լ. Մնջոյան

ԶՆԱԳԵՑԱԾ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

III. 1,4-Դիալկոքսիբուտեն-2-ների ճեղքումը

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ցույց է տրված 1,4-դիալկոքսիբուտեն-2-ների ճեղքման հնարավորությունը կալիումի հիդրօքսիդի հետ տաքացնելիս: Մինթեղված և ենթարկված են կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությանը 1,4-դիմեթօքսի-, դիէթօքսի- և դիբուտօքսիբուտեն-2-ները: Այդ եթերներից 1,4-դիբուտօքսիբուտեն-2-ը գրականության մեջ չի նկարագրված:

Հաստատված է, որ կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությամբ (100—120°) 1,4-դիալկոքսիբուտեն-2-ներից տեղի է ունենում սպիրտի միայն մեկ մոլեկուլի պոկում, որը հանգեցնում է էթինիլվինիլալիլեթերների (1-ալկօքսիբուտեն-1-ին-3-ի) առաջացման: Երկու բաժին սպիրտի պոկում և հետևապես դիացետիլենի առաջացում տեղի չի ունենում:

Հաստատված է, որ 1,4-դիալկոքսիբուտեն-2-ների ճեղքման ռեակցիայի ընթացքում, որպես կողմնակի պրոդուկտ, առաջանում են տետրոլալին ալդեհիդի համապատասխան ացետալներ (1,1-դիալկօքսիբուտեն-2-ներ), որպես ճեղքման հետևանքով առաջացած սպիրտների և ենինալին ռադիկալով եթերների միացման ռեակցիայի արդյունք: Այսպիսով տեղի է ունենում 1,4-դիալկօքսիբուտեն-2-ների յուրահատուկ իզոմերացում: Ռեակցիան հիմնականում ընթանում է ացետալների առաջացման ուղղությամբ, երբ բարձր ալկիլ ռադիկալներ պարունակող դիալկօքսիբուտենների ճեղքումը կատարվում է համապատասխան սպիրտի ներկալությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, ДАН АрмССР 9, 111 (1948); Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 306 (1964).
2. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОХ 27, 604 (1957).
3. Герм. патент 740f37 [С. А. 40, 586 (1946)]; I. W. Reppe, Acetylene Chemistry, N. Y., 1949, 110.
4. M. Yulia, M. Baillarge, С. г. 254, 4313 (1962).
5. G. F. Hennion, F. Kuplecki, J. Org. Chem. 18, 1601 (1953); Ж. И. Иоцич, Б. П. Орелкин, ЖРХО 42, 373 (1910).
6. Химия ацетилена. ИЛ, Москва, 1954, 113; Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, С. М. Гаспарян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 643 (1964).
7. Vrihl, Lieb. Ann. 203, 16 (1880).
8. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, ДАН СССР 114, 1250 (1957).

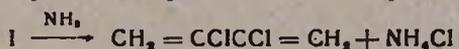
происходит очень легко при нагревании даже с водными щелочами, однако осуществление реакции затрудняется чрезвычайно большой склонностью к полимеризации образующегося во время реакции дихлорбутадиена (полимеризующегося в 2000 раз быстрее изопрен). Пол меризация особенно ускоряется при нагревании.

При получении нами дихлорбутадиена вышеуказанным методом, несмотря на большие количества взятого стабилизатора, продукт реакции значительно полимеризовался.

Нами 2,3-дихлорбутадиеи-1,3 получен непрерывным способом хлорирования 1,3-дихлорбутена-2 в 2,3,4-трихлорбутен-1 в реакторе, изображенном на рисунке 1. Хлор и дихлорбутен подаются снизу колонки параллельно, в молярных соотношениях 1:1, при температуре -15° . Для удаления образующегося хлористого водорода реакция ведется в токе азота. Продукты хлорирования отбираются сверху колонки непрерывно и разгоняются на ректификационной колонке. Выход 2,3,4-трихлорбутена-1, рассчитанный на прореагировавший 1,3-дихлорбутен-2, достигает 80–85%. Варьирование температуры реакции от 0° до -25° подтвердило, что понижение температуры благоприятно влияет на выход трихлорбутена.

Разработаны два варианта отщепления хлористого водорода от трихлорбутена. В первом варианте отщепление осуществлялось водным раствором едкого натра при $50-55^{\circ}$ и пониженном давлении (до 50 мм), что создавало возможность удаления из реакционной среды образующегося дихлорбутадиена. Реакция велась при перемешивании и постепенной подаче исходного продукта в щелочь. Этим способом удалось получить 2,3-дихлорбутадиеи-1,3 с выходом 60–65%.

Очень хорошие результаты были получены при применении жидкого аммиака, который как галоидоводородотщепляющий агент впервые применялся ранее Погосяном совместно с одним из нас [4]. При простом смешивании трихлорбутена с избытком жидкого аммиака в пределах температуры его кипения ($-35 \div -33^{\circ}$), при котором трихлорбутен в нем полностью растворяется, и оставлении на ночь для испарения жидкого аммиака получается 2,3-дихлорбутадиеи-1,3 почти с количественным выходом. При этом полимеризация дихлорбутадиена и другие побочные реакции практически не происходят:



Отщепление хлористого водорода жидким аммиаком имеет и то преимущество, что отщепляющийся хлористый водород не теряется, а превращается в пригодный продукт — хлористый аммоний.

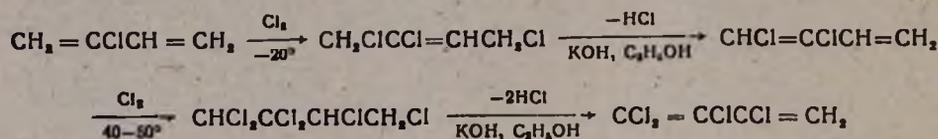
1,2,3-Трихлорбутадиеи-1,3 нами получен исходя из того же 1,3-дихлорбутена-2 хлорированием его, как указывалось выше, сначала в 2,3,4-трихлорбутен-1, а затем в 1,2,2,3,4-пентахлорбутан и отщеплением от последнего двух молекул хлористого водорода.

Хлорирование трихлорбутена в пентахлорбутан проводилось также в реакторе непрерывного действия при подаче трихлорбутена и хлора (с некоторым избытком) снизу колонки. Температура хлорирования поддерживалась при 0° . Выход пентахлорбутава почти количественный.

Процесс хлорирования 1,3-дихлорбутена-2 до пентахлорбутана можно вести одностадийно, однако при таком ведении процесса не обеспечивается достаточная чистота пентахлорбутана, а следовательно, и полученного из него трихлорбутадиена.

Отщепление хлористого водорода от пентахлорбутана велось действием спиртового раствора едкого натра при температуре 20—30°. Продукт реакции был выделен огонкой с водяным паром после нейтрализации избытка щелочи углекислотой. Скорость полимеризации трихлорбутадиена равна 120, поэтому большой опасности полимеризации при получении нет. Выход, рассчитанный на пентахлорбутан, составляет 75—80%.

Синтез 1,1,2,3-трихлорбутадиена-1,3 нами осуществлен следующим путем:

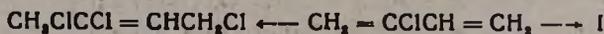


Хлоропрен хлорировался непрерывным способом в специальной аппаратуре (рис. 2), позволяющей создавать циркуляцию растворителя (хлороформ, четыреххлористый углерод), что дает возможность с наименьшим количеством растворителя создавать большое разбавление и быстро удалять хлорированные продукты из реакционной зоны, предотвращая их дальнейшее хлорирование. При этом важными факторами, влияющими на выход 1,2,4-трихлорбутена-2, являются скорость подачи хлоропрена и хлора в реактор и температура реакции. Понижение температуры реакции и уменьшение скорости подачи хлоропрена и хлора способствуют повышению выхода 1,2,4-трихлорбутена-2. Удовлетворительные результаты (66,7%) были получены при температурах реакции $-20 \div -25^\circ$ и при подаче по одному моллю хлоропрена и хлора в выбранный нами реактор в течение 3 часов.

Таким образом, разработанный нами способ хлорирования дает возможность хлорировать хлоропрен и подобные ему легко полимеризующиеся и энергично реагирующие с хлором вещества, выделяя с хорошим выходом первоначальный продукт реакции.

1,2,4-Трихлорбутен-2 хлорированием хлоропрена впервые был получен Карозером и сотрудниками [2]. Хлорирование проводилось при $-f0 \div -70^\circ$, в результате была получена трудно фракционирующаяся смесь. Более 5% составляли смолистые продукты; выход основного продукта не превышал 25—30%.

В дальнейшем Петров [5] более подробно исследовал процесс хлорирования хлоропрена, проводя реакцию при $-5 \div -10^\circ$ в хлороформе с молярным количеством хлора. Было показано, что при этом в основном образуется смесь двух трихлоридов в результате 1,4- и 1,2-присоединения хлора:



Петрову удалось выделить сырой 1,2,4-трихлорбутен-2 с выходом 21%. Выход 2,3,4-трихлорбутена-1 был сравнительно мал.

1,2-Дихлорбутадиен-1,3 получен из 1,2,4-трихлорбутена-2 по способу Петрова [5].

Хлорирование 1,2-дихлорбутадиена-1,3 до 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана проводилось одностадийно в растворе четыреххлористого углерода, при 45—50° и освещении электрической лампой. Выход гексахлорида после 15-часового хлорирования достигает 90%.

1,1,2,3 Тетрахлорбутадиен-1,3 получался из гексахлорбутана отщеплением двух молекул хлористого водорода действием спиртового раствора едкого кали.

Структура полученного мономера подтверждена физическими константами, анализом на хлор и ИК-спектром.

На основании синтезированных мономеров в лаборатории полимеризации ВНИИполимера получены сополимерные с хлоропреном каучуки и латексы, обладающие некоторыми ценными свойствами.

Экспериментальная часть

Получение 2,3,4-трихлорбутена-1 непрерывным хлорированием 1,3-дихлорбутена-2. Через боковую трубку в нижнюю часть реактора (1) (рис. 1) из градуированной капельной воронки (2) непрерывно, равномерным потоком подавался 1,3-дихлорбутен-2 (реактор заранее заполнялся дихлорбутеном) с т. кип. 124—127°/6 0 мм. Туда же через другую боковую трубку, конец которой на несколько см выше первого, подавались из баллонов хлор и азот. Отвод хлорированных продуктов производился самотеком из боковой трубки (3). Образовавшийся хлористый водород, выдуваемый азотом, выходил в атмосферу из верхнего отвода (4) реактора. Реакционная смесь в реакторе охлаждалась при помощи смеси ацетона и твердой углекислоты, находящейся в ванне (5). Подача хлора и азота регулировалась реометрами. Дихлорбутен и хлор вводились в реактор в молярных соотношениях со скоростью 100 г/час и 19 л/час (при 680 мм, 20°) соответственно. При этом хлор в реакционном пространстве (высота реакционной части колонки 200 мм, диаметр 50 мм) в основном расходуется.

После нескольких часов работы системы отбирались порции хлорированного продукта, соответствующие подаваемым порциям исходного дихлорида (несколько сот граммов), и фракционировались на колонке высотой 80 см. При этом отделялся 2,3,4-трихлорбутен-1; т. кип. 157—160°/680 мм; n_D^{20} 1,4910; d_4^{20} 1,3240. M_R найдено 35,071; для $C_4H_3Cl_3F$ вычислено 34,81. Эти константы близки к приведенным в литературе [2]. Выделенный при ректификации непрореагировавший дихлорбутен (фракция до 127°, обратно подавался на хлорирование.

Результаты некоторых опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Т. хлорирования в °С	Количество ди- хлорбутена в г	Выделенные при 680 мм фракции в г				Выход трихлорбутена в %	
		до 127°	127—157°	157—160° (трихлор- бутен)	выше 160°	рассчитано	
						на взятый дихлор- бутен	на прореаги- ровавший дихлорбутен
0	300	29,8	46,5	221,5	98,6	57,8	59,9
—5	400	33,0	42,6	299,7	131,1	58,7	63,9
—10	350	54,9	38,4	282,2	62,3	63,2	74,9
—15	400	56,4	15,2	364,8	34,0	71,5	83,2
—15	800	142,3	26,1	600,3	102,3	67,6	83,4
—20	350	59,9	23,8	306,5	34,9	68,6	82,8
—25	400	71,1	14,9	371,2	30,6	72,7	88,4

Отщепление хлористого водорода от 2,3,4-трихлорбутена-1 водным раствором едкого натра при пониженном давлении. Опыт проводился в колбе с механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и дефлегматором, соединенным с прямым холодильником. Конец холодильника через резиновую трубку был плодно соединен со змеевиковым приемником, охлажденным льдом. Другой отвод змеевика соединен с насосом.

В колбу бралось 100 г 40%-ного водного раствора едкого натра и при перемешивании из капельной воронки при температуре реакции 50—55° и остаточном давлении 50 мм в течение 6 часов по каплям подавалось 80 г (0,5 моля) 2,3,4-трихлорбутена-1, смешанного с 2—3 г стабилизатора—Неозона „Д“ (N-фенил-β-нафтиламин). По мере прибавления трихлорбутена образовавшийся 2,3-дихлорбутандиен-1,3 отгонялся вместе с водой при 28—30° (показание термометра на дефлегматоре). После подачи трихлорбутена перемешивание и нагревание под уменьшенным давлением продолжалось в течение еще одного часа. Полученный в приемнике масляный слой отделялся от воды, стабилизировался *n*-изобутилкateхином, сушился хлористым кальцием и подвергался фракционировке под уменьшенным давлением (80 мм). Получено 42,2 г (68,8%) 2,3-дихлорбутандиена-1,3, кипящего при 40—42°/80 мм; n_D^{20} 1,4880; d_4^{20} 1,1800. M_{RD} найдено 29,5; для $C_4H_4Cl_2F$ вычислено 29,8. Константы соответствуют литературным данным [1].

Из реакционной колбы выделено также около 10 г полимерного продукта.

Отщепление хлористого водорода от 2,3,4-трихлорбутена-1 жидким аммиаком. В литровую колбу, погруженную в охлаждающую смесь (ацетон—твердая углекислота) с температурой $-45 \div -40^\circ$, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, наливалось около 500 г жидкого аммиака. При температуре

—40 ÷ —35° и перемешивании к содержимому колбы из капельной воронки постепенно приливалось 478,5 г (3 моля) трихлорбутена, смешанного с несколькими г Неозона „Д“. Смесь оставялась в течение 12 часов при температуре —35 ÷ —33°, после чего избыточное количество жидкого аммиака постепенно испарялось по мере повышения температуры охлаждающей смеси до комнатной. Выделившийся аммиак конденсировался в охлажденном змеевике для повторного употребления. Оставшаяся в реакционной колбе масса представляла собой хлористый аммоний, пропитанный 2,3-дихлорбутадиеном-1,3 и непрореагировавшим трихлоридом. Полимеры отсутствовали. К смеси

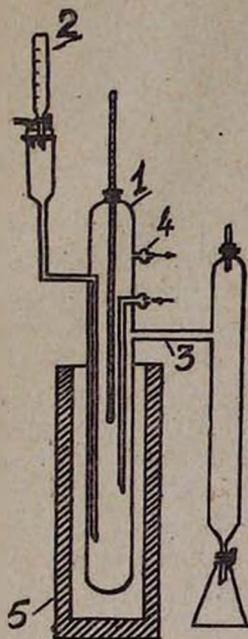


Рис. 1.

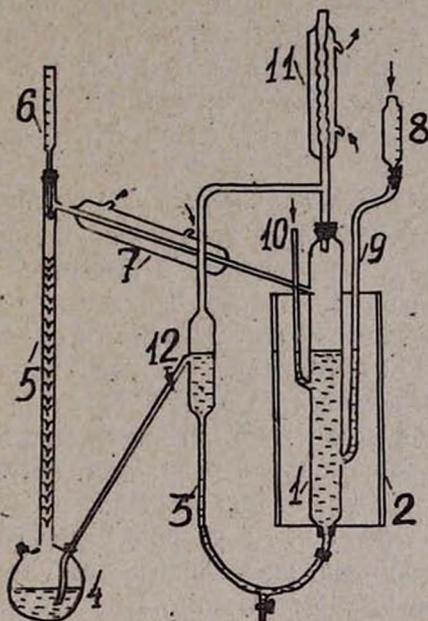


Рис. 2.

прибавлялась вода для растворения хлористого аммония, масляный слой еще раз промывался водой для полного удаления аммиака и после сушки и стабилизации *n*-изобутилкатехином перегонялся при пониженном давлении (80 мм). Выделено 265,2 г продукта с т. кип. 40—42°/80 мм. Выход 71,8% теории. Обратно получено 91,1 г исходного трихлорбутена с т. кип. 80—85°/80 мм.

При повторении вышеописанного опыта с оставлением реакционной смеси в охлаждающей бане в течение суток было выделено 336,5 г 2,3-дихлорбутадиена-1,3 (выход 91,2%). Для полученного продукта найдены n_D^{20} 1,4881; d_4^{20} 1,1800.

Из водного раствора выпариванием выделен хлористый аммоний с почти количественным выходом, рассчитанным на израсходованный трихлорбутен.

Получение 1,2,3,4-пентахлорбутана непрерывным хлорированием 2,3,4-трихлорбутена-1. Хлорирование проводилось аналогично хлорированию 1,3-дихлорбутена-2. Высота реакционной части колонки 500 мм, диаметр 50 мм. Трихлорбутен подавался со скоростью 100 г/час, хлор — с некоторым избытком (около 25%) — 21 л/час при 680 мм. Температура реакции поддерживалась при 0°. Отбор хлорированного продукта производился после нескольких часов работы хлоринатора. Хлорированный продукт после продувки азотом фракционировался при пониженном давлении. Выделена фракция с т. кип. 85—87°/10 мм; n_D^{20} 1,5155; d_4^{20} 1,5500 (по литературным данным, n_D^{20} 1,5157 [2]).

В одном из опытов хлорирования соответственно подаче 600 г трихлорбутена отобрано 841,4 г хлорированного продукта, при фракционировке которого выделены: 41,6 г вещества, кипящего при 85°, 768,2 г вещества с т. кип. 85—87°/10 мм (пентахлорбутан) и 4,9 г вещества, кипящего выше 87°. Выход пентахлорбутана составляет 88,6%.

Отщепление хлористого водорода от 1,2,2,3,4-пентахлорбутана. В литровую трехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, бралось 170 мл этилового спирта, который охлаждался до 0° смесью льда и соли. При непрерывном перемешивании в реакционную колбу вносились порциями 120 г (3 моля) твердого едкого натра, одновременно из капельной воронки по каплям прибавлялось 229,5 г (1 моль) пентахлорбутана, к которому было прибавлено 5 г стабилизатора Неозона „Д“. Прибавление щелочи и хлорида (в течение 1,5 часов) производилось таким образом, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась при 20—30°. После подачи всего продукта при той же температуре перемешивание продолжалось еще 1,5 часа (до начала понижения температуры реакции).

По окончании реакции избыток щелочи нейтрализовался пропуском через реакционную смесь углекислого газа, после чего полученная масса подвергалась перегонке с водяным паром. Огон разбавлялся водой, выделившееся масло отделялось, сушилось хлористым кальцием, стабилизировалось *n*-изобутилкатехином и перегонялось при 25 мм остаточного давления. В результате получено 124,9 г 1,2,3-трихлорбутадиена-1,3 с т. кип. 55—57°/25 мм; n_D^{20} 1,5256; d_4^{20} 1,4000. M_{R_2} найдено 34,51; для $C_4H_2Cl_2F_2$ вычислено 34,34. Константы близки к приведенным в литературе [1]. Выход 1,2,3-трихлорбутадиена-1,3 79,3%.

Получение 1,2,4-трихлорбутена-2 непрерывным хлорированием хлоропрена. Хлорирование хлоропрена осуществлялось при помощи установки, показанной на рисунке 2.

Реакционная колонка (1) (длина 600 мм, диаметр 25 мм), помещенная в металлическую ванну (2), снизу при помощи трубки (3) соединялась с двухтубусной круг-

лодонной котбой (4), снабженной дефлегматором (5) с термометром (6). Верхний отвод дефлегматора через холодильник (7) присоединялся к верхней части реактора. На высоте 200 мм со дна реактора припаяна трубка (9) с градуированной капельной воронкой (8) для подачи в реактор хлорэпрена и на высоте 300 мм припаяна другая трубка (10) для подачи хлора. Реактор снабжался также обратным холодильником (11).

Из 700 г взятого в качестве растворителя хлороформа 400 г наливались в реактор, а 300 г в испаритель (4). Охлаждением реактора смесью ацетон—твердая углекислота температура жидкости в реакторе поддерживалась при $-20 \div -25^\circ$. Испаритель нагревался при помощи водяной бани постепенно, так, чтобы хлороформ непрерывно отгонялся. Устанавливая таким образом циркуляцию растворителя (700—750 г/час), одновременно в реактор подавали хлоропрен и хлор в молярных соотношениях 1:1. Количество хлора регулировалось реометром. Хлоропрен, стабилизированный гидрохиноном (1,5—2 г на каждый моль хлоропрена), подавался из капельной воронки. После окончания хлорирования циркуляция растворителя продолжалась еще час. Затем хлороформ отгонялся (при закрытом кране 12) от хлорированной смеси. Оставшиеся в испарителе продукты хлорирования фракционировались при 10 мм остаточного давления. Выделена фракция, кипящая при $67-70^\circ$.

В одном из опытов подавалось 88,5 г (1 моль) хлоропрена и 26,9 л (1 моль при 20° , 680 мм) хлора в реактор в течение 3 часов. В результате получено 106,1 г фракции с т. кип. $67-69^\circ/10$ мм; n_D^{15} 1,5119, что соответствует данным, приведенным в литературе для 1,2,4-трихлорбутена-2 [2]. Выход трихлорбутена 66,7% теории.

Получение 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана хлорированием 1,2-дихлорбутадиена-1,3. 1,2-Дихлорбутадие-н-1,3 получен из 1,2,4-трихлорбутена-2 по описанному способу [5]. В реакционную колбу с термометром, механической мешалкой и обратным холодильником бралось 61,5 г (0,5 моля) 1,2-дихлорбутадие-на-1,3 (т. кип. $45-47,5^\circ/85$ мм; n_D^{20} 1,5072; d_4^{20} 1,1980), 2—3 г *n*-изобутилкатехина и 100 г четыреххлористого углерода в качестве растворителя. При непрерывном освещении снаружи электрической лампой в смесь пропускался хлор с небольшим избытком. В результате реакции в начале опыта температура смеси поднялась до $45-50^\circ$; такая температура поддерживалась нагреванием до конца опыта. Процесс осганавливался после достижения привеса, соответствующего образованию гексахлорбутана, что достигалось после 15—16 часов хлорирования.

После отгонки растворителя под уменьшенным давлением (100 мм) продукты хлорирования фракционировались. Получено 119,1 г (89,8%) 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана; т. кип. $112-114^\circ/10$ мм, $99-100^\circ/5$ мм (в литературе [6] указана т. кип. $100-109^\circ/0,9$ мм); n_D^{20} 1,5275; d_4^{20} 1,6363. M_{R_D} найдено 49,84; вычислено 49,87.

Найдено %: Cl 79,51

$C_4H_4Cl_6$. Вычислено %: Cl 80,10.

Получение 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3. В круглодонную трехтубусную колбу с механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой бралось 84 мл этилового спирта и 84 г (1,5 моля) едкого кали. При перемешивании из капельной воронки по каплям прибавлялось 132,5 г (0,5 моля) 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана, содержащего 2—3 г Неозона „Д“. После окончания самопроизвольной реакции смесь перемешивалась и нагревалась еще 5 часов, а затем подвергалась перегонке с водяным паром. Отогнавшийся масляный слой отделялся, сушился хлористым кальцием, стабилизировался *n*-изобутилкатехином и подвергался фракционировке под уменьшенным давлением. Выделено 59,5 г (62,1%) продукта с т. кип. 55—57°/10 мм; n_D^{20} 1,5225; d_4^{20} 1,4649. M_{RD} найдено 40,00; вычислено 39,21. Полученные данные близки к константам, указанным в литературе [7].

Найдено %: Cl 73,5

$C_4H_2Cl_4$. Вычислено %: Cl 73,9.

ИК-спектр показал наличие винилиденовой группы (>C=CH_2) в области поглощения 889 см^{-1} .

В ы в о д ы

Разработан удобный способ получения 2,3-дихлорбутадиена-1,3 из побочного продукта хлоропренового производства 1,3-дихлорбутена-2. Из дихлорбутена низкотемпературным непрерывным хлорированием получается 2,3,4-трихлорбутен-1 (выход 85%), который дегидрохлорируется жидким аммиаком в дихлорбутадиен с почти количественным выходом.

Улучшен способ получения 1,2,3-трихлорбутадиена-1,3. Непрерывным двухстадийным хлорированием 1,3-дихлорбутена-2 получается 1,2,2,3,4-пентахлорбутан, который дегидрохлорируется в трихлорбутадиен действием едкого натра. Выходы продуктов во всех стадиях высокие.

Синтезирован несимметричный тетрахлорбутадиен (1,1,2,3-тетрахлорбутадиен-1,3).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт полимерных продуктов

Поступило 9 IV 1964

Գ. Մ. Մկրյան, Ն. Ա. Փափազյան, Ռ. Ա. Ղազարյան և Հ. Բ. Արսենյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻԵՆՆԵՐԻ ՀԱԼՈՒԴԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

1. Բուժադիենի մի քանի բյուրածանցյալների մասին

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Իրենց հատկություններով տարբերվող նոր կառուցվածքներ և լատեքսներ ստանալու նպատակով, մեզ հետաքրքրեց դիենների մի քանի հալոդանացի-

լալների, այդ թվում առաջին հերթին 2,3-դիքլորբուտադիեն-1,3-ի, 1,2,3-տրիքլորբուտադիեն-1,3-ի և 1,1,2,3-տետրաքլորբուտադիեն-1,3-ի սինթեզը:

Մշակել ենք 2,3-դիքլորբուտադիեն-1,3-ի ստացման նոր հարմար եղանակ, ևլնելով քլորոպրենի արտադրության կողմնակի պրոդուկտ՝ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ից 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը ցածր ջերմաստիճանում անընդհատ քլորելով ստացել ենք 2,3,4-տրիքլորբուտեն-1 (85%⁰ ելքով), որը հեղուկ ամոնիակի միջոցով դիհիդրոքլորելով ստացվել է դիքլորբուտադիեն, համարյա քանակական ելքով: Դիքլորբուտադիենի ստացումը ցածր ջերմաստիճանում հեղուկ ամոնիակի օգնությամբ, ի տարբերություն գրականության մեջ հայտնի եղանակների (կծու հիմքերի սպիրտային կամ ջրային լուծույթների միջոցով), կանխում է ստացվող մոնոմերի պոլիմերացումը: Բացի այդ, մշակված եղանակը օգտավետ է նաև նրանով, որ անջատվող քլորաջրածինը վերածվում է արժեքավոր պրոդուկտի՝ ամոնիումի քլորիդի:

Վերամշակել ենք 1,2,3-տրիքլորբուտադիեն-1,3-ի ստացման եղանակը, ըստ որի 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը անընդհատ քլորացմամբ երկու ստադիայով քանակական ելքերով փոխարկվում է 1,2,2,3,4-պինտաքլորբուտանի, որից հետագայում քլորջրածնի երկու մոլեկուլ պոկելով ստացված է 1,2,3-տրիքլորբուտադիեն-1,3 (87%⁰ ելքով): Սինթեզված է նաև ոչ սիմետրիկ տետրաքլորբուտադիենը (1,1,2,3-տետրաքլորբուտադիեն-1,3):

Այս մոնոմերների հիման վրա ֆիլիպում ստացված են քլորոպրենի հետ համատեղ պոլիմերացման նոր կաուչուկներ և լատեքսներ, որոնք բնորոշվում են մի քանի արժեքավոր հատկություններով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Carothers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc. 55, 2004 (1933); Патент США 1 965 369 (1932) [Zbl. 1935, 1, 3724].
2. W. H. Carothers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc. 55, 1628 (1933).
3. Отчет НИЛ завода литер С № 521, 1938.
4. У. П. Погосян, Г. М. Мкрян, Авт. свидет. СССР 50533, 1937 [С. А. 31, 8549 (1937)]; Г. М. Мкрян, Сборник трудов хим. института Арм. ФАН СССР 2, 36 (1940); Изв. АН АрмССР, ФМЕТН 5-6, 45 (1944).
5. А. А. Петров, ЖОХ 13, 102 (1943).
6. Патент ФРГ 1 000 797 [РЖХ 1959, 2, 5643].
7. Патент США 3 058 960 [С. А. 58, 3583 (1963)].

С. Г. Мацюян и Альб. А. Саакян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

XXXV. Изучение полимеризации алициклических винилэтинилкарбинолов

Нами показано, что при радикальной полимеризации алифатических винилэтинилкарбинолов и их эфиров образуются высокомолекулярные растворимые полимеры в виде конечных устойчивых на воздухе веществ. На основании изучения свойств этих полимеров был предложен цепной циклический механизм полимеризации, согласно которому полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономера в пятичленное кольцо и содержит по одной несопряженной двойной (в кольце) и тройной связи [1—6].

Настоящая работа является продолжением прежних исследований и имеет целью изучение способности некоторых винилэтинилкарбинолов алициклического ряда к циклической полимеризации и свойств образующихся при этом полимеров. В качестве объекта исследования выбраны 1-винилэтинилциклопентанол-1, 1-винилэтинилциклогексанол-1, 1-винилэтинил-(4-метил)-циклогексанол-1 и 2-винилэтинилборнеол, а также ацегат 1-винилэтинилциклогексанола-1.

Изучение полимеризации этих соединений проводилось в различных условиях радикальной полимеризации в массе и растворе в интервале температур от 20 до 80°. Результаты исследований и некоторые свойства полученных полимеров представлены на рисунках и в таблицах.

Для оценки способности алициклических винилэтинилкарбинолов к радикальной полимеризации исследовалась зависимость глубины превращения от продолжительности полимеризации при выбранных стандартных условиях. На рисунке 1 изображены кинетические кривые полимеризации мономеров в метанольном растворе (50%) в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила (от мономера) при 70°. При сопоставлении кинетических кривых, а также вычисленных величин эффективных констант скорости полимеризации K (табл. 1) видно, что в ряду изученных мономеров увеличение алициклического кольца способствует повышению скорости полимеризации: шестичленные алициклические винилэтинилкарбинолы полимеризуются значительно быстрее пятичленных. Этот факт не является неожиданным, так как аналогичная закономерность наблюдается и в ряду третичных алифатических винилэтинилкарбинолов [4]. Такое поведение винилэтинилкарбинолов нами было объяснено наличием в них гидроксильных

групп, способствующих образованию водородных связей. По-видимому, увеличение объема алициклических остатков из-за увеличивающегося пространственного эффекта приводит к ослаблению водородных связей, что в свою очередь способствует подвижности мономерных молекул и растущих радикалов, благоприятствуя тем самым увеличению скорости полимеризации.

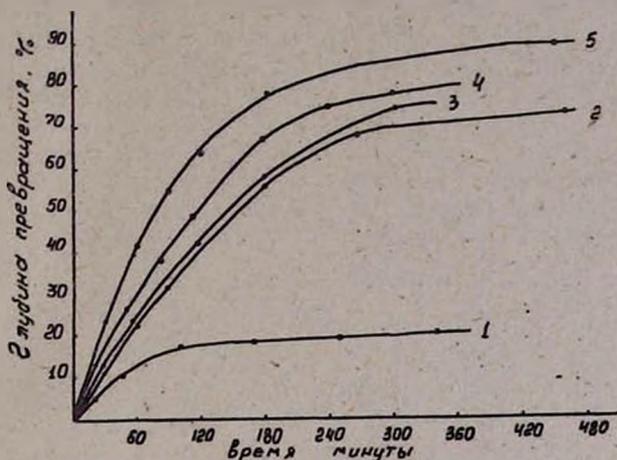


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации в растворе метанола в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила при 70°, концентрация мономеров 50%. 1—ацетат 1-винилэтинилциклогексанола-1; 2—1-винилэтинилциклопентанола-1; 3—1-винилэтинил-(4-метил)-циклогексанол-1; 4—2-винилэтинилборнеол-1; 5—1-винилэтинилциклогексанол-1.

Таблица 1

Эффективные константы скорости полимеризации алициклических винилэтинилкарбинолов и некоторые свойства полученных полимеров (в растворе метанола, концентрация мономера 50%, в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила при 70°)

Мономеры	K в (моль/л) ^{-1/2} ·сек ⁻¹	Начало температуры размягчения полимеров в °C	[η] полимера в этаноле при 20°	Молекулярный вес полимера	Общая ненасыщенность полимера в %*	Валентные колебания (в полимере) в см ⁻¹	
						(C=C) ₂	(C≡C) ₂
1-винилэтинилциклогексанол-1	6,007·10 ⁻⁴	180	0,14	20610	50,40	1645	2225
2-винилэтинилборнеол-1	3,575·10 ⁻⁴	195	0,072	7520	50,9	1646	2220
1-винилэтинил-(4 метил)-циклогексанол-1	2,924·10 ⁻⁴	175	0,193	32730	—	1646	2221
1-винилэтинилциклопентанол-1	2,663·10 ⁻⁴	155	—	—	—	1640	2220
ацетат 1-винилэтинилциклогексанола-1	2,075·10 ⁻⁴	87	0,09	10540	51,32	1652	2219

* При расчете на единицу мономера (100%).

Как видно из таблицы 1, введение метильной группы в шестичленное алициклическое кольцо мономера значительно понижает скорость полимеризации. Ацелирование гидроксильной группы 1-винилэтинилциклогексанола-1 также приводит к понижению скорости полимеризации примерно в 3 раза.

Для выяснения влияния природы инициатора на глубину превращения на примере 1-винилэтинил-(4-метил)-циклогексанола-1 была проведена полимеризация в присутствии перекиси бензоила и динитрила азонизомасляной кислоты. Результаты этих опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Полимеризация 1-винилэтинил-(4-метил)-циклогексанола-1 в растворе метанола (50%) в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила и динитрила азонизомасляной кислоты при 70°

Перекись бензоила		Динитрил азонизомасляной кислоты	
продолжительность полимеризации в часах	глубина превращения в %	продолжительность полимеризации в часах	глубина превращения в %
0,5	13,03	0,5	14,86
1,0	22,56	1,0	28,78
2,0	41,00	1,5	40,60
3,0	55,00	2,5	57,77
6,0	80,60	4,0	78,00
10,0	94,40	7,0	96,06

Как видно из данных таблицы, скорость полимеризации в присутствии азоинициатора заметно больше.

Для двух изучаемых мономеров эффективные константы скорости полимеризации (K) были вычислены при различных температурах (рис. 2 и табл. 3), на их основе графическим способом (рис. 3) были определены суммарные энергии активации (E). Эти значения (см. табл. 3) совместимы с таковыми, полученными при полимеризации алифатических винилэтинилкарбинолов [3—6]. Все полученные полимеры—белые порошкообразные вещества, трудно растворимые по сравнению с алифатическими аналогами в метаноле и с более высокой температурой размягчения.

Однако полимеры алициклических винилэтинилкарбинолов хорошо растворимы в диметилформамиде и уксусной кислоте; температуры размягчения их в зависимости от природы алициклического остатка лежат в пределах 150—200° (табл. 1). Полимеры эфирных производных винилэтинилкарбинолов плавятся обычно значительно ниже, чем свободные поликарбинолы, что наблюдается и в случае полиацетата 1-винилэтинилциклогексанола-1.

Молекулярный вес образующихся полимеров сильно зависит от условий полимеризации и природы алициклического остатка мономера

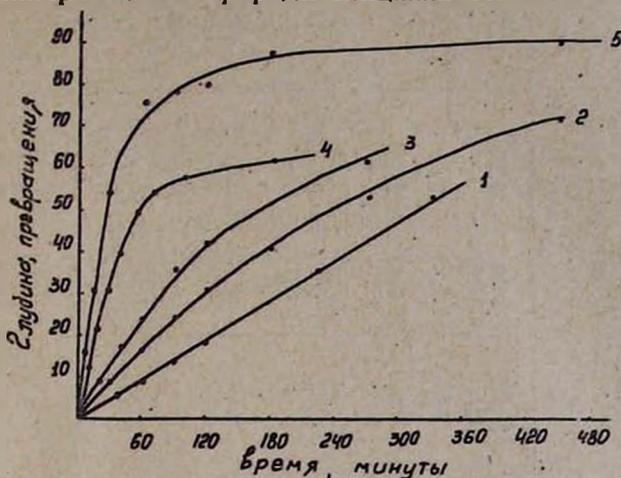


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации 1-винилэтинилциклопентанола-1 (ВЭЦП) в блоке в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила и 1-винилэтинилциклогексанола-1 (ВЭЦГ) в растворе метанола (50%) в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила. 1 — ВЭЦП при 60°, 2 — ВЭЦГ при 60°, 3 — ВЭЦП при 70°, 4 — ВЭЦП при 80°, 5 — ВЭЦГ при 80°.

(табл. 4). Повышение температуры полимеризации приводит к уменьшению молекулярного веса поливинилэтинилкарбинолов. Полимеризация в растворе (метанол) по сравнению с полимеризацией в массе

Таблица 3

Эффективные константы скорости полимеризации и суммарные энергии активации

Мономеры	K в (моль/л) ^{-1/2} ·сек ⁻¹ при t в °С			E в ккал/моль
	60	70	80	
1-винилэтинилциклогексанол-1 (в растворе)	2,041	6,007	15,96	23,8415
1-винилэтинилциклопентанол-1 (в массе)	1,533	4,281	11,33	23,2263

приводит к уменьшению молекулярного веса полимеров; при этом чем меньше концентрация мономера в растворе, тем ниже степень полимеризации образующегося полимера. Термическая полимеризация (в атмосфере кислорода) алициклических винилэтинилкарбинолов протекает весьма медленно, однако образующиеся при этом полимеры имеют наибольшую величину молекулярных весов.

Как и следовало ожидать, в очищенных образцах синтезированных полимеров общая ненасыщенность составляет ~50% и, по данным ИК-спектроскопии*, наряду с полосой поглощения двузамещенной

* ИК-спектры полимеров в области валентных колебаний двойной и тройной связей сняты А. В. Мушегяном на приборе ИКС-14.

Таблица 4

Влияние условий полимеризации на степень конверсии мономера и молекулярный вес образующихся полимеров

Полимеры	Условия полимеризации	Продолжительность реакции в часах	Конверсия мономера в %	$[\eta]$ полимера в диметилформамиде при 20°	Молекулярный вес полимера
поли-1-винилэтинилциклопентанол-1 . . .	в блоке, 0,5 мол. % ПБ* при 20° то же при 70°	46,00	50,0	0,55	163700
		4,5	61,88	—	—
поли-1-винилэтинилциклогексанол-1 . . .	термически, в блоке при 20° (в атмосфере кислорода) то же при 60° то же при 80°	27,5	3,25	2,60	1722000
		4,80	6,80	2,20	1338500
		9,00	17,37	—	—
	в блоке, 0,5 мол. % ПБ при 20° то же при 60° то же при 80°	27,5	67,23	1,17	468300
		0,83	35,09	0,54	159300
		0,40	55,71	—	—
в растворе метанола, концентрация мономера 50%, 2 мол. % ПБ при 60° то же при 80°	4,50	53,16	0,22**	40870	
	3,00	88,00	0,135**	19500	
поли-1-винилэтинил-(4-метил)-циклогексанол-1	то же, концентрация мономера 30%	—	—	0,185**	31410
	термически, в блоке при 80°	—	—	1,38**	659100
	в блоке, 0,5 мол. % ПБ при 80°	1,5	88,36	0,475**	131200
поли-2-винилэтинилборнеол	в блоке, 0,5 мол. % ПБ при 70° то же при 80°	5,00	52,04	0,11**	14290
		8,00	80,54	—	—

* Перекись бензоила.

** Определены в растворе этанола.

(несопряженной) тройной связи (вблизи 2220 см^{-1}) имеется частота однозамещенной двойной связи цикlopentanовых колец ($1645\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$) (табл. 1). Эти данные подтверждают протекание реакции по цепному—циклическому механизму полимеризации алифатических винилэтинилкарбинолов [1—6]. Согласно этому механизму, полимерам, например, 1-винилэтинилциклопентанола-1 и 1-винилэтинилциклогексанола-1, можно приписать следующее строение:

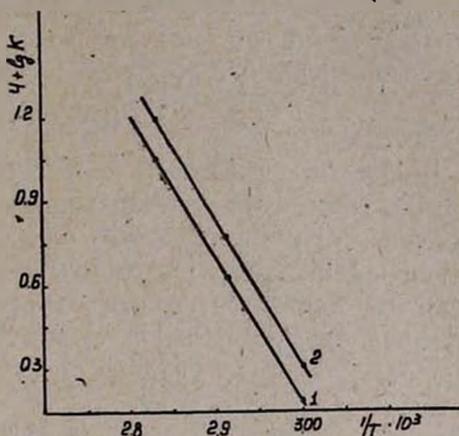
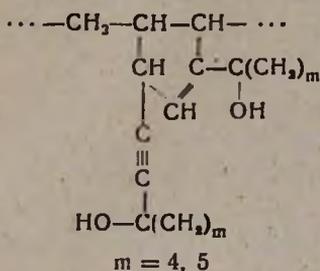


Рис. 3. Зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg K$) от обратной абсолютной температуры ($1/T$). 1—винилэтинилциклопентанол-1; 2—винилэтинилциклогексанол-1.

Экспериментальная часть

Синтез 1-винилэтинилциклопентанола-1 [7], 1-винилэтинилциклогексанола-1, 1-винилэтинил-(4-метил)-циклогексанола-1 [8], 2-винилэтинилборнеола [9] и ацетата 1-винилэтинилциклогексанола-1 [10] осуществляли по известным прописям. Синтезированные мономеры были использованы после двухкратной перегонки. Инициаторы полимеризации очищали перекристаллизацией продажных препаратов. Полимеризацию мономеров в массе или в растворе проводили обычным путем в стеклянных ампулах (в атмосфере разреженного азота [2—6]), а термическую полимеризацию—в присутствии кислорода воздуха. После термостатирования в течение определенного времени полимеры выделяли осаждением в воде из растворов в диметилформамиде или метаноле. Осевшие полимеры отфильтровывали и после повторного очищения сушили при 54° в вакууме ($10\text{--}20 \text{ мм}$) до постоянного веса. Глубину полимеризации устанавливали по весу полученного полимера. Эффективную константу скорости полимеризации K определяли из обычного уравнения цепной полимеризации в жидкой фазе*

$$V = K \cdot [M] [J]^{1/2},$$

где V —общая скорость полимеризации, $[M]$ —концентрация мономера, $[J]$ —концентрация инициатора.

* Ранее было показано [3—6], что радикальная полимеризация алифатических винилэтинилкарбинолов хорошо описывается этим уравнением.

Начало температуры размягчения полимеров определяли нагреванием порошкообразных образцов полимеров в запаянном капилляре; молекулярный вес (M) нефракционированных полимеров определяли из данных характеристической вязкости ($[\eta]$) по формуле [3, 6]:

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

Общую остаточную ненасыщенность очищенных образцов полимеров определяли бромированием в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой, являющейся одновременно растворителем. Закономерности присоединения брома к двойной и тройной связям полимеров алициклических винилэтинилкарбинолов и их эфиров те же, что и для алифатических аналогов [2—5].

В ы в о д ы

Изучена полимеризация 1-винилэтинилциклопентанола-1, 1-винилэтинилциклогексанола-1, 1-винилэтинил-(4-метил)-циклогексанола-1, 2-винилэтинилборнеола и ацетата 1-винилэтинилциклогексанола-1 в различных условиях радикальной полимеризации в массе и в растворе.

В ряду указанных мономеров увеличение размера алициклического кольца способствует повышению полимеризации. Определены эффективные константы скорости и энергии активации процесса полимеризации.

Исследованы некоторые свойства полученных полимеров и показано, что полимеризация указанных алициклических винилэтинилкарбинолов протекает по цепному—циклическому механизму, предложенному нами ранее для алифатических винилэтинилкарбинолов.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 4 IV 1964

Ս. Գ. Մաջուչ և Ա. Ա. Սահակյան

ՀԵՏԱԶՆՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԻԿԼԻԿ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXV. Ալիցիկլիկ վինիլէթիլէթիլկարբոնատների պոլիմերացման ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ալիցիկլիկ շարքի մի քանի վինիլէթիլէթիլկարբոնատների՝ 1-վինիլէթիլէթիլկարբոնատ-1-ի, 1-վինիլէթիլէթիլկարբոնատ-1-ի, 1-վինիլէթիլէթիլ-(4-մեթիլ)-ցիկլոհեքսանոլ-1-ի, 2-վինիլէթիլէթիլբորնեոլի, ինչպես նաև 1-վինիլէթիլէթիլկարբոնատ-1-ի ացետատի պոլիմերացումը զանգվածում (ըլոկում) և լուծույթում, ռադիկալային ինիցիատորների ներկալուծվածք

Որոշված և հաշված են մոնոմերների պոլիմերացման արագության էֆեկտիվ հաստատունները և ակտիվացման էներգիաները: Գտնված է, որ մոնոմերի ալիցիկլիկ օղակի մեծացումը բերում է պոլիմերացման ընդունակության մեծացման:

Ուսումնասիրված են ստացված պոլիմերների հատկությունները և ցուլց է տրված, որ նշված ալիցիկլիկ վինիլէթիլկարբոնիլների պոլիմերացումն ընթանում է ալիֆատիկ շարքի վինիլէթիլկարբոնիլների համար մեր առաջարկած շղթայական—ցիկլիկ մեխանիզմով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, А. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 405 (1962).
2. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 347 (1963).
3. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 571 (1963).
4. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 320 (1964).
5. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 329 (1964).
6. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Высокотемп. соед. 6, 945 (1964).
7. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 51.
8. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 683.
9. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, ЖОХ 20, 2173 (1950).
10. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 695.

С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян и А. А. Саакян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

XXXVI. Изучение радикальной полимеризации некоторых винилацетиленовых соединений

Нами показано, что полимеризация винилэтинилкарбинолов протекает не по ступенчатому, а по радикально-цепному механизму и приводит к образованию линейных растворимых полимеров [1—5].

В продолжение этих работ мы исследовали поведение некоторых винилацетиленовых соединений: изопропенилацетиленовых спиртов, винилацетиленовых гликолей, кислот, аминов, силанов, фенолов и их производных — в условиях радикальной полимеризации. Полимеризацию проводили в блоке и растворах в присутствии перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 60—80°.

В таблицах 1 и 2 приведены некоторые характеристики полимеров, полученных из изученных винилацетиленовых соединений. Для оценки способности указанных соединений к полимеризации изучены кинетические кривые (рис. 1 и 2), из данных которых определены эффективные константы скорости полимеризации (табл. 1). С целью сравнения на рисунке 1а приведена также кинетическая кривая полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола, полученная ранее [3, 4]. Величины констант (K) вычислены из уравнения обычной закономерности цепной полимеризации — скорость радикальной полимеризации пропорциональна концентрации мономера в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора; такая кинетическая зависимость, как установлено нами ранее, удовлетворительно соблюдается и для винилэтинилкарбинолов [3—5].

Установлено, что при полимеризации всех исследованных соединений, за исключением этилового эфира винилпропиоловой кислоты, в принятых нами условиях образуются линейные растворимые полимеры. Сравнение кинетических кривых диметил-, метилэтилизопропенилкарбинолов и их ацетатов (в блоке и в растворе) с кривыми соответствующих винилэтинилкарбинолов (рис. 1а) показало, что метильная группа в изопропенильной группировке карбинолов резко снижает скорость полимеризации; так, например, если константа скорости полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола при 80° в присутствии 0,5 мол. % ПБ равна $5,95 \cdot 10^{-4}$, то для диметилизопропенилэтинилкарбинола она в тех же условиях составляет $0,883 \cdot 10^{-4}$ (моль/л)^{-1/2}·сек⁻¹. Кроме того, полимеры изопропенилацетиленовых спиртов по сравнению с полимерами винилацетиленового ряда имеют более низкие мо-

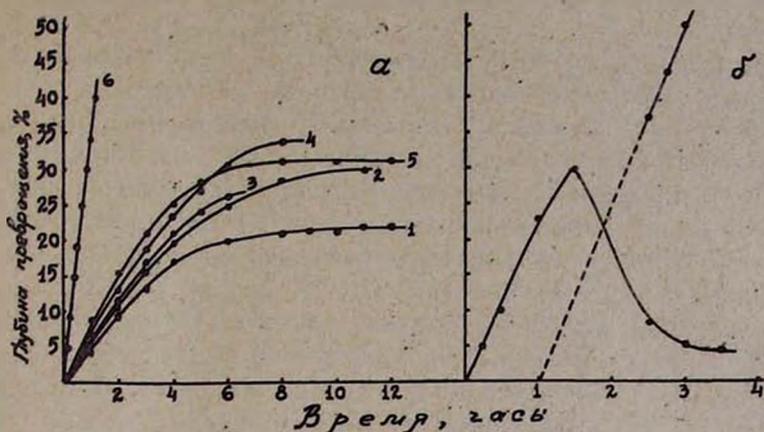


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации при 80°. а. 1 — диметилизопропенилэтинилкарбинол, 0,5 мол. % ПБ, 2 — то же в 50%-ном этилацетатном растворе, 2 мол. % ПБ, 3 — метилэтилизопропенилэтинилкарбинол, 0,5 мол. % ДАК, 4 — ацетат диметилизопропенилэтинилкарбинола, 0,5 мол. % ДАК, 5 — диметилизопропенилэтинилкарбинол, 0,5 мол. % ДАК, 6 — диметилвинилэтинилкарбинол, 0,5 мол. % ПБ. б. Определение момента желатинизации этилового эфира винилпропиоловой кислоты, 0,5 мол. % ПБ. 1 — растворимый, 2 — нерастворимый полимер.

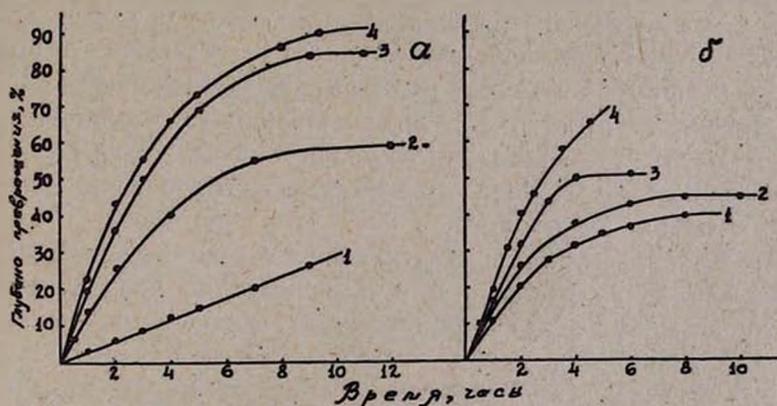


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации. а. 1 — формаль 1-метил-1-винилэтинилпропандиола-1,3, 0,5 мол. % ПБ, 60°; 2 — формаль 1-винилэтинил-2-метилолциклогексанола-1 в 50%-ном бензольном растворе, 2 мол. % ПБ, 80°; 3 — формаль 1,2-диметил-1-винилэтинилпропандиола-1,3, 2 мол. % ПБ, 80°; 4 — формаль 1-метил-1-винилэтинилпропандиола-1,3, 2 мол. % ПБ, 80°. б. 1 — 1-диэтиламинопентен-4-ин-2, 1 мол. % ДАК, 80°; 2 — 1-диметилвинилэтинилгликоль, 0,5 мол. % ДАК, 80°; 3 — триметилвинилэтинилгликоль, 0,5 мол. % ДАК, 80°; 4 — триметилвинилэтинилгликоль, 0,5 мол. % ПБ, 60°.

лекулярные веса (характеристическая вязкость $[\eta]$) и температуру размягчения.

Реакционная способность мономеров и свойства образующихся полимеров существенно зависят от природы заместителей, связанных непосредственно с винилацетиленовыми группировками. При введении второй гидроксильной группы в молекулы винилэтинилкарбинолов, т. е. при образовании α -гликолевой группировки полимеризация сильно ускоряется; так, триметилвинилэтинилгликоль полимеризуется в четыре раза быстрее, чем диметилвинилэтинилкарбинол, причем образуется полимер с более высоким молекулярным весом. Ацетальные производные винилэтинил- β -гликолей—циклические формали 1-метил-1-винилэтинилпропандиола-1,3, 1,2-диметил-1-винилэтинилпропандиола-1,3 и 1-винилэтинил-2-метилолциклогексанола-1 также легко полимеризуются с образованием линейных полимеров, однако их реакционная способность сравнительно ниже и постепенно понижается по мере увеличения заместителя. Следует отметить, что реакция радикальной полимеризации винилацетиленовых аминов—1-диметил- и 1-диэтиламинопентен-4-инов-2 протекает слабо, следовательно, замена гидроксильной группы винилэтинилкарбинолов на аминогруппу приводит к понижению скорости полимеризации. Радикальная полимеризация триметилвинилэтинилсилана приводит к образованию растворимого плавкого полимера, температура размягчения которого лежит в пределах 95—100°. При полимеризации этилового эфира винилпропиоловой кислоты после достижения определенной конверсии наблюдается желатинизация с образованием нерастворимого трехмерного полимера. Момент желатинизации определяли графическим способом [7] из зависимости выхода растворимого и нерастворимого полимеров от продолжительности полимеризации. Из рисунка 16 видно, что момент желатинизации для указанного мономера наступает после образования ~25% растворимого полимера.

Следует отметить, что диметилвинилэтинил-4-оксифенилметан и его метиловый эфир (табл. 2) в зависимости от природы радикального иницирования ведут себя различно; замещенный фенол в присутствии азоинициатора (ДАК) полимеризуется со степенью превращения до 97,5%, в то время как в присутствии перекисного инициатора (ПБ) полимеризация совершенно не протекает, т. е. мономер ведет себя как эффективный ингибитор. Метиловый эфир этого мономера хорошо полимеризуется с помощью обоих типов инициаторов.

Продукты полимеризации винилацетиленовых соединений, за исключением полимеров винилацетиленовых аминов (густая масса), представляют собой порошкообразные вещества, растворимые в обычных органических растворителях. Согласно ранее предложенному механизму полимеризации винилэтинилкарбинолов, полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономера и содержит по одной двойной (в пятичленном кольце) и тройной связи [2—5]. Определение

Полимеризация винилацетиленовых соединений в блоке

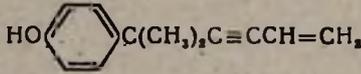
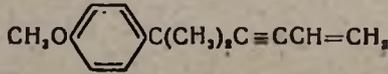
Мономеры	Т. полимеризации в °С	Инициатор в мол. % (от мономера)		K · 10 ⁴ (моль/л) ⁻¹ · сек ⁻¹	Т. размягчения полимера в °С	[η]	Степень ненасыщенности полимера		Валентные колебания (ν) в см ⁻¹	
		ПВ	ДАК				кол-во прис. брома в 2-ат.	общая ненасыщ. в %	(C=C) _v	(C≡C) _v
CH ₂ =C(CH ₃)C≡CC(OH)(CH ₃) ₂	80	0,5	—	0,883	115—125	0,125	2	50,07	1645	2200
CH ₂ =C(CH ₃)C≡CC(OH)(CH ₃)(C ₂ H ₅)	80	—	0,5	0,884	85—100	0,130	—	—	1645	2217
CH ₂ =C(CH ₃)C≡CC(OCOCH ₃)(CH ₃) ₂	80	—	0,5	1,277	65—75	0,085	3	49,00	1652	2225
CH ₂ =CHC≡CC(OH)(CH ₃)C(OH)(CH ₃) ₂	60	0,5	—	3,924	185—195	0,98	2	50,03	1646	2219
CH ₂ =CHC≡CC(CH ₃)CH ₂ CH ₂	60	0,5	—	0,425	135—190	0,49	2	49,95	—	2230
$\begin{array}{c} \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} \\ \qquad \\ \text{CH}_2 = \text{CHC} \equiv \text{CC}(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} \end{array}$	80	2,0	—	2,383*	120—133	0,25	—	—	1655	2221
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CHC} \equiv \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Cyclohexane} \diagdown \\ \diagdown \text{Furan} \diagup \end{array} \end{array}$	80	2,0	—	2,195*	130—160	0,20	—	—	1647	2220
CH ₂ =CHC≡CCOOC ₂ H ₅	80	0,5	—	3,067	110—125	0,15	2	49,55	1648	2221
CH ₂ =CHC≡CCCH ₂ N(CH ₃) ₂	80	—	1,0	1,855	густая масса	0,18	—	—	1658	2217
CH ₂ =CHC≡CCCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	80	—	1,0	1,527	то же	0,09	—	—	—	—
CH ₂ =CHC≡C—Si(CH ₃) ₃	80	—	0,5	3,100	95—100	0,24	2	49,62	1608**	2153

* В 50%-ном бензольном растворе.

** Как известно [6], атом кремния, непосредственно примыкающий к двойной связи, значительно понижает частоту этой связи (1595 см⁻¹).

Таблица 2

Полимеризация диметилвинилэтил-4-оксифенилметана и его метилового эфира при 80°

Мономеры	Условия полимеризации	Продолж. полимеризации в часах	Глубина превращения в %	Т. размягчения полимера в °С	[η]	Общая ненасыщенность полимера в % (на ед. мономера)	Валентные колебания (ν) в см ⁻¹	
							(C=C) _v	(C≡C) _v
	в блоке, 1 мол. % ПБ	4	42,7	90—140	0,195	47,60*	1646	2213
	то же, 0,5 мол. % ДАК							
	в 50%-ном метанольном растворе; 2 мол. % ДАК	8	97,5	75—110	0,120	50,73**	1650	2220
	в блоке, 0,5 мол. % ПБ	4	63,0	70—105	0,330			
	то же, 0,5 мол. % ДАК	4	64,8	—	0,320			
	в 50%-ном бензольном растворе; 2 мол. % ДАК	8	78,40	65—95	0,100			
	то же, 2 мол. % ПБ	8	71,06	—	0,110			

* Наряду с присоединением 3 г-ат. брома полимер замещает еще 2 г-ат. брома в фенильном остатке.

** Полимер присоединяет 3 г-ат. брома.

остаточной ненасыщенности и изучение ИК-спектров* полученных полимеров (табл. 1 и 2) позволяет считать, что полимеризация изученных винилацетиленовых соединений может протекать по такому циклическому механизму. Как и следовало ожидать, при анализе полимеров бромид-броматным способом содержание непредельности составило около 50%, на единицу мономера; при расчете степени ненасыщенности были учтены особенности присоединения брома к полимерам в зависимости от строения исходного винилацетиленового соединения [3,5].

В ИК-спектрах очищенных образцов полимеров обнаружены ожидаемые полосы поглощения трехзамещенной двойной связи циклопентанового кольца (1645—1655 см⁻¹) и двузамещенной ацетиленовой связи (2220—2230 см⁻¹), что также подтверждает циклический механизм полимеризации.

Экспериментальная часть

Исходные винилацетиленовые соединения получили описанными способами [8—15] и очистили двукратной перегонкой в вакууме. Применяемые инициаторы (ПБ, ДАК) и растворители (метанол, бензол) очистили по общепринятым методикам.

Таблица 3

Выделение полимеров винилацетиленовых соединений**

Мономеры	Растворитель полимера	Осадитель полимера
диметилизопропенилэтинилкарбинол [8]	этилацетат	петролейный эфир
метилэтилизопропенилэтинилкарбинол [8]	то же	то же
триметилвинилэтинилгликоль [9]	метанол	вода
этиловый эфир винилпропиоловой кислоты [10]	бензол	петролейный эфир
метиловый эфир диметилвинилэтинил-4-оксифенилметана [11]	то же	то же
формаль 1-метил-1-винилэтинилпропандиола-1,3 [12]	то же	то же
формаль 1,2-диметил-1-винилэтинилпропандиола-1,3 [12]	то же	то же
формаль 1,2-винилэтинил-2-метилолциклогексанола-1 [12]	то же	то же
диметилвинилэтинил-4-оксифенилметан [11]	ацетон	вода
триметилвинилэтинилсила [13]	бензол	метанол
ацетат диметилизопропенилэтинилкарбинола [14]	то же	перегонка с водяным паром
1-диметиламинопентен-4-ин-2 [15]	то же	то же
1-диэтиламинопентен-4-ин-2 [15]	то же	то же

* Валентные колебания двойной и тройной связи полимеров сняты А. В. Мусегианом на приборе ИКС—14.

** Определение степени остаточной ненасыщенности, характеристической вязкости [7] и температуры размягчения полимеров проводили как описано ранее [3—5].

Полимеризацию в блоке и в растворах проводили в ампулах как описано раньше [3—5]. Образовавшиеся полимеры выделяли пересаживанием, а также перегонкой с водяным паром и сушили в вакууме при 55° до постоянного веса. Соответствующий растворитель и осадитель для каждого полимера приведен в таблице 3.

В ы в о д ы

Исследована радикальная полимеризация диметилизопренилэтинилкарбинола, его ацетата, метилэтилизопренилэтинилкарбинола, триметилвинилэтинилгликоля, этилового эфира винилпропиоловой кислоты, 1-диметил- и 1-диэтиламинопентен-4-ина-2, триметилвинилэтинилсилана, диметилвинилэтинил-4-оксифенилметана, его метилового эфира, циклических формалей 1-метил-1-винилэтинилпропандиола-1,3, 1,2-диметил-1-винилэтинилпропандиола-1,3 и 1-винилэтинил-2-метилолциклогексанола-1 в блоке и растворах при 60—80°.

Все изученные винилацетиленовые соединения, за исключением этилового эфира винилпропиоловой кислоты, в принятых условиях образуют линейные растворимые полимеры. Момент желатинизации для указанного эфира наступает после образования 25% растворимого полимера.

Определение остаточной ненасыщенности и изучение ИК-спектров полученных полимеров позволяет считать, что полимеризация изученных винилацетиленовых соединений протекает по циклическому механизму, предложенному для винилэтинилкарбинолов.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 2 VI 1964

Ս. Գ. Մաժոյան, Ն. Մ. Մորյան և Հ. Ա. Սահակյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXVI. Մի քանի վիցիլացետիլենային միացությունների ադիկալային պոլիմերացման ուսումնասիրություն

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ աշխատանքներում ցույց ենք տվել, որ վինիլէթինիլարբինոլների պոլիմերացումը, հակառակ դրականության մեջ եղած կարծիքի, ընթանում է ադիկալային—շղթայական մեխանիզմով (աստիճանականի փոխարեն), առաջացնելով գծային—լուծելի բարձրմոլեկուլար պոլիմերներ:

Ներկա աշխատության մեջ ուսումնասիրվել են դիմեթիլիզոպրոպենիլէթինիլարբինոլի, նրա ացետատի, մեթիլէթիլիզոպրոպենիլէթինիլարբինոլի, տրիմեթիլվինիլէթինիլգլիկոլի, վինիլպրոպիոլատթվի էթիլէսթերի, 1-դիմեթիլամինապենտեն-4-ին-2-ի, 1-դիէթիլամինապենտեն-4-ին-2-ի, տրիմեթիլվինիլէթինիլսիլանի, դիմեթիլվինիլէթինիլ-4-օքսիֆենիլմեթանի, նրա

մեթիլ կթերի, ցիկլիկ ֆորմալնեբ՝ 1-մեթիլ-1-վինիլէթինիլպրոպանդիոլ-1,3-ի, 1,2-դիմեթիլ-1-վինիլէթինիլպրոպանդիոլ-1,3-ի 1-վինիլէթինիլ-2-մեթիլուցիկլոհեքսանոլ-1-ի պոլիմերացումը բլոկում և լուծույթներում 60—80°C-ում:

Բոլոր նշված վինիլացետիլենային միացութիւնները, բացառութեամբ վինիլպրոպիոլաթթվի էթիլէսթերի, առաջացնում են գծային լուծվող պոլիմերներ: Այդ էսթերի համար ժելեացումը սկսվում է 25% լուծելի պոլիմեր առաջանալուց հետո:

Մնացորդային չհագեցվածութեան որոշումը և ինֆրակարմիր սպեկտրների ուսումնասիրութիւնը թույլ են տալիս եզրակացնելու, որ ուսումնասիրված վինիլացետիլենային միացութիւնների պոլիմերացումն ընթանում է վինիլէթինիլարբինոնների համար մեր առաջարկած ցիկլիկ մեխանիզմով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свидет. 155605, 155606, 1961.
2. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 405 (1962).
3. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 347, 571 (1963).
4. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Высокомол. соед. 6, 945 (1964).
5. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 676 (1964); 18, 60 (1965).
6. Ю. П. Егоров, П. А. Батулин, ДАН СССР 88, 647 (1953).
7. С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян, А. А. Чолакян, Высокомол. соед. 5, 1035 (1963).
8. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 683.
9. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 129.
10. И. Н. Назаров, М. В. Куварзина, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 679.
11. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 431.
12. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, ЖОХ 33, 3795 (1963).
13. А. Д. Петров, С. И. Садык-заде, ДАН СССР 85, 1297 (1952).
14. И. Н. Назаров, А. Н. Елизарова, Изв. АН СССР, ОХН 1940, 190.
15. D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc. 57, 1978 (1935).

А. А. Ароян, А. С. Азарян и М. А. Ирадян

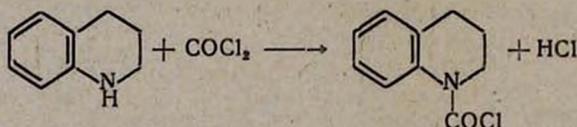
Исследования в области производных хинолина

IV. Некоторые реакции 1,2,3,4-тетрагидрохинолина

Нами описаны гидрирование хинолина на стандартном промышленном катализаторе—никеле на окиси хрома и синтез ряда симметричных и несимметричных диаминов, содержащих остаток 1,2,3,4-тетрагидрохинолина [1].

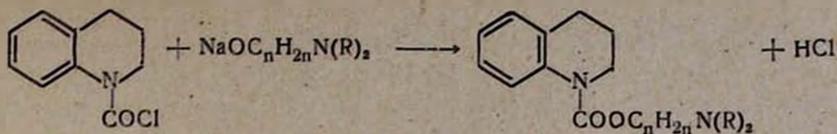
С целью изыскания новых путей синтеза производных тетрагидрохинолина, представляющих интерес для испытания их биологических свойств, мы изучили некоторые другие реакции 1,2,3,4-тетрагидрохинолина.

Одной из таких реакций является взаимодействие 1,2,3,4-тетрагидрохинолина с фосгеном. При этом ожидалось образование хлорангидрида 1,2,3,4-тетрагидрохиолин-1-карбоновой кислоты, который является ценным исходным продуктом для получения различных аминоуретанов и производных дизамещенной мочевины. Реакция проводилась с 50%-ным толуольным раствором фосгена:



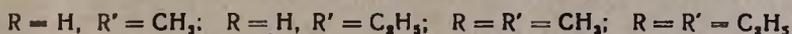
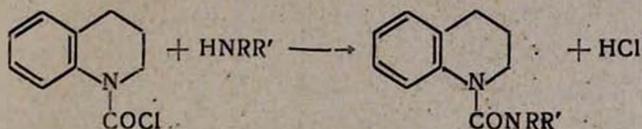
При этом выделяется значительное количество тепла, поэтому тетрагидрохиолин необходимо прибавлять постепенно и при охлаждении реакционной смеси льдом и солью. Для завершения реакции смесь нагревают около одного часа. Выход продукта реакции при этом составляет 85—90%. Хлорангидрид 1,2,3,4-тетрагидрохиолин-1-карбоновой кислоты представляет собой густую жидкость, хорошо растворяющуюся в бензоле и других инертных органических растворителях.

В литературе указывается, что некоторые производные карбаминных кислот (уретаны) задерживают рост опухолей [2]. Поэтому, исходя из полученного хлорангидрида, мы синтезировали ряд диалкиламиноалкиловых эфиров 1,2,3,4-тетрагидрохиолин-1-карбоновой кислоты. С этой целью хлорангидрид 1,2,3,4-тетрагидрохиолин-1-карбоновой кислоты введен в реакцию с натриевыми алкоголятами диалкиламиноалканолов:



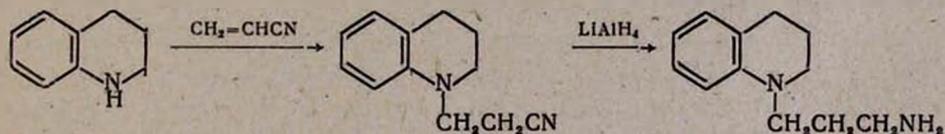
Большинство аминоэфиров 1,2,3,4-тетрагидрохинолин-1-карбоновой кислоты представляет собой густые, слегка желтоватые жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Для фармакологических испытаний получены хлоргидраты, йодметилаты и йодэтилты этих аминоуретанов. Некоторые физико-химические константы, выходы и данные элементарного анализа синтезированных соединений приведены в таблице.

Взаимодействием хлорангида 1,2,3,4-тетрагидрохинолин-1-карбоновой кислоты с некоторыми первичными и вторичными аминами синтезирован ряд соответствующих амидов:



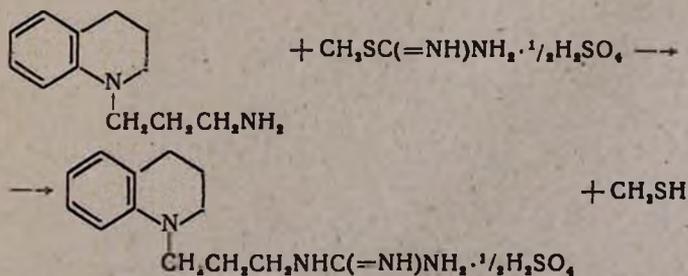
Амиды получают с хорошими выходами и представляют собой густые жидкости, некоторые из которых при стоянии кристаллизуются.

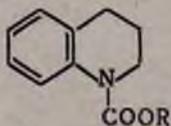
Взаимодействием 1,2,3,4-тетрагидрохинолина с акрилонитрилом в среде уксусной кислоты синтезирован 1-(2-цианэтил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолин, восстановление которого алюмогидридом лития приводит к 1-(2,3,4-тетрагидрохинолил-1)-пропиламину:



Эти соединения использованы для синтеза соответствующих производных гуанидина и амидоксима, представляющих интерес для испытания их симпатолитической активности [3].

Первое из них получено действием 1-(3-аминопропил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолина на сернокислую S-метилизотиомочевину:

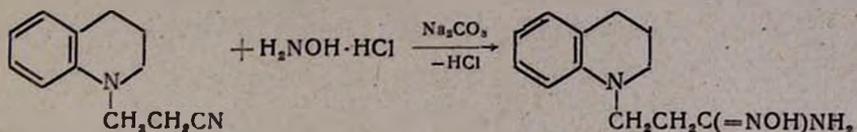




R	Молекулярные формулы	Выходы в %	Т. кип. в °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ в %						Т. пл. солей в °C	
						найдено	вычислено	С		Н		N		хлор-гидратов	подметилатов
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂	72,6	179—181/5	1,0970	1,5310	70,05	69,74	68,10	67,71	7,95	8,12	11,59	11,28	159—161	139—140
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ O ₂	60,5	183—185,5	1,0637	1,5280	79,98	78,57	69,64	69,49	8,41	8,75	10,45	10,15	115—116	—
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ O ₂	61,5	178—180/4	1,0580	1,5260	80,15	78,97	70,00	69,49	8,89	8,75	10,35	10,15	98—100	—
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₂	53,8	182—183/4	1,0450	1,5170	88,10	88,21	71,35	71,02	9,54	9,27	8,91	9,20	123—124	120—121
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)	C ₁₅ H ₂₆ N ₂ O ₂	53,0	168—170/3	1,0500	1,5200	84,04	83,59	70,29	70,31	9,32	9,02	10,00	9,64	—	84—85
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)	C ₁₅ H ₂₈ N ₂ O ₂	55,1	186—188/3	1,0490	1,5240	92,81	92,83	71,36	71,66	9,47	9,50	9,07	8,80	—	—
(CH ₃) ₂ NCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂	C ₁₅ H ₂₆ N ₂ O ₂	74,9	196—198/6	1,0290	1,5150	85,09	83,59	70,42	70,31	8,92	9,02	10,02	9,64	—	171—172
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂	C ₁₆ H ₃₀ N ₂ O ₂	50,2	176—178/3	1,0200	1,5135	93,91	92,83	71,84	71,66	9,98	9,50	9,14	8,80	119—120	—
	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₂	69,1	209—211/4	1,1127	1,5478	82,84	79,13	66,06	66,18	7,40	7,64	10,00	9,65	—	—
	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ O ₂	70,0	196—198/3					71,08	70,80	8,50	8,38	10,09	9,71	—	—
	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₂	50,2	265—267/3					75,48	74,79	7,54	7,19	8,53	8,30	—	—

т. пл. 94—95°

а амидоксим 3-(1,2,3,4-тетрагидрохинолил-1)-пропионовой кислоты — взаимодействием 1-(2-цианэтил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолина с солянокислым гидроксиламином в водноспиртовой среде в присутствии карбоната натрия:



Экспериментальная часть

Хлорангидрид 1,2,3,4-тетрагидрохинолин-1-карбоновой кислоты. В двугорлую колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 39,6 г (0,4 моля) фосгена, растворенного в 50 мл абсолютного толуола; при охлаждении колбы льдом и солью из капельной воронки добавляют 13,3 г (0,1 моля) 1,2,3,4-тетрагидрохинолина, растворенного в 100 мл абсолютного толуола. Смесь нагревают на водяной бане в течение 45—60 минут и после удаления толуола в вакууме водоструйного насоса остаток перегоняют в вакууме. Выход 17,1 г (87,5%). т. кип. 154—156°/3 мм; n_D^{20} 1,5790.

Найдено %: Cl 18,13
 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClNO}$. Вычислено %: Cl 17,85.

Диалкиламиноалкиловые эфиры. В смеси 0,05 моля диалкиламиноалканола и 50 мл абсолютного толуола растворяют 0,05 г-ат. натрия. При нагревании и перемешивании к полученному алкоголяту медленно приливают 0,05 моля хлорангидрида 1,2,3,4-тетрагидрохинолин-1-карбоновой кислоты в 25 мл абсолютного толуола. Смесь нагревают в течение 1—2 часов, фильтруют и промывают абсолютным толуолом. Из фильтрата отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса и остаток перегоняют в вакууме.

Формулы, выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы синтезированных соединений приведены в таблице.

Алкил- и диалкиламиды. К смеси 0,2 моля амина и 50 мл абсолютного бензола при охлаждении льдом приливают 0,1 моля хлорангидрида 1,2,3,4-тетрагидрохинолин-1-карбоновой кислоты. Содержимое колбы нагревают на водяной бане в течение 5—6 часов, отфильтровывают хлоридат амина и промывают абсолютным бензолом. Из фильтрата отгоняют бензол и остаток перегоняют в вакууме.

Метиламид перегоняется при 153—154°/2 мм. Выход 94,7%; d_4^{20} 1,0045; n_D^{20} 1,5140. M_{RD} найдено 57,02; вычислено 54,33.

Найдено %: C 69,03; H 7,57; N 14,24
 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: C 69,40; H 7,37; N 14,73.

Этиламин перегоняется при 165—167°/3 мм. Выход 74,5%, т. пл. 54—55°.

Найдено %: С 70,18; Н 7,83; N 14,08
 $C_{12}H_{16}N_2O$. Вычислено %: С 70,55; Н 7,88; N 13,71.

Диметиламин перегоняется при 144—145°/3 мм. Выход 97,5%, т. пл. 49—50°.

Найдено %: С 70,25; Н 8,26; N 14,04
 $C_{12}H_{16}N_2O$. Вычислено %: С 70,55; Н 7,88; N 13,71.

Диэтиламин перегоняется при 164—165°/3 мм. Выход 82,7%; d_4^{20} 1,0710; n_D^{20} 1,5500. MR_D найдено 69,09; вычислено 67,48.

Найдено %: С 71,95; Н 8,61; N 12,38
 $C_{14}H_{20}N_2O$. Вычислено %: С 72,31; Н 8,67; N 12,07.

1-(2-Цианэтил)-1,2,3,4-тетрагидрохиолин синтезирован в основном согласно прописи Манна и Шмита [4]. К раствору 26,6 г (0,2 моля) 1,2,3,4-тетрагидрохиолина в 50 мл уксусной кислоты при перемешивании приливают 21,2 г (0,4 моля) свежеперегнанного акрилонитрила. Смесь нагревают на металлической бане при 125—130° в течение 5—6 часов. Затем отгоняют уксусную кислоту и остаток перегоняют в вакууме. Выход 30,8 г (82,7%), т. кип. 190—192°/10 мм; d_4^{20} 1,0869; n_D^{20} 1,5778. MR_D найдено 56,85; вычислено 57,02.

Найдено %: С 76,92; Н 7,18; N 15,09
 $C_{12}H_{14}N_2$. Вычислено %: С 77,38; Н 7,57; N 15,04.

По литературным данным [5], т. кип. 192°/10 мм; n_D^{20} 1,5780.

1-(3-Аминопропил)-1,2,3,4-тетрагидрохиолин. К раствору 1,9 г (0,05 моля) алюмогидрида лития в 200 мл эфира при перемешивании прибавляют 4,75 г (0,025 моля) 1-(2-цианэтил)-1,2,3,4-тетрагидрохиолина в 30 мл эфира. Смесь нагревают в течение 18—20 часов, затем при охлаждении колбы водой приливают 20 мл воды, фильтруют и фильтр тщательно промывают эфиром. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 4,52 г (93,1%), т. кип. 156—158°/6 мм; d_4^{20} 1,0592; n_D^{20} 1,5827. MR_D найдено 60,02; вычислено 59,18.

Найдено %: С 75,37; Н 9,41; N 14,43
 $C_{12}H_{18}N_2$. Вычислено %: С 75,74; Н 9,53; N 14,72.

По литературным данным [5], т. кип. 132—135°/3 мм; n_D^{20} 1,5828.

Хлоргидрат амидоксима 3-(1,2,3,4-тетрагидрохиолил-1)-пропионовой кислоты. К раствору 1,39 г (0,02 моля) хлоргидрата гидроксилamina в 30 мл воды прибавляют 1,1 г безводного карбоната натрия и 2,2 г (0,013 моля) 1-(2-цианэтил)-1,2,3,4-тетрагидрохиолина в 30 мл спирта. Смесь нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов и оставляют на ночь. После отгонки спирта остаток экстрагируют

эфиром, экстракт высушивают над прокаленным сернокислым натрием и приливают эфирный раствор хлористоводородной кислоты до кислотной реакции. Полученные кристаллы отсасывают и сушат в вакуум-эксикаторе. Выход 2,1 г (69,5%); т. пл. 93—95°.

Найдено %: N 14,00; Cl 24,06

$C_{13}H_{19}Cl_2N_2O$. Вычислено %: N 14,37; Cl 24,28.

3-(1,2,3,4-Тетрагидрохинолил-1)-пропилгуанидин. Смесь 4,75 г (0,025 моля) 1-(3-аминопропил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолина, 3,5 г (0,025 моля) сульфата метилизотиомочевинны и 30 мл 50%-ного этанола нагревают на водяной бане в течение 1,5 часа. После охлаждения полученные кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из 50%-ного этанола. Выход 5,2 г (87,2%); т. пл. 235—238°.

Найдено %: C 55,80; H 7,16; N 19,62

$C_{13}H_{20}N_4 \cdot \frac{1}{2}H_2SO_4$. Вычислено %: C 55,43; H 7,17; N 19,92.

В ы в о д ы

Взаимодействием 1,2,3,4-тетрагидрохинолина с фосгеном в среде абсолютного толуола получен хлорангидрид 1,2,3,4-тетрагидрохинолин-1-карбоновой кислоты, который применен в синтезе 11 аминокетанов и 4 амидов этой кислоты.

Цианэтилированием 1,2,3,4-тетрагидрохинолина получен соответствующий пропионитрил, который восстановлением алюмогидридом лития переведен в 1-(3-аминопропил)-1,2,3,4-тетрагидрохиолин. Нитрил и амин использованы в синтезе амидоксима и производного гуанидина.

Институт тонкой органической химии

АН АрмССР

Поступило 9 IV 1964

Հ. Ս. Հարություն, Հ. Ս. Սարգսյան և Մ. Ս. Իրազյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԽԻՆՈՒԼԻՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

IV. 1,2,3,4-Տետրամիդրոխինոլինի մի քանի ռեակցիաները

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ հաղորդումներում մենք նկարագրել էինք խինոլինի հիդրոլիզ, ինչպես նաև 1,2,3,4-տետրահիդրոխինոլինային ռադիկալ պարունակող սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ դիամինների ստացումը:

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրել ենք 1,2,3,4-տետրահիդրոխինոլինի որոշ ռեակցիաները, որոնք հնարավորություն են տալիս սինթեզել բիոլոգիական ստուգման համար հետաքրքրություն ներկայացնող նրա մի շարք այլ ածանցյալներ:

1,2,3,4-Տետրահիդրոխինոլինը ֆոսգենի հետ տոլուոլի միջավայրում ռեակցիայի մեջ մտցնելով 85—90°/0 ելքերով ստացել ենք 1,2,3,4-տետրա-

հիդրոխինոլին-1-կարբոնաթթվի քլորանհիդրիդ, որն օգտագործել ենք 11 դիակիլամինապլանուլին էսթերներ սինթեզելու համար (տես աղյուսակ): Այդ միացութուններն իրենցից ներկայացնում են ամինաուրեթաններ և որպես ալդայիսիք հետաքրքրություն են ներկայացնում ուռուցքների աճի վրա նրանց ունեցած ազդեցությունն ուսումնասիրելու տեսակետից:

Այդ քլորանհիդրիդի և առաջնային ու երկրորդային ամինների փոխազդեցությամբ ստացել ենք 4 ամիդներ:

1,2,3,4-Տետրահիդրոխինոլինը քացախաթթվի միջավայրում ցիանէթիլացրել ենք մինչև համապատասխան պրոպիոնիտրիլ, որը լիթիումի ալյումահիդրիդի միջոցով վերականգնելով ստացել ենք 1-(3-ամինապրոպիլ)-1,2,3,4-տետրահիդրոխինոլին:

Ելնելով այդ նիտրիլից և դիամինից, հիմնական տեքստում բերված սխեմայի համաձայն ստացել ենք 3-(1,2,3,4-տետրահիդրոխինոլին-1)-պրոպիոնաթթվի ամիդօքսիմ և 3-(1,2,3,4-տետրահիդրոխինոլիլ-1)-պրոպիլիզուանիդին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, А. С. Азарян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 287 (1960); 15, 473 (1962).
2. А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиан, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 351 (1958); А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, там же 11, 356 (1958); А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. Л. Папаян, там же 11, 429 (1958).
3. В. М. Авакян, Изв. АН АрмССР (биол. науки) 16, 2, 31 (1963); 6, 11 (1963).
4. F. G. Mann, В. В. Smit, J. Chem. Soc. 1951, 1898.
5. F. C. Whitmore, H. S. Mosher, R. R. Adams, R. B. Taylor, E. C. Chaplin, Ch. Weisel, W. Janko, J. Am. Chem. Soc. 66, 725 (1944).

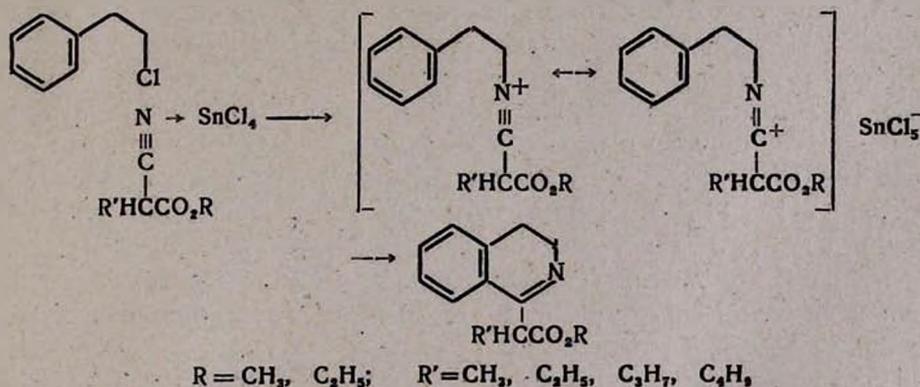
С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян и А. О. Ншанян

Применение солей нитрилия в синтезе гетероциклических аминокислот

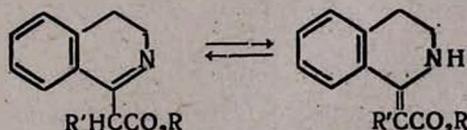
III. Синтез производных 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-алкил)-уксусных кислот

Нами показано, что циклизацией нитрилиевых солей можно получить эфиры 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной [1], -валериановой и -энантовой кислот [2]. Поскольку производные 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты проявили выраженную биологическую активность, было интересно расширить круг соединений этого типа.

Для получения эфиров 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-алкил)-уксусных кислот мы применили реакцию циклизации нитрилиевых солей, образованных комплексами α -алкилциануксусных эфиров и хлорного олова с β -хлорэтилбензолом. Взаимодействие α -алкилциануксусных эфиров с хлорным оловом приводит к образованию кристаллических комплексов $RO_2CCHR'CN \rightarrow SnCl_4$, при нагревании которых с β -хлорэтилбензолом образуются ожидаемые эфиры 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-алкил)-уксусных кислот с выходами 21—29%:

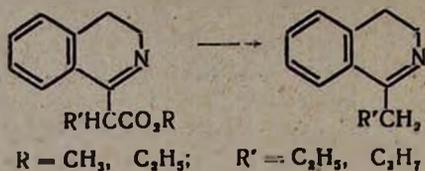


Спектральное изучение синтезированных эфиров показало, что они в виде оснований находятся в таутомерной форме с экзоциклической двойной связью:



В ИК-спектрах оснований найдены характеристические частоты, указывающие на наличие группы NH (3240—3326 cm^{-1}) и двойной связи (в енаминах) (1628—1635 cm^{-1}).

При омылении эфиров происходит декарбоксилирование и вместо ожидаемых кислот получаются 3,4-дигидро-1-алкилизохинолины:



Необходимо отметить, что аналогичное явление наблюдалось при попытке получения 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты из ее эфиров [1]. Взаимодействием эфиров 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-алкил)-уксусных кислот с избытком гидразин-гидрата получены соответствующие гидразиды, синтезированные в качестве регуляторов роста растений.

С целью проверки биологических свойств эфиров 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-алкил)-уксусных кислот были получены их хлоргидраты, оказавшиеся маслообразными продуктами либо гигроскопичными белыми кристаллами.

Пикраты синтезированных эфиров также оказались в большинстве случаев маслообразными продуктами.

Экспериментальная часть

Алкилциануксусные эфиры получены из натриевых производных циануксусных эфиров и галоидных алкилов по обычной методике.

Эфиры 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-алкил)-уксусных кислот. Смесь 0,02 моля алкилциануксусного эфира и 23 г (0,02 моля) β-хлорэтилбензола помещали в колбу с воздушным холодильником и медленно приливали 22,6 мл (0,02 моля) хлорного олова. Смесь нагревали при 110—115° 3—4 часа и после охлаждения обрабатывали 400 мл 40%-ного едкого кали. Выделившийся маслянистый слой экстрагировали эфиром. Из эфирных экстрактов выделяли 10%-ной соляной кислотой синтезированный эфир в виде хлоргидрата, а затем выделяли основание едким кали.

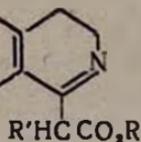
Физико-химические свойства полученных оснований, а также данные анализов сведены в таблице 1.

Гидразиды 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-алкил)-уксусных кислот получены взаимодействием синтезированных эфиров с двойным избытком гидразин-гидрата в абсолютном спирте при кипячении в течение 18 часов (табл. 2).

Омыление метилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-этил)-уксусной кислоты. 1,5 г метилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-этил)-уксусной кислоты и 20 мл 10%-ного водного раствора едкого кали кипятили 12 часов. Масляный слой экстрагировали эфиром, экстракты высушили прокаленным сульфатом магния.

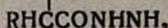
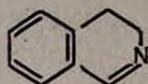
R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	n_D^{20}
CH ₃	CH ₃	20,8	130—135	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂	1,5520
CH ₃	C ₂ H ₅	21,5	135—140	C ₁₄ H ₁₇ NO ₂	1,5460
CH ₃	C ₃ H ₇	26,6	144—145	C ₁₅ H ₁₉ NO ₂	1,5440
CH ₃	C ₄ H ₉	27,7	162	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	1,5545
C ₂ H ₅	CH ₃	22,1	152—155	C ₁₄ H ₁₇ NO ₂	1,5390
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	21,2	144—146	C ₁₅ H ₁₉ NO ₂	1,5480
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	28,9	160	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	1,5295
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	23,2	170	C ₁₇ H ₂₃ NO ₂	1,5425

Таблица 1



d ₄ ²⁰	M _R D		А н а л и з в %					
	найдепо	вычислено	С		Н		N	
			найдепо	вычислено	найдепо	вычислено	найдепо	вычислено
1,1010	61,99	61,55	71,61	71,88	7,53	7,36	6,51	6,45
1,1073	66,11	66,17	73,27	72,72	7,51	7,41	6,29	6,05
1,0936	71,24	70,79	73,36	73,47	8,22	7,81	6,30	5,66
1,0704	77,15	75,41	73,79	74,10	8,24	8,18	5,34	5,40
1,1102	67,15	66,17	73,30	72,72	7,32	7,14	6,03	6,05
1,1076	70,31	70,79	73,63	73,47	7,83	7,18	5,49	5,66
1,0732	74,57	75,41	74,13	74,10	7,38	8,18	5,79	5,40
1,0785	79,74	80,03	74,89	74,70	8,87	8,49	5,40	5,13

Таблица 2



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярные формулы	Анализ N в %		Т. пл. хлоргидрата в °С
				найде- но	вычис- лено	
CH ₃	43,1	124—126	C ₁₁ H ₁₅ N ₂ O	19,01	19,33	99—100
C ₂ H ₅	40,5	125—130	C ₁₃ H ₁₇ N ₂ O	18,70	18,98	100—105
C ₃ H ₇	41,5	115—120	C ₁₄ H ₁₉ N ₂ O	16,82	17,12	100
C ₄ H ₉	38,1	114—115	C ₁₅ H ₂₁ N ₂ O	16,52	16,19	125—130

Пикрат, полученный из эфирного раствора, имел т. пл. 172°, что соответствует литературным данным для 1-пропил-3,4-дигидроизохинолина [3]. Аналогично при омылении эфиров 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-пропил)-уксусной кислоты получен пикрат 1-бутил-3,4-дигидроизохинолина с т. пл. 153° (по литературным данным, т. пл. 153—154° [4]).

В ы в о д

Циклизацией нитрилиевых солей, образованных комплексами α -алкилциануксусных эфиров и хлорного олова с β -хлорэтилбензолом, синтезированы эфиры 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-алкил)-уксусных кислот.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 24 III 1964

Ս. Գ. Ագբալյան, Լ. Ա. Ներսիսյան և Ա. Օ. Նշանյան

ՆԻՏՐԻԼԻՈՒՄԻ ԱՂԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՇԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ԱՄԻՆԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՈՒՄ

III. 3,4-Դիհիդրոիզոխինոլին-1-(1'-ալկիլ)-է-քացախաթթուաների ածանցյալների սինթեզ

Ա մ փ ն փ ն ռ մ

3,4-Դիհիդրոիզոխինոլին-1-(1'-ալկիլ)-է-քացախաթթուաների էսթերների սինթեզի համար մենք կիրառեցինք նիտրիլիումի աղերի ցիկլացման ռեակցիան: Այդ աղերը գոյանում են α -ալկիլցիտանքացախաթթուաների էսթերների կամ ալեքաներից անաղի քլորիդի հետ և β -քլորէթիլբենզոլից:

Սինթեզված էսթերների սպեկտրալ ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ նրանք պարունակում են էկզոցիկլիկ կրկնակի կապ ($1628-1635 \text{ սմ}^{-1}$) և NH խումբ ($3240-3326 \text{ սմ}^{-1}$), ախինքն գոլություն ունեն տառտումեր ձևով, էկզոցիկլիկ կրկնակի կապով:

3,4-Դիհիդրոդոսինոլին - (1'-ալիլ) - քացախաթթուների էսթերների փոխազդեցությամբ հիդրազին-հիդրատի ավելցուկի հետ ստացված են համապատասխան հիդրազինները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбальян, А. О. Ншанян, Л. А. Нерсисян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 75 (1963).
2. С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 441 (1964).
3. M. Lora-Tamayo, R. Madronero, G. G. Munoz, Ber. 93, 289 (1960).
4. E. Späth, F. Berger, W. Kuntara, Ber. 63, 134 (1930).;

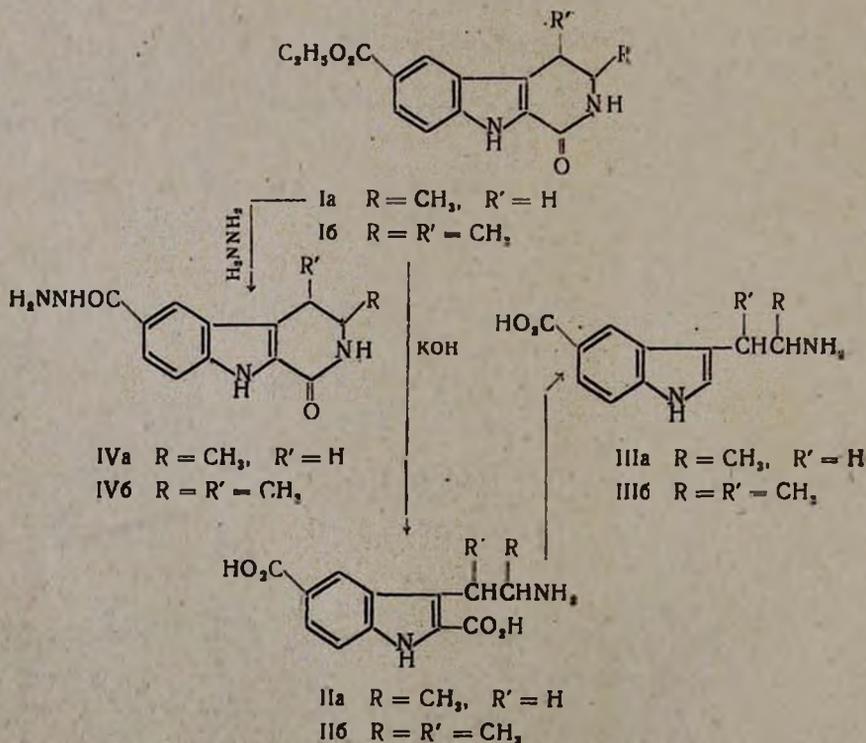
А. Г. Терзян, Н. В. Азнаурян и Г. Т. Татевосян

Производные индола

XV. Синтез α -метил- и α,β -диметил-5-карбокситриптаминов

Триптофан, как известно, является одной из десяти незаменимых аминокислот, наличие которых в пище необходимо для нормальной жизнедеятельности животного организма. С целью изучения биологических свойств аминокислот того же ряда синтезировано большое число структурных аналогов и гомологов триптофана, отличающихся от него положением боковой аминокислотной цепи в пиррольном ядре [1], строением боковой цепи и положением в ней аминогруппы [2], а также наличием некоторых заместителей в индольном ядре [3].

До последнего времени не описывались такие аминокислоты индольного ряда, в которых карбоксильная группа находилась бы в ароматическом кольце индольного ядра. Наиболее простым представителем этого ряда аминокислот является описанный недавно 5-карбокситриптамиин [4]. С целью получения новых аминокислот такого строения и их последующего биологического изучения нами синтезированы α -метил- и α,β -диметил-5-карбокситриптамины (IIIa и б):



Исходными веществами являлись 5-метил-3-оксо-10-карбметокси-3,4,5,6-тетрагидро- β -карболин (Ia) и его 6-метильное производное (Iб), описанные ранее [5].

Гидролиз лактамов (Ia) и (Iб) производился кипячением с водно-спиртовым раствором едкого кали.

α -Метил-2,5-дикарбокситриптамиин (IIa) и его β -метильное производное (IIб) получены с выходами в 80 и 61,5% соответственно. Дикарбоновые кислоты декарбоксилировались продолжительным кипячением (40—70 часов) с концентрированной соляной кислотой. Конечные продукты синтеза α -метил-(IIIa) и α,β -диметил-(IIIб)-5-карбокситриптамины получены с выходами в 60,3 и 51,8% соответственно. Исходные замещенные 3-оксо-10-карбметокситетрагидро- β -карболины (Ia и б) использованы также для получения гидразидов соответствующих кислот. Гидразиды (IVa и б) получены с высокими выходами кипячением спиртовых растворов эфиров (Ia и б) с некоторым избытком гидрата гидразина.

Экспериментальная часть

α -Метилтриптамиин-2,5-дикарбоновая кислота (IIa). Смесь 7,7 г (0,03 моля) 5-метил-3-оксо-10-карбметокси-3,4,5,6-тетрагидро- β -карболина (Ia), 180 мл 60%-ного спирта и 18 г едкого кали кипятится с обратным холодильником в течение 12 часов. К смеси прибавлено 80 мл воды, спирт отогнан, щелочной раствор отфильтрован и вещество осаждено постепенным прибавлением соляной кислоты до pH 5. Осадок отфильтрован, промыт водой и высушен в эксикаторе. По данным анализа, вещество содержало молекулу воды. Для удаления последней продукт растворен в ледяной уксусной кислоте и осажден эфиром. Вещество сушилось в вакууме при 100° над фосфорным ангидридом. Получено 6,2 г (80%) почти бесцветных кристаллов, которые чернеют при 220°, но не плавятся до 350°.

Найдено %: С 59,67; Н 5,36; N 10,71

$C_{13}H_{14}O_4N_2$. Вычислено %: С 59,54; Н 5,34; N 10,68.

α,β -Диметилтриптамиин-2,5-дикарбоновая кислота (IIб). Кипячением в течение 10 часов 13,6 г (0,05 моля) замещенного тетрагидрооксо- β -карболина (Iб) с водноспиртовым раствором едкого кали и описанной обработкой получено 8,4 г (61,5%) дикарбоновой аминокислоты (IIб) в виде почти бесцветных кристаллов, которые чернеют при 245° и плавятся с разложением при 338—339°.

Найдено %: С 60,75; Н 5,90; N 9,80

$C_{14}H_{16}O_4N_2$. Вычислено %: С 60,86; Н 5,79; N 10,14.

α -Метилтриптамиин-5-карбоновая кислота (IIIa). Раствор 2,6 г (0,01 моля) двухосновной аминокислоты (IIa) в 140 мл концентрированной соляной кислоты кипятится в течение 35—40 часов. Охлажденный раствор отфильтрован, подщелочен прибавлением едкого кали

до рН 6 и выпарен на водяной бане досуха. Продукт реакции извлечен из остатка безводным спиртом и спирт удален на водяной бане. После повторного растворения вещества в безводном спирте и осаждения эфиром из отфильтрованного раствора получено 1,3 г (59,1%) почти бесцветных кристаллов, не имеющих отчетливой температуры плавления; вещество начинает смягчаться с 200° и полностью плавится при 238—240°. По данным анализа, вещество содержит молекулу воды.

Найдено %: С 60,77; Н 6,77; N 11,71
 $C_{12}H_{14}O_2N_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: С 61,01; Н 6,78; N 11,86.

α,β-Диметилтриптамин-5-карбоновая кислота (IIIб). Декарбокситированием 2,8 г (0,01 моля) двухосновной аминокислоты (IIIб) кипячением в течение 70 часов с 140 мл концентрированной соляной кислоты и описанной обработкой получено 1,2 г (51,7%) светло-кремовых кристаллов с т. пл. 221°. По данным анализа, вещество содержит молекулу воды.

Найдено %: С 62,07; Н 7,01; N 10,78
 $C_{13}H_{16}O_2N_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: С 62,40; Н 7,20; N 11,20.

Гидразид 5-метил-3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболин-10-карбоновой кислоты (IVа). Смесь 2,58 г (0,01 моля) 5-метил-3-оксо-10-карбметокси-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболина (Iа), 200 мл безводного спирта и 20 мл 85%-ного гидрата гидразина кипятилась с обратным холодильником в течение 24 часов. После охлаждения осадок гидразида отфильтрован и промыт спиртом. Получено 2,3 г (89%) почти бесцветных листочков, не плавящихся до 260°.

Найдено %: С 60,61; Н 5,48; N 21,69
 $C_{13}H_{14}O_2N_4$. Вычислено %: С 60,46; Н 5,42; N 21,70.

Гидразид 5,6-диметил-3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболин-10-карбоновой кислоты (IVб). Смесь 1,36 г (0,005 моля) замещенного тетрагидрооксо-β-карболина (Iб), 50 мл спирта и 15 мл 85%-ного гидрата гидразина кипятилась с обратным холодильником в течение 12 часов. Получено 1,2 г (88%) бесцветных листочков с т. пл. 223—226°. Вещество, подобно описанному выше гидразида (IVа), трудно растворимо в обычных органических растворителях.

Найдено %: С 61,50; Н 6,10; N 20,58
 $C_{14}H_{16}O_2N_4$. Вычислено %: С 61,76; Н 5,88; N 20,57.

Выводы

Синтезированы новые аминокислоты индольного ряда—α-метил- и α,β-диметил-5-карбокситриптамины. Получены также гидразиды 5-метил- и 5,6-диметил-3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболин-10-карбоновых кислот.

Ս. Գ. Թերզյան, Ն. Վ. Ազնաուրյան և Գ. Ց. Թազևոյան

ԻՆՊՈԼԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

XV. 1-Մեթիլ- և 2,3-դիմեթիլ-5-կարբոքսիտրիպտամինների սինթեզ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ հոդվածներից մեկում նկարագրված է ինդոլի շարքի մի ամինաթթու, որի մոլեկուլի մեջ կարբոքսիլ խումբը գտնվում է անմիջականորեն արմատիկ օղակում:

Նույնպիսի կառուցվածքով ամինաթթուներ ստանալու և նրանց հետագա կենսաբանական ուսումնասիրության ենթարկելու նպատակով սինթեզված են α -մեթիլ- և α,β -դիմեթիլ-5-կարբոքսիտրիպտամիններ, ինչպես նաև δ -մեթիլ- և δ,δ -դիմեթիլ-3-օքսո-3,4,5,6-տետրահիդրո- β -կարբոլին-10-կարբոնաթթունների հիդրազիդները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. R. Snyder, P. L. Cook, J. Am. Chem. Soc. 78, 969 (1956); S. Swaminathan, S. Raganathan, J. Org. Chem. 22, 70 (1957); S. Swaminathan, S. Sulochana, J. Org. Chem. 23, 90 (1958).
2. H. R. Snyder, F. J. Pilgrim, J. Am. Chem. Soc. 70, 1962 (1948); H. R. Snyder, D. S. Matterson, J. Am. Chem. Soc. 79, 2217 (1957); J. D. Albright, H. R. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 81, 2239 (1959); В. П. Мамаев, Л. С. Сандахчиев, Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева 6, 350 (1961); В. П. Мамаев, О. А. Родина, Изв. СО АН СССР 11, 97 (1963).
3. H. N. Rydon, J. Chem. Soc. 1948, 705; H. R. Snyder, F. J. Pilgrim, J. Am. Chem. Soc. 70, 3787 (1948); H. Pleteninger, M. Höbel, V. Siecle, Ber. 96, 1618 (1963); G. Domschke, G. Muller, J. Prakt. Chem. 21, 85 (1963).
4. А. Г. Терзян, А. А. Когодовская, Г. Т. Татевосян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 230 (1964).
5. А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбемян, Р. С. Сукасян, Ж. Г. Аюпян, Г. Т. Татевосян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 566(1964).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

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

Комплексная переработка поваренной соли

II. Разложение хлористого аммония серной кислотой с получением бисульфата аммония и хлористого водорода

В предложенной нами схеме комплексной переработки поваренной соли с получением соды, сульфата и бисульфата аммония, хлористого водорода, хлора, одно-, двух- и трехкомпонентных удобрений предусматривается сернокислотная обработка хлористого аммония с получением 100%-ного хлористого водорода и бисульфата аммония [1].

Кинетика и технология процесса получения хлористого водорода при взаимодействии хлористого аммония с серной кислотой изучена недостаточно.

Нами изучалось разложение технического хлористого аммония серной кислотой 93,5- и 100%-ной концентрации в эквимолекулярных соотношениях. Опыты проводились в круглодонной трехгорлой колбе, погруженной в масляный термостат, при равномерном перемешивании, различных температурах и продолжительности времени. Хлор определялся методом аргентометрического титрования, сульфат-ион — методом осаждения или комплексометрического титрования [2], аммиак — по Кьельдалю [3].

Результаты экспериментов представлены на рисунках 1 и 2.

Как следует из полученных данных, при продолжительности опыта в 60 минут и использовании 93,5%-ной серной кислоты при 30° выделяется лишь 47% хлористого водорода, при 100°—85%, при 120°—91%, при 138°—98,9%, при 150°—100%; при применении 100%-ной серной кислоты при 30° выделяется 57% хлористого водорода, при 100°—93,5%, при 120°—99,4%.

Из полученных результатов видно, что при низких температурах хлористый аммоний разлагается трудно, но с повышением концентрации кислоты и температуры уже при 120° удается практически полностью разложить его. Целесообразно реакцию разложения вести с 100%-ной серной кислотой при температуре плавления бисульфата аммония 146°. При этом обеспечивается гомогенность и транспортабельность полученного бисульфата аммония.

Кинетика разложения хлористого аммония изучалась при 100, 120 и 150° и продолжительности опыта от 10 до 120 минут (рис. 2).

Для разложения была использована 93,5- и 100%-ная серная кислота. Как следует из полученных результатов, разложение хлористого аммония и удаление образующегося хлористого водорода в условиях опыта заканчивается за тридцать минут. Так, при разложении 93,5%-ной кислотой при 100° за тридцать минут выделяется 77% хлористого водорода, а в дальнейшем, при увеличении продолжительности опыта

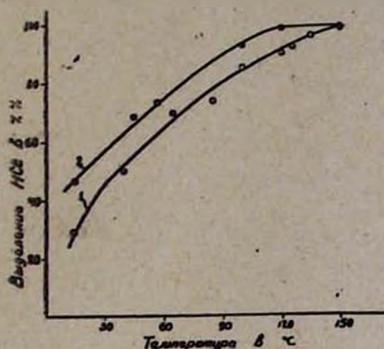


Рис. 1. Зависимость степени выделения хлористого водорода от температуры при 93,5- (1) и 100%-ной (2) концентрации серной кислоты.

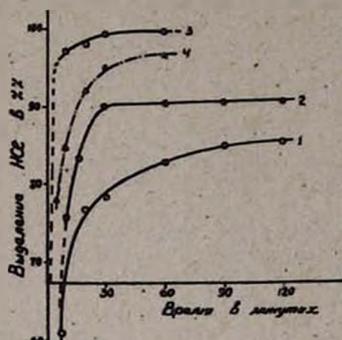


Рис. 2. Зависимость скорости выделения хлористого водорода от температуры и концентрации серной кислоты: 1, 2 и 3 — температура 100°, 120° и 150° соответственно, 93,5%-ная концентрация кислоты; 4 — 105° и 100%-ная концентрация кислоты.

в четыре раза (до 120 минут), до 85,7%, т. е. выделение увеличивается лишь на 8,70%; при температуре опыта 150° за тридцать минут выделение хлористого водорода составляет 99%, за шестьдесят минут — 100%. При использовании 100%-ной серной кислоты и температуре 105° за тридцать минут выделяется 95% хлористого водорода. С увеличением продолжительности разложения до часа, т. е. в два раза, выход хлористого водорода достигает 96%, т. е. увеличивается лишь на один процент.

Учитывая это обстоятельство, разложение хлористого аммония необходимо вести с 100%-ной кислотой при температуре 146—150° в течение тридцати минут и при интенсивном перемешивании.

На основе полученных данных, тепловых и материальных расчетов предлагается следующая принципиальная схема получения бисульфата аммония и хлористого водорода (рис. 3)).

Серная кислота примерно 100%-ной концентрации подается в оросительную башню (2), затем в подогреватель (3), где нагревается до 190°, через приемный бак (4) поступает в реактор (7), куда одновременно через бункер (5) и дозатор (6) подается хлористый аммоний (после сушки) с температурой 80° и влажностью ~2%.

Образовавшийся хлористый водород по коллектору (8) поступает в оросительную башню (2), где высушивается и очищается от

возможных примесей и идет к потребителю, а бисульфат аммония в виде плава направляется на производство удобрений.

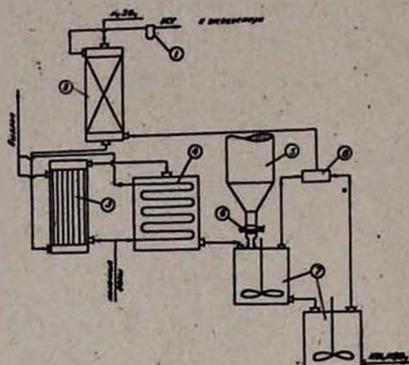


Рис. 3. Схема разложения хлористого аммония серной кислотой с получением бисульфата аммония и хлористого водорода. 1 — каплеуловитель, 2 — осушитель хлористого водорода, 3 — пологогреватель серной кислоты, 4 — приемный бак, 5 — бункер хлористого аммония, 6 — дозатор, 7 — реактор, 8 — коллектор.

В ы в о д ы

Хлористый аммоний полностью разлагается 93,5%-ной серной кислотой при 150° и продолжительности опыта в один час с получением бисульфата аммония и хлористого водорода.

Применение 100%-ной серной кислоты сокращает время разложения хлористого аммония в два раза.

Предложена технологическая схема получения бисульфата аммония и хлористого водорода.

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 28 I 1964

Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Օ. Գրիգորյան և Ս. Ս. Կարախանյան

ԿԵՐԱԿՐԻ ԱՆԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍՍՅՈՒՆ ՄՇԱԿՈՒՄ

II. Մծմբական բրվով ամոնիումի քլորիդի քայքայումը ամոնիումի բիսուլֆատի և քլորջրածնի

Ա մ փ ո փ ո ս

Ներկա աշխատանքում բերված են կոնցենարիկ ծծմբական թթվի (93,5 և 100%) և չոր ամոնիումի քլորիդի փոխազդեցության ուսումնասիրության արդյունքները՝ կախված ռեակցիայի ջերմաստիճանից և տեղումնային:

Ցույց է տրված, որ ծծմբական թթվի և ամոնիումի քլորիդի էկվիմոլեկուլային խառնուրդ գործադրելիս կարելի է հասնել ամոնիումի քլորիդի լրիվ քայքայմանը, ստանալով ամոնիումի բիսուլֆատ և քլորջրածին: Ապացուցված է, որ այդ պրոցեսի համար օպտիմալ ջերմաստիճանն է 150°C: Ի դեպ՝ ծծմբական թթվի կոնցենտրացիայի մեծացման շնորհիվ կրճատվում է ամոնիումի քլորիդի քայքայման տեղումը: Այսպես, օրինակ, 93,5%-անոց ծծմբական թթվի փոխարեն 100%-անոց ծծմբական թթու օգտագործելիս քայքայման ժամանակամիջոցը կրճատվում է կիսով չափ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 573 (1964).
2. Р. Пришбил, Комплексоны в химическом анализе. ИЛ, Москва, 1960.
3. А. П. Прошев, Технический анализ. Госхимиздат, Ленинград, 1953.

А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзаян, К. Г. Месропян и М. А. Ашикян

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

II. Изучение растворимости хвостов в серной и азотной кислотах

В предыдущей статье [1] приведены результаты изучения растворимости хвостов железо-оливинитовой руды в соляной кислоте. В настоящей работе приводятся результаты изучения растворимости хвостов в серной и азотной кислотах. Методика изучения растворимости хвостов в серной и азотной кислотах и фильтруемости нерастворяющихся остатков прежняя [1].

Количество серной кислоты бралось из расчета на перевод в раствор Fe^{++} , Fe^{+++} , Mg^{++} , Al^{+++} , Ca^{++} и т. п. без избытка. В этой серии пользовались пробой хвоста № 2*.

Данные по зависимости растворимости хвостов и фильтруемости нерастворяющихся остатков от концентрации серной кислоты приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что в приведенных условиях:

1. Растворение хвостов в серной кислоте происходит не вполне удовлетворительно. Фильтруемость нерастворившихся остатков, полученных при растворении в 25- и 35%-ной серной кислоте, очень плохая. Растворы отфильтровались в течение нескольких дней с большим трудом, причем после растворения в 35%-ном растворе серной кислоты фильтрование производилось как без предварительного разбавления раствора, так и после доведения первоначального объема раствора с 250 (не считая объема твердой части) до 650 мл; при этом уменьшалась также остаточная кислотность раствора, что, вообще говоря, влияет на фильтрование. Кроме того, перед фильтрованием рН раствора введением щелочи доводился до $4,5 \div 5$, т. е. до порога выпадения гидроокиси железа.

Во всех случаях фильтрование происходило совершенно неудовлетворительно.

2. Фильтруемость остатков, полученных при растворении хвостов в 15- и 20%-ной серной кислоте, удовлетворительна. Коэффициенты фильтрации в этих случаях, как видно из таблицы 1, составляют $0,34 \cdot 10^{-4}$ и $0,47 \cdot 10^{-4}$ см/сек соответственно.

* Здесь и далее хвост пробы № 2 (химический состав пробы см. в табл. 1 работы [1]).

Таблица 1

Растворимость хвостов в серной кислоте различных концентраций и фильтруемость нерастворяющихся остатков

Условия растворения: 100 г хвостов, температура растворения 80°, продолжительность растворения 60 минут

Концентрация серной кислоты в вес. %	Объем раствора в мл	Количество извлеченных составных частей в г				% извлечения		Коэффициент фильтрации в см/сек
		Fe ⁺⁺	Fe _{общ.}	MgO	R ₂ O ₃	Fe _{общ.}	MgO	
15	654	5,82	9,7	27,01	21,92	80,0	92,5	—
15	654	5,77	9,44	27,12	20,6	77,8	93,0	0,34·10 ⁻⁴
20	472	6,352	10,5	28,04	23,21	86,65	95,4	0,47·10 ⁻⁴
25,4	364	5,85	10,0	27,63	20,35	82,4	94,3	фильтруются
35	244	5,9	10,48	27,42	19,69	82,75	92,6	очень плохо

Данные о влиянии продолжительности растворения хвостов в серной кислоте на степень извлечения железа и магния и фильтруемость нерастворяющихся остатков приведены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние продолжительности растворения хвостов в серной кислоте на степень извлечения железа и магния и фильтруемость нерастворяющихся остатков

Условия растворения: 100 г хвостов, 15%-ная серная кислота, объем раствора 654 мл; температура растворения 80°

Продолжительность растворения в минутах	Количество извлеченных составных частей в г			% извлечения		Коэффициент фильтрации в см/сек
	Fe _{общ.}	MgO	R ₂ O ₃	Fe _{общ.}	MgO	
40	9,6	27,23	20,71	79,0	93,0	0,51·10 ⁻⁴
60	9,82	27,47	21,3	81,0	93,8	0,34·10 ⁻⁴
60	9,44	27,12	20,6	77,8	93,0	0,34·10 ⁻⁴
80	9,82	28,09	21,42	81,0	95,9	1,02·10 ⁻⁴

Из таблицы 2 видно, что изменение продолжительности растворения хвостов от 40 до 80 минут на извлечение железа существенно не влияет, извлечение же магния несколько улучшается. Это можно объяснить тем, что после растворения основной массы железа и магния и тем самым разбавления раствора серной кислоты дальнейшее разложение минералов разбавленной серной кислотой при данной температуре практически прекращается.

Данные по влиянию температуры на растворимость хвостов в серной кислоте и фильтруемость нерастворяющихся остатков приведены в таблице 3.

Из таблицы 3 видно, что растворением хвостов при 95—100° достигается практически полное извлечение магния и почти 90%-ное извлечение железа. Этот результат для технических целей вполне удовлетворителен. Однако фильтруемость получающихся при 95° нерастворившихся остатков удовлетворительна, а фильтруемость остатков, полученных при 100° (кипячение), значительно хуже.

Таблица 3

Влияние температуры на растворимость хвостов в серной кислоте и фильтруемость нерастворяющихся остатков
Условия растворения: 100 г хвостов, 20%-ная серная кислота, объем раствора 472 мл, продолжительность растворения 60 минут

Т. растворения хвостов в °С	Количество извлеченных составных частей в г			% извлечения		Коэффициент фильтрации в см/сек
	Fe _{общ}	MgO	R ₂ O ₃	Fe _{общ}	MgO	
80	10,50	28,04	23,21	86,5	95,4	0,47·10 ⁻⁴
95	10,91	29,55	22,78	90,5	100,9	0,34·10 ⁻⁴
при кипении (100)	11,09	29,26	10,11	91,0	99,9	0,35·10 ⁻⁵

Данные по изучению растворимости в серной кислоте предварительно обожженных хвостов приведены в таблице 4. Хвосты подвергнуты обжигу и растворены в серной кислоте. Как и в случае растворения в соляной кислоте [1], растворение обожженных при 500 и 720° хвостов в серной кислоте происходит значительно хуже, чем необожженного образца. Обжиг при 300° на растворимость хвоста существенно не влияет.

Таблица 4

Растворимость обожженных хвостов в серной кислоте
Условия растворения: 100 г хвостов, 25,4%-ная серная кислота, объем раствора 364 мл, продолжительность растворения 60 минут

Т. обжига хвостов в °С	Продолжительность обжига в минутах	Коэффициент фильтрации в см/сек	Количество извлеченных составных частей в г				% извлечения	
			Fe ⁺⁺	Fe _{общ}	R ₂ O ₃	MgO	Fe _{общ}	MgO
300	120	0,34·10 ⁻⁴	4,9	9,84	19,94	27,13	81,0	92,6
500	120	фильтруется очень трудно	2,5	7,5	14,57	21,16	61,7	72,3
720	120	.	1,4	7,25	14,2	25,21	59,5	86,1

Из таблицы 4 видно, что растворимость обожженных хвостов в серной кислоте, как и в соляной [1], и степень извлечения железа, магния и др. значительно ухудшаются.

По нашим данным, оптимальными для растворения хвостов от обогащения Сваранцкой железной руды в H₂SO₄ являются следующие

условия: 20%-ная концентрация серной кислоты, взятой в количестве, необходимом для растворения составных частей хвостов без избытка, температура 95°, продолжительность растворения — 60 минут.

Получающиеся нерастворимые остатки обладают хорошей фильтруемостью. Железо и магний извлекаются примерно на 90 и 100% соответственно.

Примерный состав получающихся фильтратов приведен в таблице 5*.

Таблица 5

Уд. вес в г/см ³	в г/л							в %			
	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Mg ⁺⁺	FeSO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	MgSO ₄	FeSO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	MgSO ₄
1,17	11,9	9,4	53,2	32,3	33,6	51,8	160	2,8	2,9	4,4	13,7
1,20	13,0	9,6	61,6	35,2	34,2	42,2	185	2,9	2,9	3,5	15,4

В фильтрат переходит 86—90% извлеченного железа и 90—91% извлеченного магния. По предварительным данным, при смешении промывных вод с фильтратом концентрация раствора снижается в 1,5 раза.

Данные по зависимости растворимости хвостов и фильтруемости нерастворяющихся остатков от концентрации азотной кислоты приведены в таблице 6.

Таблица 6

Растворимость хвостов в азотной кислоте различных концентраций и фильтруемость нерастворяющихся остатков

Условия растворения: 100 г хвоста, температура растворения 90°, продолжительность растворения 60 минут, количество азотной кислоты взято по расчету (без избытка), как в предыдущих случаях, но с учетом окисления Fe⁺⁺ → Fe⁺⁺⁺

Концентрация азотной кислоты в вес. %	Объем раствора в мл	Количество извлеченных составных частей в г			% извлечения		Кoeffициент фильтрации в см/сек
		Fe _{общ.}	R ₂ O ₃	MgO	Fe _{общ.}	MgO	
25	514	8,75	17,92	26,94	72,0	92,0	0,2 · 10 ⁻⁴
32	390	9,8	20,03	28,466	80,6	97,2	0,18 · 10 ⁻⁵
32	470	в 1,2 раза больше расчетного количества фильтрация не происходит					
40	312	9,23	18,22	29,32	76,0	100,0	0,21 · 10 ⁻⁶
40	312	9,64	17,42	29,26	79,5	100,0	0,21 · 10 ⁻⁶
45	225,2	9,64	19,53	27,10	79,5	92,9	0,95 · 10 ⁻⁶
48	236	9,64	18,43	28,00	79,5	95,6	0,13 · 10 ⁻⁵

* Растворы содержат также небольшие количества MnSO₄, NiSO₄, CoSO₄ и др.

Из данных таблицы 6 видно, что:

1. При растворении хвостов в азотной кислоте прошедшее в раствор железо оказывается полностью в трехвалентном состоянии. Это упрощает дальнейшую переработку растворов, т. к. облегчает отделение ионов железа от ионов магния.

2. Независимо от концентрации азотной кислоты (в пределах 32—48%) железо извлекается в практически одинаковой степени (~ 80%).

3. Извлечение магния является достаточно полным (97 + 100%); степень извлечения не зависит существенно от исходной концентрации азотной кислоты (в пределах 32 ÷ 40%).

Из данных таблицы 6 и кривой рисунка 1 видно, что скорость фильтрования с изменением концентрации исходной азотной кислоты проходит через минимум. Фильтруемость нерастворившихся остатков, полученных при растворении хвостов в 32-, 45- и 48%-ной азотной кислоте, лучше, чем полученных при растворении в 40%-ной азотной кислоте.

С целью выяснения возможности более полного извлечения железа в одном опыте для растворения хвостов 32%-ная азотная кислота бралась в количестве, большем расчетного (табл. 6). Однако в этом случае получавшаяся после растворения масса фильтровалась настолько неудовлетворительно, что дальнейшее изучение было прекращено.

Данные о влиянии продолжительности растворения хвостов в азотной кислоте на степень извлечения железа и магния приведены в таблице 7.

Из таблицы 7 видно, что:

1. При 30-минутном растворении степень извлечения магния заметно меньше, чем при 60- и 90-минутном растворении, когда магний извлекается практически полностью (97—100%).

2. Как и в предыдущих случаях, железо извлекается не вполне удовлетворительно и степень извлечения не превышает 80% независимо от продолжительности растворения или концентрации азотной кислоты (см. табл. 6).

Данные по влиянию температуры на растворимость хвостов в азотной кислоте сведены в таблице 8.

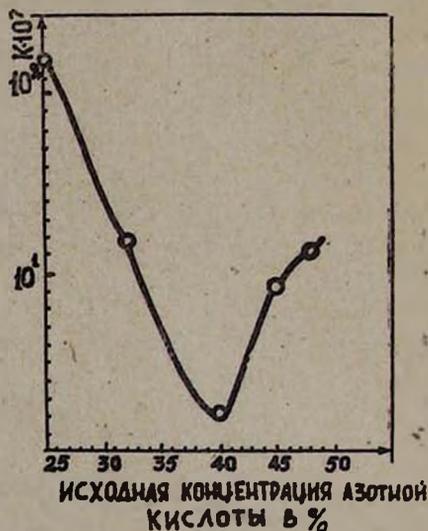


Рис. 1.

Таблица 7

Влияние продолжительности растворения хвостов в азотной кислоте на степень извлечения магния и железа
Условия растворения: 100 г хвостов, 32%-ая азотная кислота, объем раствора 390 мл, температура растворения 90°

Продолжительность растворения в минутах	Количество извлеченных составных частей в г			% извлечения		Коэффициент фильтрации в см/сек
	Fe _{общ.}	MgO	R ₂ O ₃	Fe _{общ.}	MgO	
30	9,42	26,08	21,26	77,5	89,1	0,35·10 ⁻⁵
60	9,80	28,466	20,03	80,6	97,2	0,18·10 ⁻⁵
90	9,73	29,40	18,64	80,1	100,4	0,15·10 ⁻⁵

Таблица 8

Влияние температуры на растворимость хвостов в азотной кислоте
Условия растворения: 100 г хвостов, 32%-ая азотная кислота, объем раствора 390 мл; продолжительность растворения 60 минут

Т. растворения хвостов в °С	Количество извлеченных составных частей в г			% извлечения	
	Fe _{общ.}	R ₂ O ₃	MgO	Fe _{общ.}	MgO
20	3,56	6,98	9,81	29,3	33,5
80	9,6	18,13	26,73	79,3	91,3
95	9,8	21,0	28,3	80,6	96,5

Данные таблицы 8, как и следовало ожидать, показывают, что:

1. При 20° растворение хвостов в азотной кислоте происходит медленно и в небольшой степени.

3. Повышение температуры ускоряет реакцию, но при 80° извлечение магния происходит лишь на 91%, в то время как при 95° (по данным предыдущих таблиц, также при 90°) оно приближается к 100%.

3. Извлечение железа из хвостов азотной кислотой в изученных нами условиях не превышает 80%.

Данные по изучению растворимости в азотной кислоте предварительно обожженных хвостов приведены в таблице 9. Растворение произведено в 32%-ной азотной кислоте в течение 60 минут. Масса, полученная после растворения предварительно обожженного при 300° хвоста, не поддавалась фильтрованию и потому не анализировалась. Растворение предварительно обожженных при 500° и 720° хвостов происходило значительно хуже, чем растворение необожженных хвостов.

Таблица 9

Растворимость обожженных хвостов в азотной кислоте
Условия растворения: 100 г хвостов, 32%-ная азотная кислота, объем раствора
390 мл, продолжительность растворения 60 минут

Т. обжига хвостов в °С	Продолжит. обжига хвостов в минутах	Кoeffициент фильтрации в см/сек	Количество извлеченных составных частей в г					% извлечения		Примечание
			Fe _{общ.}	R ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Fe _{общ.}	MgO	
300	120	—	—	—	—	—	—	—	—	не поддается фильтрации
500	120	$0,41 \cdot 10^{-5}$	7,48	13,9	2,44	23,84	0,80	60,0	81,4	
775	120	$0,32 \cdot 10^{-5}$	5,79	9,92	1,69	23,21	0,174	46,6	79,2	

В результате изучения растворимости хвостов Сваранцкой железной руды в азотной кислоте установлены оптимальные условия растворения: 32%-ная концентрация кислоты, взятой в количестве, необходимом для растворения составных частей хвостов и окисления $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$ без избытка; температура растворения $\sim 90^\circ$, продолжительность растворения 60—90 минут. Одновременно получающиеся нерастворяющиеся остатки обладают удовлетворительной фильтруемостью. Железо извлекается на 80—81%, магний на 97—100%.

Примерный состав получающихся растворов (фильтрат + промывные воды) приведен в таблице 10.

Таблица 10

Уд. вес в г/см ³	в г/л						в %		
	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Mg ⁺⁺	Fe(NO ₃) ₃	Al(NO ₃) ₃	Mg(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃	Al(NO ₃) ₃	Mg(NO ₃) ₂
1,258	нет	25,0	62,3	10,4	21,0	215,0	8,2	1,7	17,1

В таблице 11 приведены сравнительные данные по растворимости хвостов сваранцкой железо-оливинитовой руды в соляной [1], серной и азотной кислотах, показывающие, что наилучшим растворителем является соляная кислота.

Таблица 11

Растворимость отходов сваранцкой железной руды в соляной, серной и азотной кислотах

Кислота	Концен. в вес. %	Кол-во кислоты в г на 100 г хвостов	Т. раство-рения в °С	Продолж. раство-рения в ми-нутах	% извлечения		Кoeffициент фильтрации в см/сек
					Fe	MgO	
HCl	35	246	95÷100	60	100	100	$0,29 \cdot 10^{-4}$
H ₂ SO ₄	20	472	95	60	90	100	$0,34 \cdot 10^{-4}$
HNO ₃	32	390	90	60—90	80—81	97—100	$0,16 \cdot 10^{-5}$

В ы в о д ы

Изучены и установлены оптимальные условия растворимости хвостов сваряницкой железо-оливинятовой руды в серной и азотной кислотах.

Показано, что наилучшим растворителем хвостов является соляная кислота.

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса
Кафедра общей химии

Поступило 6 II 1964

**Ս. Հ. Ալուշյան, Ս. Ս. Գյուլզադյան, Կ. Գ. Մեսրոպյան
և Մ. Ա. Մախկյան**

**ՍՎԱՐԱՆՑԻ ԵՐԿԱԹԱ-ՕԼԻՎԻՆԻՏԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՔԱՐԻ
ՄԱԳՆԵՍԱԿԱՆ ԶՏՄԱՆ ՄԻՋՈՑՈՎ ՀԱՐՍՏԱՑՄԱՄԲ ՍՏԱՑՎԱԾ
ՊՈԶԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԵՐԱՄՇԱԿՈՒՄԸ**

11. Իրմբական և ազոտական բրուներում պոչերի լուծելիության ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ն փ ո ռ ս

Մեր նախորդ աշխատանքում ուսումնասիրել ենք սվարանցի երկաթա-օլիվինիտալին հանքաքարի մագնիսական զտման միջոցով հարստացմամբ ստացված պոչերի լուծելիությունը աղաթթվում: Տվյալ աշխատանքում ուսումնասիրել ենք պոչերի լուծելիությունը ծծմբական և ազոտական թթուներում: Յուրյ է տրված, որ լուծելիության օպտիմալ պայմաններն են՝ ա) ծծմբական թթվում՝ թթվի կոնցենտրացիան 20%₀, ջերմաստիճանը 95°C, տեղողությունը 60 րոպե, երկաթի ելքը 90%₀, մագնեզիումինը՝ 100%₀, լուծվող մնացորդն ունի լավ ֆիլտրող ունակություն, բ) ազոտական թթվում՝ թթվի կոնցենտրացիան 32%₀, ջերմաստիճանը 90°, տեղողությունը 60—90 րոպե, երկաթի ելքը 80—81%₀, մագնեզիումինը՝ 97—100%₀, չլուծվող մնացորդներն ունեն բավարար ֆիլտրող ունակություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзаян, Б. И. Будагян, К. Г. Месропян, М. А. Ашикян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 577 (1964).

2. Գ. Սայադյան և Վ. Ս. Բուչարյան

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԷԹԻԼՍԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ
ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՋՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅԻՑ

III: Պոլիվինիլային սպիրտի հաջորդական ացետալացումը մրջնալղենիդով և քաջախալղենիդով, նուր քաջախալղենիդային միջավայրում

Ներկա ուսումնասիրության նպատակն է բացահայտել խոռը ացետալների, մասնավորապես պոլիվինիլֆորմալէթիլային, ստացման պրոցեսի օրինաչափությունները այն միջավայրում, որը ստացվում է պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիան հիդրոլիզի ենթարկելիս [1, 2]: Ներկա հետազոտության համար հետաքրքրություն են ներկայացնում այն աշխատանքները, որոնցում ուսումնասիրված են պոլիվինիլալդեթի ացետալացումը քաջախալղենի (ալիլի ճեղձ՝ նոր քաջախալղենի) միջավայրում: Որքանով մեզ հաջողից պարզել, այդպիսի աշխատությունների թիվը խիստ սահմանափակ է, իսկ աշխատություններն էլ նվերված են ոչ խառը ացետալների ստացմանը: Այդ կարգի աշխատություններից մեկում [3] սովորապես, որ քաջախալղենի միջավայրում պոլիվինիլալդեթի ացետալացումը մրջնալղենիդով ալիլի բարձր է ընթանում և կարելի է հասնել փոխարինման ալիլի մեծ աստիճանի, ըստ ջրային միջավայրում (95%-անոց քաջախալղենում՝ 60°C-ում երեք ժամվա ընթացքում հիդրօքսիլային խմբերի փոխարինումը մեթիլալային խմբերով հասնում է 74,50%-ի):

Մի այլ աշխատանքում [4] պոլիվինիլային սպիրտը լուծվել է 62%-անոց քաջախալղենի մեջ, այս ալիլացվել են ծծմբական թթու և սառցային քաջախալղենի մեծ քանակությամբ լուծվելով լուծույթում 75%-ի հասնելը և ապա 80°C-ում կատարվել է ացետալացումը մրջնալղենիդով: Առաջացած պոլիվինիլֆորմալենի անջատվել է նստեցմամբ՝ լուծույթը ջրով նստեցնելով: Նույն հեղինակն ուսումնասիրել է պոլիվինիլային սպիրտի ացետալացումը կարագալղենիդով քաջախալղենի միջավայրում, քաջախալղենի խտությունը 5-70% սահմաններում:

Նկատված է, որ քաջախալղենի խտության աճման հետ մեծանում է ռեակցիայի արագությունը, առանձնապես՝ քաջախալղենի խտության 5-10%-ի սահմաններում, որից հետո արագությունը մեծանում է փոքր չափերով: Մյուս կողմից, քաջախալղենի խտության աճմանը զուգընթաց նկատվում է զոյացած պոլիվինիլացետալում քաջախալղենի խմբերի աճ: Այսպես, 10%-անոց քաջախալղենի զործազրույթային դեպքում ացետալային խմբերի պարունակությունը պոլիվինիլացետալում կազմել է մոտ 4%, մինչդեռ 70%-անոց քաջախալղենի զործազրույթային դեպքում այն կազմել է մոտ 10%: Լուծույթում քաջախալղենի մեծ խտության դեպքում հավանաբար աեղի է ունենում պոլիվինիլային սպիրտի էսթերացումը:

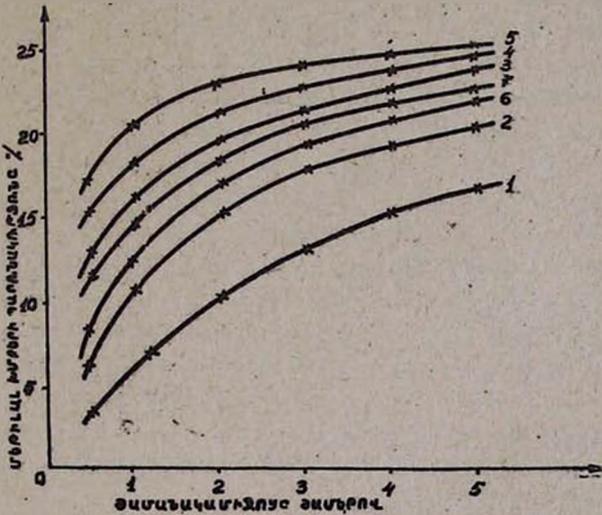
ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ

Մրջնալղենիդով և քաջախալղենիդով պոլիվինիլային սպիրտի հաջորդական ացետալացումը կատարվել է հետադարձ սառնարան և խառնիչ միացրած եռաուլրոսանի մեկ լիտրանոց կոլբայում, պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիայի հիդրոլիզով ստացված լուծույթում (հիդրոլիզատում), որում պոլիվինիլային սպիրտի պարունակությունը եղել է 7,5-8,50%: Լուծույթը պարունակել է նաև 7-80% քաջախալղեն, 1,50% աղաթթու, իսկ առանձին դեպքերում՝ նաև փոքր քանակությամբ (0,2-0,30%) նատրիումի պերքլորատ, նատրիումի մետաքսուլֆիտ կամ բիսուլֆիտ:

Ամեն կես կամ մեկ ժամը մեկ վերցրվել է պոլիմերի նմուշ և նրանում քիմիական անալիզի միջոցով որոշվել մեթիլալալին խմբերի պարունակությունը, ինչպես նաև պոլլարազրաֆիական անալիզի օգնությամբ մեթիլալալին և էթիլալալին խմբերի պարունակությունը:

Գոյություն ունեցող պետական ստանդարտի համաձայն ապրանքալին պոլիվինիլֆորմալեթիլալի (վինիֆլեքսի) 10%-անոց լուծույթը պետք է ունենա 20—60 վայրկյան մածուցիկություն (ըստ ВЗ-1 տիպի մածուցիկչափի): Նախնական փորձերի միջոցով պարզվել է, որ ալդպիսի մածուցիկության վինիֆլեքս ստանալու համար էմուլսիոն եղանակով ստացված պոլիվինիլացետատի (10%-անոց լուծույթի) մածուցիկությունը պետք է լինի 12 ± 1 սպ. սահմաններում (որը համապատասխանում է մոտավորապես 500—650 պոլիմերացման աստիճանին): Այդ պատճառով մեր փորձերում գլխավորապես օգտագործվել է ալդ մածուցիկության պոլիվինիլացետատ:

Ջերմաստիճանի ազդեցությունը պոլիվինիլֆորմալի գոյացման արագության վրա: Հիդրոլիզատում պոլիվինիլալին սպիրտի ացետալացումը մրջնալ-դեհիդրով կատարվել է 40—60°C-ի սահմաններում, մրջնալդեհիդի և պոլիվինիլսպիրտի հաստատուն մոլային 0,35 մոլ/մոլ հարաբերության պայմաններում:



Նկ. 1. Ջերմաստիճանի ազդեցությունը պոլիվինիլալին սպիրտի ացետալացման արագության և խորության վրա: 1—40°-ում, 2—45°-ում, 3—50°-ում, 4—55°-ում, 5—60°-ում, 6—50°-ում, բացախաթթվի բացակայության պայմաններում, 7—55°-ում, քաղախաթթվի բացակայության պայմաններում:

Պոլիվինիլալին սպիրտի ացետալացման պրոցեսի արագության վրա քացախաթթվի ազդեցությունը պարզելու համար փորձեր են կատարվել նաև քացախաթթվի բացակայության պայմաններում, 50° և 55°-ում: Վերջին փորձերում օգտագործված պոլիվինիլալին սպիրտն ստացվել է 9 սպ. մածուցիկության, պոլիվինիլացետատը մեթանոլալին լուծույթում հիմնալին ալկահոլիդի ենթարկելով:

Բոլոր փորձերի արդյունքները բերված են 1 նկարում: Ինչպես երևում

է բերված տվյալներից, ջերմաստիճանի աճման հետ մեծանում է ացետալացման ռեակցիայի արագությունը՝ առավել մեծ չափով պրոցեսի սկզբում, աստիճանաբար նվազելով ժամանակի ընթացքում: Այսպես, եթե մեկ ժամից հետո 60 և 50° ստացված պոլիմերներում մեթիլալալին խմբերի պարունակությունն տարբերությունը կազմել է 50%, ապա 3 ժամից հետո այն եղել է միայն 2,50%: Ինչպես և պետք էր սպասել, ացետալացման պրոցեսի արագությունը հաստատուն ջերմաստիճանում ժամանակի ընթացքում խիստ նվազում է (շնորհիվ լուծույթում մրջնալեռնիդի կոնցենտրացիայի և պոլիվինիլալին սպիրտում ազատ հիդրօքսիլալին խմբերի պարունակության նվազման): Այսպես, 55°-ում տառչին մեկ ժամում մեթիլալալին խմբերի աճը կազմել է 180%, երկրորդ ժամում 4,5, իսկ երրորդ ժամում՝ միայն 2,50%: Սակայն, ացետալացման պրոցեսի արագության անկման վրա առավել մեծ չափով ազդում է մասնակիորեն ացետալացված պոլիվինիլալին սպիրտի անջատումը լուծույթից և հետերոգեն միջավայրի գոյացումը: Մեր փորձերի պայմաններում պոլիմերի անջատումը տեղի է ունեցել, երբ մեթիլալալին խմբերի պարունակությունը հասել է մոտավորապես 15—180%-ի: Որքան մեծ է պոլիմերի մոլեկուլալին կշիռը, այնքան մեթիլալալին խմբերի ավելի փոքր պարունակությունն զեպքում տեղի է ունենում պինդ ֆազի գոյացում:

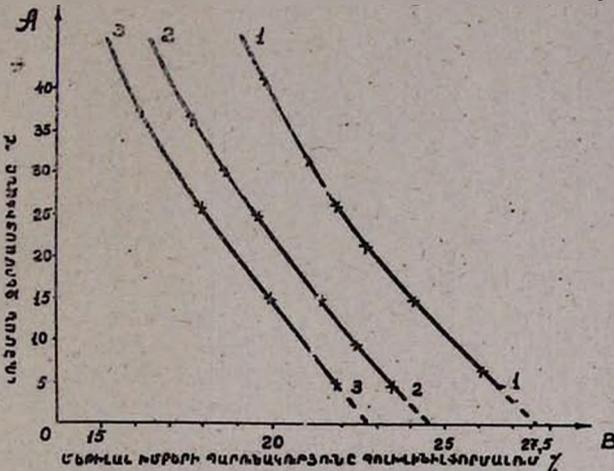
Կատարված փորձերի արդյունքներից երևում է նաև քացախաթթվի նկատելի ազդեցությունը ացետալացման արագության և խորության վրա: Այսպես, եթե քացախաթթվի քացախալուծիչ պայմաններում 55°-ում երկու ժամից հետո մեթիլալալին խմբերի պարունակությունը պոլիմերում եղել է մոտավորապես 180%, իսկ 5 ժամից հետո՝ 22,30%, ապա քացախաթթվի ներկալուծյամբ այն համապատասխանաբար եղել է 220% և 240%:

Մրջնալեռնիդով մասնակի ացետալացված պոլիվինիլալին սպիրտի լուծելիությունը ռեակցիոն միջավայրում: Պոլիվինիլֆորմալէթիլալի ստացման պրոցեսում խիստ կարևոր նշանակություն ունի մրջնալեռնիդով մասնակի ացետալացված պոլիվինիլալին սպիրտի լուծելիությունը ռեակցիոն միջավայրում: Որպեսզի հնարավոր լինի կատարել քացախալեռնիդով հետագա ացետալացումը, անհրաժեշտ է, որ գոյացած պոլիվինիլֆորմալը սառեցման պայմաններում լուծվի ռեակցիոն խառնուրդում. հակառակ դեպքում ացետալացումը տեղի է ունենում միայն պոլիմերի մակերեսին, որը հանդեցնում է ոչ պիտանի պոլիվինիլֆորմալէթիլալի գոյացման: Առհասարակ ռեակցիոն խառնուրդում մրջնալեռնիդով մասնակիորեն ացետալացված պոլիվինիլսպիրտի լուծելիությունը կախված է ջերմաստիճանից, պոլիմերի մոլեկուլալին կշռից և նրանում մեթիլալալին խմբերի պարունակությունից: Այդ կապակցությունը բացահայտելու նպատակով ուսումնասիրել ենք պոլիմերացման 3 տարբեր աստիճանի (580, 1100, 410) պոլիվինիլալին սպիրտի ացետալացումը մրջնալեռնիդով: Առաջին երկու պոլիմերների ացետալացումը կատարվել է հիդրոլիզատում, իսկ վերջինինը՝ ջրային լուծույթում: Բոլոր փորձերը կատարվել են 55°-ում, 1,50%-անոց աղաթթվի ներկալուծյամբ. լուրաքանչլուր մեկ մոլ պոլիվինիլալին սպիրտին տրվել է 0,35 մոլ ֆորմալեռնիդ:

Յուրաքանչյուր տիպի պոլիմերի համար կատարվել է 6 փորձ, որոնք ըստ ացետալացման ժամանակի տարբերվել են 1/2-ական ժամով, սկսվելով առաջին 2,5 ժամից հետո: Ացետալացման ընդհանուր տևողությունը եղել է 5 ժամ: Սահմանված տևողությունը լրանալուց հետո ռեակցիոն խառնուրդը

սառնցվել է և որոշվել է ալին ջերմաստիճանը, որի պայմաններում գոյացած պոլիվինիլֆորմալը լրիվ լուծվել է, առաջացնելով հոմոգեն լուծույթ. ապա լուծույթից նստեցվել է պոլիմերը և նրանում որոշվել է մեթիլալալին խմբերի պարունակությունը: Փորձերի արդյունքները բերված են 2 նկարում:

Ինչպես երևում է փորձի արդյունքներից, պոլիվինիլալին սպիրտում մեթիլալալին խմբերի աճման հետ միասին նրա լուծելիությունը ռեակցիոն խառնուրդում նվազում է: Այսպես, 22,5% մեթիլալալին խմբերի պարունակության դեպքում (կոր 1—1) պոլիմերը լուծվել է 20°-ում, իսկ 25% պարունակության դեպքում՝ 10°-ում: Ռեակցիոն միջավայրում պոլիվինիլֆորմալի լուծելիությունը նվազում է նաև պոլիմերի մոլեկուլալին կշռի աճ-



Նկ. 2. Մըջնալիքեհիդով մասնակիորեն ացեալացված պոլիվինիլալին սպիրտում մեթիլալալին խմբերի պարունակութան ազդեցութունը պոլիմերի լուծման ջերմաստիճանի վրա: Պոլիվինիլացետատի պոլիմերացման աստիճանը՝ 1—1 580, 2—2 1100, 3—3 410 (քաղախաթթվի բացակայության պայմաններում):

ման հետևանքով: Այսպես, 15°-ում լուծված պոլիվինիլֆորմալը պարունակել է 24% մեթիլալալին խմբեր, երբ նրա պոլիմերացման աստիճանը եղել է 580, մինչդեռ նույն ջերմաստիճանում լուծված 1100 պոլիմերացման աստիճանի պոլիվինիլֆորմալը՝ պարունակել է միայն 21,5% մեթիլալալին խմբեր:

Պոլիվինիլֆորմալի լուծելիության վրա ավելի մեծ չափով ազդում է ռեակցիոն միջավայրում քաղախաթթվի առկայությունը: Այսպես, 25,5% մեթիլալալին խմբեր պարունակող պոլիվինիլֆորմալը ռեակցիոն միջավայրում լուծվել է 6°-ում (կոր 1—1), մինչդեռ քաղախաթթվի բացակայության դեպքում (կոր 3—3) այդ նույն ջերմաստիճանում լուծված պոլիվինիլֆորմալը պարունակել է 21,7% մեթիլալալին խմբեր, թեև այս դեպքում պոլիմերի մոլեկուլալին կշիռը ավելի փոքր է եղել: Այսպիսով, քաղախաթթվի առկայությունը հիդրոլիզատում հնարավորություն է ստեղծում ստանալ մեթիլալալին խմբերի ավելի մեծ պարունակությամբ պոլիվինիլֆորմալ (հետևաբար և պոլիվինիլֆորմալի էթիլալ):

Պոլիվինիլալին սպիրտի ացետալացման խորության և նրա լուծելիության վրա քաղախաթթվի կոնցենտրացիալի ազդեցությունը պարզելու

համար կատարվել են նաև մի քանի փորձեր, լուծույթում ունենալով քացախաթթվի ավելի բարձր կոնցենտրացիաներ՝ 12,5, 15, 20 և 25⁰/₀: Այդ նպատակով վերը բերված բաղադրության հիդրոլիզատին ավելացվել է քացախաթթու, հասցնելով նրա կոնցենտրացիան սահմանված մեծության և այնուհետև այդ միջավայրում կատարվել է ացետալացումը մրջնալիզհիդրոլ, հաստատուն ջերմաստիճանում, որից հետո կատարվել է սառեցում, որոշվել է սեպարիտի միջավայրում պոլիմերի լուծվելու ջերմաստիճանը, իսկ վերջրված պոլիմերի նմուշում՝ մեթիլալալին խմբերի պարունակությունը: Այս փորձերում ֆորմալդեհիդի և պոլիվինիլսպիրտի մոլալին հարաբերությունը եղել է 0,4 մոլ/մոլ: Փորձերի արդյունքները բերված են 1 աղյուսակում:

Աղյուսակ I

Քացախաթթվի խտությունը % -ով	Ացետալացման ջերմաստիճանը °C	Փորձի տևողու- թյունը Ժամե- րով	Ֆորմալդեհիդի և պոլիվինիլ- ալին սպիրտի մոլ-հարաբե- րությունը մոլ/մոլ	Պոլիմերի ֆոր- մալի լուծվելու ջերմաստի- ճանը °C	Մեթիլալալին խմբերի պար- ունակու- թյունը % -ով
12,5	53	5	0,4	8	27,5
15	53	5	0,4	7	28,0
20	53	5	0,4	8	28,2
25	53	5	0,4	6	28,3

Ինչպես երևում է բերված տվյալներից, սեպարիտի միջավայրում քացախաթթվի խտության աճման հետ աճում է ացետալացման խտությունը, սակայն այն տեղի է ունենում թթվի մինչև 15⁰/₀ խտության սահմաններում:

Նատրիումի պերքլորատի և բիսուլֆիտի ազդեցություները պոլիվինիլսպիրտի ացետալացման արագության և խորության վրա: Նախորդ հաղորդումներում [1, 2] ասված էր, որ պոլիվինիլացետատի ջրալին դիսպերսիայի հիդրոլիզի պրոցեսում ոչ մեծ քանակով նատրիումի պերքլորատի առկայությունն զգալի չափով արագացնում է այդ պրոցեսը, իսկ նատրիումի մետաբիսուլֆիտի կամ բիսուլֆիտի ներկայությունը թույլ է տալիս ստանալ անգույն հիդրոլիզատ, որից ստացված պոլիվինիլալին սպիրտը և նրա ածանցյալները աչքի են ընկնում ավելի լավ որակով: Այդ տեսակետից հետաքրքրություն է ներկայացնում թե հիդրոլիզատում այդ նյութերի առկայությունն ինչպե՞ս է անդրադառնում պոլիվինիլսպիրտի ացետալացման արագության և խորության վրա:

Այդ պարզելու նպատակով պոլիվինիլացետատալին էմուլսիան որում պոլիմերի միջին մոլեկուլային կշիռը եղել է 47500, ենթարկվել է հիդրոլիզի 85⁰-ում, երեք տարբեր պայմաններում՝ ա) միայն 1,5⁰/₀ աղաթթվի, բ) 1,5⁰/₀ աղաթթվի և 0,2⁰/₀ նատրիումի պերքլորատի և գ) 1,5⁰/₀ աղաթթվի ու 0,3⁰/₀ բիսուլֆիտի ներկայությամբ:

Ստացված հիդրոլիզատները (պոլիվինիլսպիրտի պարունակությունը 7,6⁰/₀, քացախաթթվինը՝ 7,4⁰/₀) 55⁰-ում ենթարկվել են մրջնալիզհիդրոլ ացետալացման 4,5 ժամում, 0,35 մոլ/մոլ հարաբերությամբ: Փորձերի արդյունքները բերված են 2 աղյուսակում:

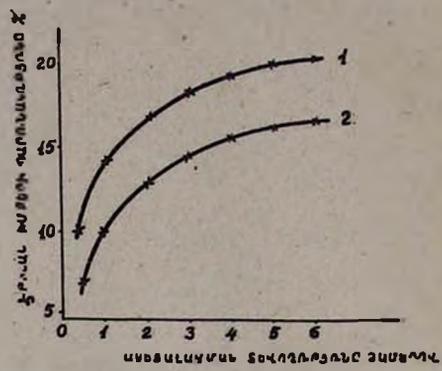
Հիդրոլիզ պայմանները	Մեթիլալան խմբերի պարունակությունը % -ով փորձերի տարբեր տեղումնայն պայմաններում					
	1 ժամ	2 ժամ	3 ժամ	3,5 ժամ	4 ժամ	4,5 ժամ
1,5% աղաթթվի ներկայությամբ	17,2	20,5	22,5	23,4	24,0	24,5
1,5% աղաթթվի և 0,2% պերբորատի ներկայությամբ	18,8	21,9	23,7	24,1	24,5	24,8
1,5% աղաթթվի և 0,3% բիսուլֆիտի ներկայությամբ	16,3	19,3	22,1	23,0	23,7	24,1

Բերված տվյալներից երևում է, որ հիդրոլիզատում նատրիումի պերքլորատի առկայությունը նկատելիորեն արագացնում է ացետալացման պրոցեսը, իսկ բիսուլֆիտի ներկայությունն այն մասամբ դանդաղեցնում է: Երկու դեպքում էլ այդ ազդեցությունները հատկապես զգալի են պրոցեսի սկզբնական շրջանում: Սահմանված ժամկետի վերջում ստացված պոլիվինիլֆորմալում մեթիլալան խմբերի բաղադրությունը քիչ չափով է տարբերվում: Պետք է ենթադրել, որ սեակցիոն միջավայրում նատրիումի պերքլորատը և բիսուլֆիտը վերածվում են համապատասխան թթուների (HClO_3 , H_2SO_3), որի հետևանքով HCl -ի կոնցենտրացիան մասամբ նվազում է, և քանի որ HClO_4 -ի դիսոցման աստիճանն ավելի մեծ է, քան HCl -ինը, իսկ H_2SO_3 -ինը՝ ավելի փոքր, ապա առաջին դեպքում ացետալացման ռեակցիայի արագությունը պետք է աճի, իսկ երկրորդ դեպքում՝ նվազի: Ացետալացման պրոցեսի տևողությունը սահմանելիս հավանաբար այդ պետք է ի նկատի առնվի: Բերված փորձերի պայմաններում, ըստ երևույթին, միայն 1,5% աղաթթվի ներկայությամբ այդ տևողությունը պետք է լինի 4—4,5 ժամ, նատրիումի պերքլորատի ներկայությամբ՝ 3,5—4 ժամ, իսկ բիսուլֆիտի ներկայությամբ՝ 4,5—5 ժամ:

Պոլիվինիլֆորմալի ացետալացումը քաղցածրագեներով: Այս շարքի փորձերը կատարվել են երկու տարբեր քանակությամբ մեթիլալան խմբեր պարունակող պոլիվինիլֆորմալի հետ, ընդ որում նրանց ելանյութ պոլիմերի (պոլիվինիլացետատի) մածուցիկությունները եղել են նույնը (15,2 սպ.): Երկու նմուշների համար էլ ացետալացման միջավայրը հիդրոլիզատը պարունակել է 8,0% պոլիվինիլալանի սպիրտ, 7,9% քացախաթթու, 1,5% աղաթթու, քացախալոնինի տրվել է պոլիվինիլալանի սպիրտի նկատմամբ 0,9 մոլային հարաբերությամբ: Նմուշներից մեկում մեթիլալան խմբերի պարունակությունը եղել է 20,2%, մյուսում՝ 24,7%: Ացետալացումը կատարվել է հետևյալ պայմաններում. 5—8°-ի սահմաններում՝ 1 ժամ, 10—12°-ում՝ 1 ժամ, 20°-ում՝ 2 ժամ, 30°-ում՝ 1 ժամ և 40°-ում՝ 1 ժամ տևողությամբ: Փորձերի ընթացքում ժամանակ առ ժամանակ վերցրվել է պոլիմերի նմուշ, այն վիզվել է մինչև թթվի լրիվ հեռանալը, չորացվել է և նրանում պոլյարոգրաֆիական անալիզի միջոցով որոշվել է էթիլալան խմբերի պարունակությունը:

Փորձերի արդյունքները բերված են 3 նկարում:
 Ինչպես երևում է նկարից, ացետալացման սկզբնական շրջանում (այսինքն հոմոգեն միջավայրում) պրոցեսն ընթանում է բավականաչափ մեծ արագությամբ: Այսպես, առաջին մեկ ժամում էթիլալան խմբերի պարունակությունը

նակութիւնը պոլիմերի նմուշներից մեկում եղել է $14,20\%$, մյուսում՝ $10,20\%$, մինչդեռ մնացած 5 ժամում նրանց պարունակութիւնն աճել է առաջին ղեպքում 60% -ով, երկրորդ ղեպքում՝ $6,50\%$ -ով, այսինքն, հետերոգեն միջավայրի գոյացումից հետո ացետալացման արագութիւնը խիստ նվազել է, չնայած որ այդ շրջանում պրոցեսը կատարվել է ավելի բարձր ջերմաստիճանում և քացախալոգնիդի մեծ ավելցուկի պայմաններում: Հետերոգեն շրջանում ացետալացման պրոցեսի դանդաղացումը պետք է քացատորրել նաև պոլիմերում ակտիվ հիւրօքսիլային խմբերի պակասելով:



Նկ. 3. Գրակնիտիֆորմալի ացետալացումը քացախալոգնիդով: Մեթիլալային խմբերի սկզբնական պարունակութիւնը՝ 1— $20,20\%$, 2— $24,70\%$:

Ինչպես և պետք էր սպասել, էթիլալային խմբերի պարունակութիւնն առավել մեծ է քան նմուշում, որում մեթիլալային խմբերի պարունակութիւնը փոքր է եղել: Այսպես, պրոցեսի վերջում առաջին նմուշում էթիլալային խմբերի պարունակութիւնը եղել է $20,20\%$, մյուսում՝ $16,70\%$: Նկատվում է նաև, որ անկախ սկզբնական պոլիմերում մեթիլալային խմբերի պարունակութիւնից, վերջնական պրոդուկտներում ացետալային խմբերի պարունակութիւնը համարյա նույնն է՝ առաջին նմուշում $20,20\% + 18,30\% = 38,50\%$, իսկ երկրորդում՝ $16,70\% + 22,10\% = 38,80\%$: Այստեղ $18,30\%$ և $22,10\%$ -ը նմուշներում պոլլարոգրաֆիական անալիզով որոշված ացետալացման պրոցեսի վերջում մեթիլալային խմբերի պարունակութիւններն են: Դա նշանակում է, որ առաջին ղեպքում պոլիվինիլային սպիրտի հիդրօքսիլային խմբերի $77,80\%$ -ը փոխարինված է ացետալային խմբերով, իսկ երկրորդ ղեպքում՝ $78,40\%$ -ը: Ինչպես հայտնի է [5], տեսականորեն հնարավոր է ացետալային խմբերով փոխարինել պոլիվինիլային սպիրտի հիդրօքսիլային խմբերի ոչ ավելի քան $86,470\%$ -ը: Ուշակովը [6] նշում է, որ հոմոգեն միջավայրում հաջողվում է հասնել մինչև $90-95\%$ փոխարինման: Մյուս կողմից հայտնի է, որ հետերոգեն միջավայրում հիդրօքսիլային խմբերի փոխարինումը $80-82\%$ -ից չի անցնում: Փոփոխելով փորձերի պայմանները (ջերմաստիճանը, տեղութիւնը, քացախալոգնիդի քանակը) մեզ չհաջողվեց ստանալ պոլիվինիլֆորմալէթիլալ, որում հիդրօքսիլային խմբերի փոխարինումը անցներ 80% -ից: Դրա հետ մեկտեղ նկատվում է, որ առանձին ղեպքերում, պոլիվինիլային սպիրտի հիդրօքսիլային խմբերի միայն $74-75\%$ -ն է փոխարինվում ացետալային խմբերով: Մի քանի ստուգողական փորձերի միջոցով պարզվել է, որ այդ տեղի է ունենում քան ղեպքերում, երբ պոլիմերի պոլիմերացման աստիճանն ավելի մեծ է լինում (1000 և ավելի) և երբ պոլիվինիլֆորմալէթիլալի մասնիկները խոշոր են ստացվում: Մյուս կողմից, ացետալացման երկրորդ շրջանում գոյացած պոլիվինիլֆորմալէթիլալի մասնիկների մեծութիւնը կախված է պոլիվինիլային սպիրտի մոլեկուլային կշռից, նրա կոնցենտրացիայից

լուծույթում, մեթիլալալին խմբերի պարունակությունից և ացետալացման շրջանի ջերմաստիճանից:

Որպես կանոն, պոլիմերի մոլեկուլալին կշռի և նրանում մեթիլալալին խմբերի պարունակության աճը, ինչպես նաև ռեակցիոն միջավայրում պոլիվինիլֆորմալի կոնցենտրացիայի և ացետալացման ջերմաստիճանի նվազումը հանգեցնում է ավելի մանրահատիկ պոլիվինիլֆորմալեթիլալի գոյացման: Ինչպես ասված է վերը, պոլիվինիլֆորմալեթիլալի ստացման համար երաշխավորվում է $12 - 15 \pm 1$ սպ. մածուցիկության պոլիվինիլացետատ: Միաժամանակ ցուլց է տրված, որ ալդպիսի պոլիմերից ստացված պոլիվինիլսպիրտում մրջնալոբհիդոլ ացետալացման միջոցով մեթիլալալին խմբերի պարունակությունը կարելի է հասցնել մինչև $24 - 25\%$ -ի: Այս պայմաններում մանրահատիկ պոլիվինիլֆորմալեթիլալ ստանալու համար նպատակահարմար է ացետալացումը քացախալոբհիդոլ կատարել սկզբում $5 - 8^\circ$ -ի սահմաններում 1 ժամից ոչ պակաս տեղում թլամբ, լուծույթում ունենալով $7,5\% \pm 0,5\%$ պոլիվինիլֆորմալ:

ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Նոսր քացախաթթվի միջավայրում (հիդրոլիզատում) մրջնալոբհիդոլ պոլիվինիլալին սպիրտի ացետալացումն ընթանում է ավելի մեծ արագությունով և ռեբում է գոյացած պոլիվինիլֆորմալում մեթիլալալին խմբերի ավելի մեծ պարունակության (ավելի քան 25%), շնորհիվ տվյալ միջավայրում վերջինիս ավելի լավ լուծելիություն: Ացետալացումը նպատակահարմար է կատարել $4 - 5$ ժամում $50 - 55^\circ$ մրջնալոբհիդի և պոլիվինիլսպիրտի $1:0,35$ մոլմոլ հարաբերության պայմաններում:

2. Պոլիվինիլֆորմալեթիլալում էթիլալալին խմբերի պարունակությունը կախված է պոլիվինիլֆորմալում մեթիլալալին խմբերի սկզբնական պարունակությունից. այն նվազում է վերջինիս աճմանը զուգընթաց:

Քացախաթթվի խտությունը ռեակցիոն միջավայրում $12 - 15\%$ -ի հասցնելու միջոցով կարելի է մեթիլալալին խմբերի պարունակությունը պոլիվինիլֆորմալում հասցնել մինչև $27 - 28\%$ -ը:

3. Ացետալացման միջավայրում ոչ մեծ քանակով քլորաթթվի աղերի ներկալությունը նկատելիորեն արագացնում է ացետալացման պրոցեսը, իսկ նատրիումի բիսուլֆիտի ներկալությունը այն մասամբ դանդաղեցնում է:

4. Հիդրոլիզատի միջավայրում մրջնալոբհիդոլ և քացախալոբհիդոլ պոլիվինիլալին սպիրտի հաջորդական ացետալացմամբ կարելի է հասնել հիդրոքսիլալին խմբերի $78 - 80\%$ փոխարինման:

5. Հիդրոլիզատում քացախալոբհիդոլ պոլիվինիլֆորմալի ացետալացումը նպատակահարմար է կատարել պոլիմերի $7,5\% \pm 0,5\%$ պարունակության լուծույթում, քացախալոբհիդի և պոլիմերի հարաբերությունն ունենալով $0,8 - 0,9$ մոլմոլ, միջավայրի ջերմաստիճանն առաջին ժամվա ընթացքում պահպանելով $5 - 8^\circ$ -ի սահմաններում:

Երևանի Կ. Մարքի անվան
պոլիտեխնիկական ինստիտուտ

А. Г. Саядян, К. С. Кочарян

Получение поливинилформальэтилала из водной дисперсии поливинилацетата

III. Последовательное ацеталирование поливинилового спирта формальдегидом и ацетальдегидом в среде разбавленной уксусной кислоты

Резюме

Ацеталирование поливинилового спирта формальдегидом и ацетальдегидом изучалось в среде, содержащей 7,5—8,5% поливинилового спирта, 1,5% соляной кислоты и 7—8% уксусной кислоты, образующейся при гидролизе 13—14%-ной водной дисперсии поливинилацетата. В нескольких опытах реакционная среда содержала также 0,2—0,3% перхлората натрия или метабисульфита (бисульфита) натрия, из которых первый добавляется при гидролизе для ускорения процесса, а второй — для обесцвечивания гидролизата. Степень полимеризации исходного поливинилацетата за редким исключением составляла 500—650. Проведены также контрольные опыты в отсутствие уксусной кислоты. Во всех опытах отношение формальдегида и поливинилового спирта равнялось 0,35 моль/моль, а ацетальдегида — 0,9 моль/моль. Проверено также влияние концентрации уксусной кислоты в реакционной среде на глубину ацеталирования. Содержание метилальных и этилальных групп в поливинилформальэтилале определялось полярографическим анализом. Установлено, что ацеталирование поливинилового спирта формальдегидом в исследуемой среде протекает с относительно большой скоростью и приводит к образованию поливинилформала с повышенным содержанием метилальных групп (выше 25%) благодаря повышению растворимости поливинилформала в данной среде. Увеличением концентрации уксусной кислоты до 12—15% содержание метилальных групп в поливинилформале можно довести до 28%. Наличие в реакционной среде перхлората натрия заметно ускоряет процесс ацеталирования, а бисульфита натрия — несколько замедляет его. Рекомендуется ацеталирование поливинилового спирта в гидролизате вести при 50—55° в течение 4—5 часов при соотношении формальдегида и поливинилового спирта 1:0,35 моль/моль.

Ацеталированием поливинилформала ацетальдегидом в среде разбавленной уксусной кислоты (гидролизата) можно достичь 78—80%-ного замещения гидроксильных групп; при этом содержание этилальных групп в поливинилформальэтилале тем меньше, чем больше содержание метилальных групп в поливинилформале.

С целью получения мелкозернистого поливинилформальэтилала целесообразно вторую стадию ацеталирования вести при $7,5 \pm 0,5\%$ -ном содержании полимера в растворе при следующем температурном режиме: в течение первого часа ацеталирования при 5—8° в течение

второго—при 10—12°, с последующим повышением температуры за каждый час до 8—10°, с доведением ее до 45°. При этом соотношение ацетальдегида и поливинилового спирта должно составлять не менее 0,8 моль/моль.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, Ш. А. Канкяни, К. С. Кочарян, А. А. Айвазян, Научно-техн. сборник Госкомитета по координации при Совете Министров АрмССР (хим. технология) 1, 4 (1962).
2. А. Г. Саядян, К. С. Кочарян, Ж. А. Казарян, А. Г. Азизян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, (1964).
3. *Jamada Kato*, *Chemical High Polymers* 8, 263 (1949).
4. *Platzer*, *Modern Plastics* 28, 142 (1951)
5. *Flory*, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 1518 (1939).
6. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные. 1. АН СССР, Москва, 1960, 340.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Э. Айказян, С. Исабекян и А. Дургарян

Полярографическое поведение
полигалоидорганических соединений

Восстановление метилпентахлорэтилкетона

Среди большого числа работ, посвященных полярографическому восстановлению галоидорганических соединений, лишь немногие относятся к изучению полигалоидпроизводных. Из этих соединений, в аспекте связи между их строением и полярографическим поведением, особый интерес представляют те, в молекулах которых при двух соседних углеродных атомах имеется более двух атомов галоида.

Как было указано Штакельбергом [1] и позже другими, при полярографическом восстановлении полигалоидорганических соединений на капельном ртутном электроде происходит отщепление вицинальных атомов галоида с образованием двойной связи. Так, α, α' -дибромянтарная кислота полярографически восстанавливается с образованием, в зависимости от условий, малеиновой или фумаровой кислоты [2].

α, β -Дибромпропионитрил восстанавливается в акрилонитрил [3] с одновременным отщеплением двух атомов брома. Розенталь и другие [4] показали, что в первой стадии полярографического восстановления 1,1,1,2-тетрахлор-бис-(*п*-хлорфенил)-этана образуется 1,1-дихлор-бис-(*п*-хлорфенил)-этен. Джура и Гол [5] изучали полярографическое поведение ряда соединений типа $\text{СНХ}=\text{СХУ}$, $\text{СН}_2\text{X}-\text{СНХУ}$, $\text{СН}_2\text{X}-\text{СХ}_2\text{У}$, $\text{СНХ}_2-\text{СХ}_2\text{У}$, где X — атом хлора, Y — карбоксил, эфирная, амидная, нитрильная группы. Во всех случаях в первой стадии восстановления этих соединений наблюдалось одновременное отщепление двух атомов хлора с образованием двойной связи.

Нами изучалось полярографическое восстановление метилпентахлорэтилкетона*.

Полярограммы снимались самозаписывающим полярографом типа 7-77-4/в. Применялся цилиндрический капилляр, имеющий следующие характеристики: $r = 3 \text{ сек}$, $m = 3,3 \text{ мг/сек}$, $h = 41 \text{ см}$ в 0,1 н. КСl при разомкнутой цепи. Анодом служил насыщенный каломельный электрод (нас. к. э). Потенциалы электрода измерялись потенциометрически по отношению к нас. к. э. Исследуемые метилпентахлорэтилкетон, метилтрихлорвинилкетон [6] и метил- β -хлорвинилкетон [7] син-

* Синтезирован А. Н. Акопяном с сотрудниками [6].

тезированы по имеющимся прописям и очищены фракционной перегонкой. Поляррографирование и препаративный электролиз на большой поверхности ртути при заданном потенциале проводились в водноэтанольных буферных растворах (содержание этанола 20%).

Метилпентахлорэтилкетон вызывает пять поляррографических волн в кислой и четыре волны в нейтральной и щелочной средах.

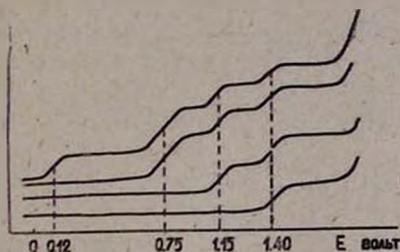


Рис. 1. Поляррограммы восстановления (сверху вниз): $0,5 \cdot 10^{-3}$ н. метилпентахлорэтилкетона, $0,5 \cdot 10^{-3}$ н. метилтрихлорвинилкетона, $0,5 \cdot 10^{-3}$ н. метилхлорвинилкетона и $0,6 \cdot 10^{-3}$ н. метилвинилкетона.

Наблюдаемые в кислой среде четвертая и пятая волны имеют одинаковую высоту и соответствуют одноэлектронному процессу. Первая и третья волны также имеют одинаковую высоту, дважды превышающую высоту четвертой и пятой волн, и соответствуют двухэлектронному процессу. Наконец, вторая волна, имеющая двукратную высоту первой и третьей волн, отражает четырехэлектронный процесс. От pH зависит только четвертая волна, потенциал полу волны которой в интервале pH 2—7 смещается от 1,05 до 1,40 в. При pH 7 эта волна сливается с последней, пятой волной, образуя одну двухэлектронную независимую от pH волну. Прямолинейная зависимость величины предельного тока от \sqrt{h} , концентрации и малая зависимость от температуры (2,1% на 1°) свидетельствуют о диффузионном характере предельного тока всех наблюдаемых поляррографических волн.

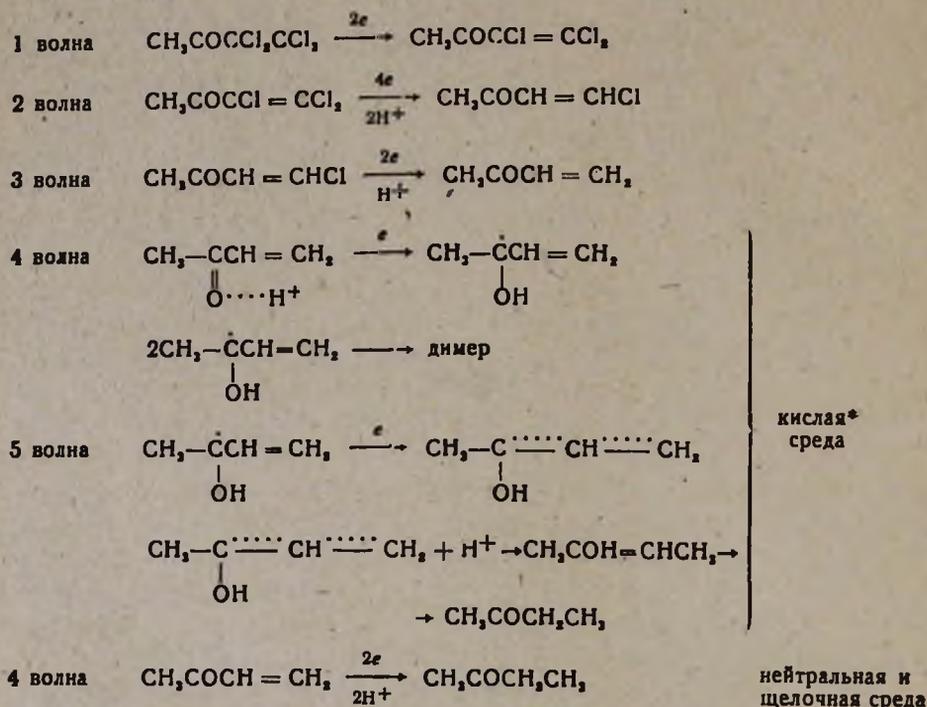
Конечным продуктом восстановления метилпентахлорэтилкетона оказался метилэтилкетон. Наиболее вероятной реакцией, соответствующей первой двухэлектронной стадии восстановления метилпентахлорэтилкетона, является, по-видимому, отщепление двух вицинальных атомов хлора одновременно с образованием двойной связи. В самом деле, метилтрихлорвинилкетон восстанавливается на капельном ртутном электроде, вызывая четыре поляррографические волны в кислой среде и три — в нейтральной. Эти волны идентичны соответствующим волнам восстановления метилпентахлорэтилкетона по высотам и по потенциалам полу волн. Препаративным восстановлением метилтрихлорвинилкетона при потенциалах 1,2 и 1,6 в в борнощелочном буфере с pH 10 получены метил-β-хлорвинилкетон и метилэтилкетон.

Эти данные свидетельствуют о том, что результатом первой четырехэлектронной стадии восстановления метилтрихлорвинилкетона является замещение двух атомов галоида водородом с образованием метил-β-хлорвинилкетона.

Метил-β-хлорвинилкетон вызывает три поляррографические волны в кислой среде и две в нейтральной и щелочной средах. Эти волны идентичны соответствующим волнам восстановления метилпен-

тахлорэтилкетона и метилтрихлорвинилкетона. Наконец, полярографическое восстановление метилвинилкетона характеризуется двумя одноэлектронными волнами в кислой среде, что соответствует восстановлению его протонизированной формы. В нейтральной и щелочной средах наблюдается одна двухэлектронная волна [8]. Описанные волны точно совпадают с последними волнами восстановления названных выше кетонов.

Таким образом, восстановление метилпентахлорэтилкетона на капельном ртутном электроде можно представить следующей схемой:



Четырехэлектронный процесс восстановления метилтрихлорвинилкетона можно представить следующим образом. Первоначально молекула присоединяет два электрона, вследствие чего отщепляются два атома хлора от соседних углеродных атомов с образованием тройной связи, которая тут же восстанавливается с присоединением двух электронов и двух протонов. Подобная схема предложена для случая восстановления 2,3-дихлоракрилонитрила [5].

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 2 X 1964

* На возможную роль кетоэнольной таутомерии в полярографическом восстановлении α,β -ненасыщенных кетонов указано Зуманом [9].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. W. Stakelburg, W. Strake, Z. Elektrochem. 53, 118 (1949).
2. P. Y. Elving, I. Rosenthal, A. J. Martin, J. Am. Chem. Soc. 77, 5218 (1955).
3. Л. Г. Феоктистов, С. И. Жданов, Изв. АН СССР. ОХН 1962, 2127; 1963, 45.
4. I. Rosenthal, G. Frisone, R. J. LaCosta, Anal. Chém. 23, 1639 (1951).
5. W. H. Jura, R. J. Gaul, J. Am. Chem. Soc. 80, 543 (1958).
6. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Джавадян, ЖОХ 33, 2965 (1963).
7. F. Asinger, L. Schröder, S. Hoffman, Lieb. Ann. 648, 83 (1961).
8. E. I. Fulmer, J. J. Kolfsbanch, J. A. Underkofler, J. Ind. Eng. Chem. 16, 469 (1944); C. W. Johnson, C. G. Overberger, W. J. Seagers, J. Am. Chem. Soc. 75, 1495 (1953).
9. P. Zuman, Nature 192, 655 (1961).

Л. Г. Мушегян и В. М. Тараян

К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения

Показано, что в условиях фотометрического определения рения при использовании избытка двуххлористого олова и роданида образуется соответствующий комплекс четырехвалентного рения [1—4]. Определен состав комплекса и рассчитана константа устойчивости [3]. Следовало также выяснить, существуют ли роданидные комплексные соединения для пяти- и шестивалентного рения. Этому вопросу посвящается данное краткое сообщение.

Для получения указанных соединений рения раствор перрената в 4—5 н. HCl восстанавливается в присутствии избытка роданида добавлением рассчитанного количества раствора двухвалентного олова. Исходными растворами служили раствор перрената калия и раствор двуххлористого олова, полученного растворением металлического олова в соляной кислоте [3]. Концентрация Sn^{2+} в нем определялась йодометрически.

Раствор, полученный смешением изомолярных растворов перрената и двуххлористого олова при соотношении $\text{Re}^{\text{VII}}:\text{Sn}^{\text{II}} = 1:1$, в присутствии избытка роданида был окрашен в желто-зеленый цвет. Кривая светопоглощения этого раствора, снятая на спектрофотометре СФ 4, приведена на рисунке 1 (кривая 2). Максимум на кривой светопоглощения для полученного роданидного соединения $\text{Re}(\text{V})$ наблюдается при длине волны 350 мкм, соответствующее же роданидное комплексное соединение $\text{Re}(\text{IV})$ характеризуется максимумом светопоглощения в области спектра 420 мкм [3] (рис. 1, кривая 1).

При исследовании системы $\text{Re}^{\text{V}}-\text{SCN}^-$ методом Остромысленского—Джоба с использованием фотометра ФЭК-Н-56 при длине волны 364 мкм (светофильтр № 2) оказалось, что в зависимости от концентрации исходных растворов окрашенное соединение $\text{Re}(\text{V})$ образуется при соотношении $\text{Re}^{\text{V}}:\text{SCN}^-$ 1:3, 1:2 и 1:1 (рис. 2). Показано также, что максимум светопоглощения на кривых изомолярных серий наблюдается при указанных соотношениях независимо от того, в каком участке спектра измеряется оптическая плотность (рис. 3 и 4). Таким образом, в зависимости от концентрации исследуемого раствора меняется число групп SCN^- в роданидном комплексе $\text{Re}(\text{V})$, но при каждой данной концентрации исходных растворов образуется один комплекс соответствующего состава.

Ионообменно-хроматографическим методом было установлено, что роданидный комплекс $\text{Re}(\text{V})$, полученный при большом избытке

роданида и соотношении $\text{Re}^{\text{V}}:\text{SCN}^-$ 1:3 (с общей молярной концентрацией $= 2 \cdot 10^{-3}$), имеет анионный характер.

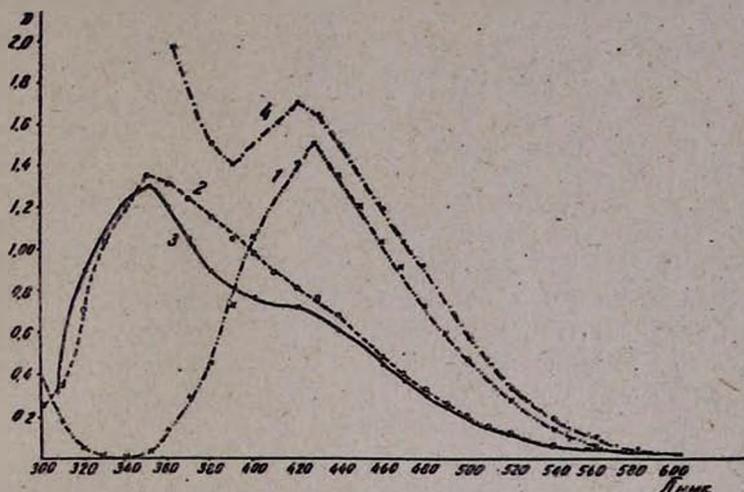


Рис. 1. Кривые светопоглощения рений-роданидных комплексов (в присутствии избытка роданида). 1— $5 \cdot 10^{-5}$ н. раствор роданидного комплекса $\text{Re}(\text{IV})$; 2— $1 \cdot 10^{-4}$ н. раствор роданидного комплекса $\text{Re}(\text{V})$; 3— $1 \cdot 10^{-4}$ н. растворы перрената и двухвалентного олова при соотношении 1:0,5; 4—раствор № 3 через сутки.

Кривые светопоглощения растворов, содержащих Re^{VII} и Sn^{II} в молярном соотношении $= 1:0,5$, т. е. шестивалентное соединение рения, приведены на рисунке 1 (кривая 3). Кривая практически схожа с кривой светопоглощения $\text{Re}(\text{V})$ (кривая 2). Последнее, по-видимому, говорит о том, что при указанном соотношении $\text{Re}^{\text{VII}}:\text{Sn}^{\text{II}}$ в присутствии избытка роданида создаются предпосылки для образования роданидного комплекса пятивалентного рения и таким путем подтвердить существование роданидного комплекса рения (VI) не удается.

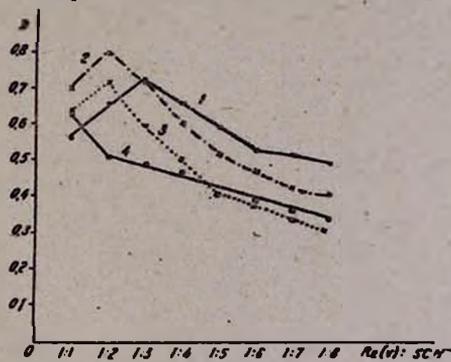


Рис. 2. Изомолярная серия системы $\text{Re}^{\text{V}}-\text{SCN}^-$ при общей молярной концентрации (в моль/л); 1— $4 \cdot 10^{-3}$, $l = 0,1$ см; 2— $2 \cdot 10^{-3}$, $l = 0,5$ см; 3— $1 \cdot 10^{-3}$, $l = 1$ см; 4— $5 \cdot 10^{-4}$, $l = 3$ см ($\lambda = 364$ м.мк).

Следует также отметить, что раствор роданидного комплекса $\text{Re}(\text{V})$ в присутствии избытка роданида меняет окраску во времени и через сутки кривая его светопоглощения становится аналогичной кривой светопоглощения раствора роданидного комплекса $\text{Re}(\text{IV})$ (сравнить кривую 4 с кривой 1 рис. 1)

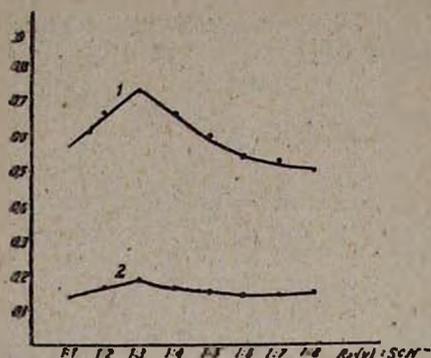


Рис. 3. Изомолярная серия системы $\text{Re}^{\text{V}}-\text{SCN}^-$ при λ 364 (1) и 400 (2) мкм. Общая молярная концентрация Re^{V} и SCN^- $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 0,1$ см.

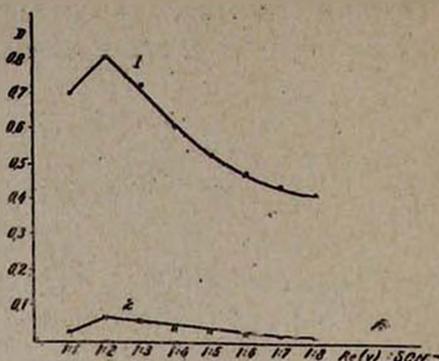


Рис. 4. Изомолярная серия системы $\text{Re}^{\text{V}}-\text{SCN}^-$ при λ 364 (1) и 400 (2) мкм. Общая молярная концентрация Re^{V} и SCN^- $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Это говорит о том, что в присутствии избытка роданида роданидный комплекс $\text{Re}(\text{V})$, восстанавливаясь, переходит в соответствующее соединение $\text{Re}(\text{IV})$.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 26 X 1964

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Е. Н. Овсеян, ДАН АрмССР 25, 7 (1957); 27, 33 (1958).
2. В. М. Тараян, Е. Н. Овсеян, Л. Г. Хачатрян, ДАН АрмССР 33, 169 (1961).
3. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 46 (1964).
4. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, М. Г. Экимян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 296 (1964).

М. Г. Залинян и М. Т. Дангян

Синтез непредельных δ -лактонов

Получение 3-бутил-6-метил-3,4-дигидро- α -пирона

Известны физиологически активные вещества, содержащие ненасыщенную δ -лактонную группу. Однако ненасыщенные δ -лактоны изучены сравнительно мало. Разработан удобный метод получения ненасыщенных δ -лактонов с заместителями в 5,6 положениях [1].

Серноокислотным гидролизом диэтилового эфира бутил- γ -хлоркротилмалоновой кислоты [2] мы получили 5,5-дикарбэтоксинанон-2, а щелочным гидролизом и последующим декарбоксилированием его— α -бутил- γ -ацетилмасляную кислоту. Последняя при нагревании с уксусным ангидридом подверглась лактонизации с образованием δ -непредельного лактона с заместителями в 3,6 положениях. Непредельный лактон легко подвергается аммонолизу концентрированным водным раствором аммиака и алкоголизу в среде абсолютного этилового спирта и сухого хлористого водорода с образованием амида и этилового эфира α -бутил- γ -ацетилмасляной кислоты соответственно.

5,5-Дикарбэтоксинанон-2. В 250 мл колбу, погруженную в охлаждающую смесь (соль—лед), помещено 40,5 г (0,127 моля) диэтилового эфира бутил- γ -хлоркротилмалоновой кислоты и при сильном перемешивании механической мешалкой по частям прилито 31,8 мл концентрированной серной кислоты. При этом реакционная смесь сильно пенилась с бурным выделением хлористого водорода. Смесь оставлена до прекращения выделения хлористого водорода, которое длилось около 30 часов. По окончании реакции при сильном охлаждении и перемешивании прибавлено 80—100 мл воды и перемешивание продолжено 30—50 минут. Выделившийся маслянистый слой отделен от водного, последний нейтрализован 32 г безводного поташа. Водный слой экстрагирован 2—3 раза эфиром (порциями по 50—75 мл), эфирные вытяжки промыты водой и высушены безводным серноокислым натрием. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме при 159—162°/6—7 мм. Получено 26,5 г (69,1%) 5,5-дикарбэтоксинанона-2, который представляет собой бесцветную жидкость с приятным запахом; d_4^{20} 1,0191; n_D^{20} 1,4440. M_{RD} найдено 74,64; вычислено 74,78.

Найдено %: С 62,43; Н 8,98

$C_{15}H_{26}O_5$. Вычислено %: С 62,92; Н 9,09.

Семикарбазон, после перекристаллизации из смеси вода—спирт (3:1) плавится при 124—125°.

Найдено %: С 56,22; Н 8,90; N 12,47
 $C_{16}H_{26}O_5N_2$. Вычислено %: С 56,00; Н 8,40; N 12,24.

α-Бутил-γ-ацетилмасляная кислота. В трехгорлую колбу, соединенную с обратным холодильником и механической мешалкой, влит 21 г гидрата окиси натрия, растворенного в 50 мл воды, и 50 г 5,5-дихлорэтоксинонана-2. Смесь нагревалась на водяной бане 4 часа, после чего образовавшаяся твердая масса растворена в малом количестве воды, дважды экстрагирована эфиром и водный раствор подкислен соляной кислотой. Выделившийся маслянистый слой отделен, а водный несколько раз экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки вместе с основным продуктом высушены безводным сернокислым натрием. После удаления растворителя остаток декарбоксилирован на сплаве Вуда при 160—170°, затем перегнан при 156—164°/6—7 мм. Получено 20,5 г (63%) α-бутил-γ-ацетилмасляной кислоты; n_D^{18} 1,4520. По литературным данным [2], т. кип. 147—149°/7 мм; n_D^{20} 1,4525.

3-Бутил-6-метил-3,4-дигидро-α-пирон. В круглодонную 100 мл колбу помещено 12,3 г α-бутил-γ-ацетилмасляной кислоты, около 50 мл уксусного ангидрида и несколько кусочков фарфора. Колба соединена с обратным холодильником, содержимое ее кипятилось 3 часа. Затем под давлением водоструйного насоса отогнаны уксусный ангидрид и образовавшаяся уксусная кислота, а остаток растворен в эфире и дважды промыт водой. Эфирный слой отделен, высушен безводным сернокислым натрием и перегнан при 109—114°/6 мм. Получено 5,6 г (46%) 3-бутил-6-метил-3,4-дигидро-α-пирона, бесцветной, не растворимой в воде жидкости с характерным запахом; d_4^{20} 0,9748; n_D^{20} 1,4600. MR_D найдено 47,20; вычислено 47,36.

Найдено %: С 71,15; Н 10,11
 $C_{16}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 71,42; Н 9,52.

Аммонолиз. 1 г неопределенного δ-лактона растворен в избытке концентрированного водного раствора аммиака (1:4). При перемешивании и слабом нагревании через несколько минут после испарения избытка аммиака из реакционной среды выпадали белые кристаллы амида α-бутил-γ-ацетилмасляной кислоты, которые после перекристаллизации из воды плавилась при 111—113°. Выход амида 0,75 г (68%).

Найдено %: С 64,23; Н 10,50; N 7,18
 $C_{16}H_{21}O_2N$. Вычислено %: С 64,86; Н 10,16; N 7,62.

Алкоголиз. Раствор 3 г δ-неопределенного лактона в 30 мл абсолютного этилового спирта при охлаждении (лед—соль) насыщен сухим хлористым водородом. Реакционная смесь вылита в 60 мл воды и экстрагирована эфиром. Эфирные вытяжки высушены над сернокислым натрием и перегнаны при 119—121°/6 мм. Получено 1,8 г (58%) этилового эфира α-бутил-γ-ацетилмасляной кислоты; d_4^{20} 0,9404; n_D^{20} 1,4360. MR_D найдено 59,48; вычислено 59,37.

Найдено %: С 67,82; Н 10,50
 $C_{12}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 67,29; Н 10,28.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 20 VII 1964

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, М. Ю. Лурье, ЖОХ 26, 750 (1956); Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, М. Ю. Лурье, ЖОХ 24, 1439 (1954); Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, М. Ю. Лурье, Н. Д. Орлова, ДАН СССР 106, 279 (1956); М. Ю. Лурье, И. С. Трубников, Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, ЖОХ 28, 1351 (1958); Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, Э. С. Сиденко, ЖОХ 29, 319 (1959).
2. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, ЖОХ 17, 975 (1947).

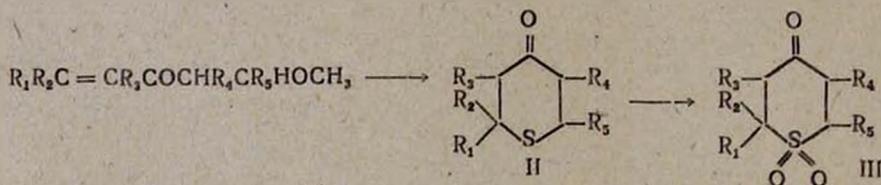
С. А. Вартанян, А. С. Норавян и В. Н. Жамагорцян

Взаимодействие сероводорода с β-метоксикетонами в присутствии серной кислоты

При изучении разнообразных превращений β-метоксикетонов было показано, что метоксильная группа в них подвергается реакциям аминолиты [1], алкоголизы [2], ацидолизы [3].

Известно, что сероводород в растворе спирта в присутствии ацетата натрия реагирует с β-метоксикетонами с образованием β-метокси-тиолов [4], а реакция с дивинилкетонами приводит к образованию соответствующих тетрагидротиопиран-4-онов [5]. Представляло интерес изучить возможность получения этих тиопиранонов непосредственно из β-метоксикетонов, более доступных по сравнению с дивинилкетонами соединений.

При нагревании смеси β-метоксикетонов (I) в растворе сероводорода в присутствии серной кислоты получают тетрагидротиопиран-4-оны с 50–70%-ными выходами:



2,2-Диметилтетрагидротиопиран-4-он (II, $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=$
 $=R_4=R_5=H$). Смесь 130 мл 90%-ного водного раствора метанола и
 9,1 г серной кислоты, охлажденная до 0, –5°, насыщена сероводо-
 родом (привес 9,75 г). К раствору прибавлено 18 г метоксикетона
 (I, $R_1=R_2=CH_3$; $R_3=R_4=R_5=H$), смесь нагревалась в закрытой ампуле
 в течение 40 часов при 80–90°. После соответствующей обработки
 получено 10,7 г (58,85%) 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-она с т. кип.
 84–86°/12 мм; n_D^{20} 1,4940. При охлаждении кристаллизуется, т. пл.
 28–29°.

Семикарбазид, т. пл. 186–187° (из спирта), что соответствует
 литературным данным [4].

2,5-Диметилтетрагидротиопиран-4-он (II, $R_1=R_2=R_4=H$;
 $R_3=R_5=CH_3$). Смесь 4 г метоксикетона (I, $R_1=R_2=R_4=H$; $R_3=R_5=$
 $=CH_3$), 120 мл 9%-ного водного раствора сероводорода, подкислен-
 ная 2 г концентрированной серной кислоты, нагревалась в течение
 34 часов при 80–82°. Получено 2 г (50,0%) 2,5-диметилтетрагидро-
 тиопиран-4-она, который частично закристаллизовался в приемнике,

т. кип. $76^{\circ}/3$ мм; n_D^{20} 1,5020. После перекристаллизации из спирта т. пл. изомера 71° .

2,4-Динитрофенилгидразон жидкого изомера плавился при $188-190^{\circ}$ (из спирта).

Семикарбазид, т. пл. $171-172^{\circ}$; оба плавилась без депрессии с заведомым образцом. Константы обоих изомеров совпадают с приведенными в литературе [5].

5-Метил-2-пропилтетрагидротиопиран-4-он (II, $R_1=R_2=R_4=H$; $R_3=CH_3$; $R_5=C_2H_5$). Смесь 70 мл 90%-ного водного раствора метанола и 4,9 г серной кислоты насыщена сероводородом при охлаждении ледяной водой, затем прибавлено 10 г метоксикетона (I, $R_1=R_2=R_4=H$; $R_3=CH_3$; $R_5=C_2H_5$). Смесь нагревалась в закрытой ампуле в течение 40 часов при $80-90^{\circ}$. Получено 7,4 г ($73,26\%$) 5-метил-2-пропилтетрагидротиопиран-4-она с т. кип. $88-90^{\circ}/10$ мм; n_D^{20} 1,4830; d_4^{20} 0,9599. M_{RD} найдено 51,16; вычислено 49,49.

Найдено %: S 18,52

$C_9H_{16}OS$. Вычислено %: S 18,60.

Семикарбазид, т. пл. $174-176^{\circ}$ (из спирта).

Найдено %: N 18,40; S 14,10

$C_{10}H_{20}N_2OS$. Вычислено %: N 18,34; S 13,97.

Окисление тиопиранона (II, $R_1=R_2=R_4=H$; $R_3=CH_3$; $R_5=C_2H_5$). К раствору 2 г тиопиранона, 20 мл ацетона и 80 мл 10%-ной серной кислоты при интенсивном перемешивании прибавлено 80 мл 4%-ного водного раствора перманганата калия. После обычной обработки получено 1,5 г кристаллов сульфона (III), т. пл. $159-160^{\circ}$ (из спирта и петролейного эфира).

Найдено %: S 16,15

$C_9H_{16}O_2S$. Вычислено %: S 15,68.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 2 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 22, 1794 (1952).
2. С. А. Вартамян, Материалы первой объединенной сессии институтов химии АН Армянской, Азербайджанской и Грузинской ССР. Тбилиси, 1956, 181.
3. С. А. Вартамян, Г. А. Мусаханян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 421 (1958).
4. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гурвич, ЖОХ 18, 1496 (1948).
5. F. Arndt, P. Nachtwey, J. Pusch, Ber. 58, 1633 (1925); F. Arndt, J. Pusch, Ber. 58, 1648 (1925); 63, 2398 (1930); J. M. Bennet, L. V. D. Scorah, J. Chem. Soc. 1927, 194; И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 118; И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гурвич, ЖОХ 19, 2148 (1949).

Таблица

Гликоль в г	Дегидрат. агент в г	Растворитель (50 мл)	Продолж. реакции в часах	Т. реакции в °С	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n_D^{20}
15 (I)	15, КУ—1Н ⁺	бензол	18	70—75	(II)**, 37 (III), 17	76—77/2 66—67/8	1,5350 1,5700
15 (I)	15, КУ—1Н ⁺	толуол	18	90—95	(II), 11 (III), 60	—	—
20 (I)	50, 40%-ная H ₂ SO ₄	—	7 (2) (5)	90 70	(II), 60 (III), 3	—	—
15 (IV)*	15, КУ—1Н ⁺	толуол	20	90—95	(V), 47	168—169/2	—
10 (IV)	20, КУ—1Н ⁺	ксилол	18	125—130	(V), 68	—	—

* Т. пл. (IV) 62—63° (из спирта) [4].

** Т. пл. (II) 40—41° (из спирта). Найдено %: С 81,14; Н 8,09. C₁₀H₁₂O. Вычислено %: С 81,08; Н 8,11.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 513 (1964).
2. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 2 (1965).
3. Патент ФРГ 925290 [РЖХ 15, 48217 (II) (1956)].
4. R. Kuhn, K. Wallenfels, Ber. 71, 1889 (1938) [С. А. 32, 9073 (1938)].

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

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 22 XII 1964

Ա. Գ. Քերպան, Ն. Վ. Ազնաուրյան, Գ. Տ. Փաղևոսյան — Ինդուի ամանցյալները. XV. *α-Մեթիլ- և γ, δ-դեմեթիլ-δ-կարբոքսթերթիլատմերի սինթեզ* 88

Քիմիական սեխնուղիա

Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Հ. Իրիգորյան, Ս. Ս. Կարախանյան — *Կերակրի աղի կոմպլեքսային մշակում*. II. *Մամբական թթվով ամոնիումի ջրոթիղի քայքայումը ամոնիումի բիսուլֆատի և ջրոջրածնի* 92

Ա. Հ. Ալուջյան, Ա. Ա. Գյուլգադյան, Կ. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Ա. Աշիկյան — *Սվաբանցի երկաթա-օլիվինիտային հանքաքարերի մագնիսական դաման միջոցով հարստացմամբ սասցված պոչերի քիմիական վերամշակումը*. II. *Մամբական և ազոտական թթուներիում պոչերի լուծելիության ուսումնասիրությունը* 96

Հ. Գ. Սայադյան, Կ. Ս. Բոչարյան — *Պոլիվինիլֆորմալեթիլային ստացումը պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիայից*: III. *Պոլիվինիլային սպիրտի հաջորդական ացետայացումը մրջնալիզինիզով և քացախալիզինիզով, նստք քացախաթթվային միջավայրում* 104

Կարճ հազորգումներ

Է. Հայկազյան, Ս. Խաբեկյան, Ա. Գուրգարյան — *Պոլիպոլիդորգանական միացությունների պոլյարադեֆեկ վարքը: Մեթիլալկոսաբլորեթիլիեոտնի վերականգնումը* 114

Լ. Գ. Մուշեղյան, Վ. Մ. Քառայան — *Ռենիում-բողանական կոմպլեքսային միացություն բազալթիլային հարցի շուրջը* 118

Մ. Գ. Զալիկյան, Մ. Տ. Գանդյան — *Չհագեցած ձ-լակտոնների սինթեզ: 3-Բութիլ-ժ-մեթիլ-Ց, 4-դեհիդրո-α-պիրոնի ստացումը* 121

Ա. Հ. Վարդանյան, Ա. Ս. Նորայան, Վ. Ն. Ժամազարժյան — *Մամբածածնի փոխադրությունը β-մեթոքսեթիլատոնների հետ մամբական թթվի ներկայությամբ* 124

Նամակներ խմբագրությանը

Ս. Ա. Վարդանյան, Ս. Կ. Գիրենյան, Ռ. Վ. Քարմաշյան — *Երբորդային դեցեալիեային զլիկոլների դեհիդրատացումը* 126

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

К. А. Костянян, В. А. Ерзнкян — Электропроводность фтористых стекол в расплавленном состоянии 3

Х. М. Ханамирян — Полярографическое исследование каталитического разложения перекиси водорода в гомогенных спирто-водных растворах 6

Неорганическая и аналитическая химия

Ր. Տ. Եժոյն, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Գ. Բաբայն — Физико-химические исследования систем, содержащих Na_2AlF_6 , K_2AlF_6 и Li_2AlF_6 . I. Диаграмма плавкости системы $Na_2AlF_6-K_2AlF_6$ 10

Շ. Ն. Ասաքյան, Ր. Ա. Կարաբեդյան — Комплексные соединения хрома и марганца с 1-диметиламинобутином-2 15

Մ. Վ. Դարբինյան, Յ. Ե. Կալանյան — Разделение золота, селена и теллура монообменным хроматографическим методом 18

Органическая химия

Ա. Գ. Բաբայն, Մ. Գ. Ինձջիկյան, Զ. Գ. Գեղեյան — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXV. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих третичнобутильный заместитель в δ-положении β,γ-непредельной группы 25

<i>С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, С. А. Мелконян</i> — Химия винилацетилена. LV1. Присоединение хлорметиловых эфиров к метилвинилэтинилхлорметану и 1-винилэтинил-1-хлорциклогексану и некоторые превращения полученных хлоридов	32
<i>В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, К. А. Элиазян</i> — Синтез гербицидов. XIV. Алкиловые эфиры О-хлор- и О трихлорацетилгликолевых кислот	39
<i>Г. М. Мкрян, Ш. Л. Миджоян</i> — Реакции простых эфиров с ненасыщенными радикалами. III. Расщепление 1,4-диалкоксибутинов-2	44
<i>Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Р. А. Казарян, Г. Б. Арсенян</i> — Исследования в области галоидопроизводных диенов. I. О некоторых хлорпроизводных бутадиена	50
<i>С. Г. Мацоян, Альб. А. Саакян</i> — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXV. Изучение полимеризации алициклических винилэтинилкарбинолов	60
<i>С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, А. А. Саакян</i> — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXVI. Изучение радикальной полимеризации некоторых винилацетиленовых соединений	68
<i>А. А. Ароян, А. С. Азарян, М. А. Ирадян</i> — Исследования в области производных хинолина. IV. Некоторые реакции 1,2,3,4-тетрагидрохинолина	76
<i>С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян, А. О. Ншпнян</i> — Применение солей нитрилия в синтезе гетероциклических аминокислот. III. Синтез производных 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-алкил)-уксусных кислот	83
<i>А. Г. Терзян, Н. В. Азнаурян, Г. Т. Татвоян</i> — Производные индола. XV. Синтез α -метил- и α,β -диметил-5-карбоксырифтаминов	88

Химическая технология

<i>М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян</i> — Комплексная переработка поваренной соли. II. Разложение хлористого аммония серной кислотой с получением бисульфата аммония и хлористого водорода	92
<i>А. А. Алчуджян, А. А. Гюльзаян, К. Г. Месропян, М. А. Ашикян</i> — Химическая переработка хвостов Сваранцской железно-оливинитовой руды, полученных обогащенном магнитной сепарацией. II. Изучение растворимости хвостов в серной и азотной кислотах	96
<i>А. Г. Саядян, К. С. Кочарян</i> — Получение поливинилформальдегида из водной дисперсии поливинилацетата. III. Последовательное ацеталирование поливинилового спирта формальдегидом и ацетальдегидом в среде разбавленной уксусной кислоты	104

Краткие сообщения

<i>Э. Айказян, С. Исабекян, А. Дургарян</i> — Полярографическое поведение полигалоидорганических соединений. Восстановление метилпентахлорэтилкетона	114
<i>Л. Г. Мушегян, В. М. Тараян</i> — К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения	118
<i>М. Г. Залинян, М. Т. Дангян</i> — Синтез непредельных δ -лактонов. Получение 3-бутил-6-метил-3,4-дигидро- α -пирона	121
<i>С. А. Вартамян, А. С. Нораян, В. Н. Жумагорцян</i> — Взаимодействие сероводорода с β -метоксикетонами в присутствии серной кислоты	124

Письма в редакцию

<i>С. А. Вартамян, С. К. Лирвян, Р. В. Токмаджян</i> — Дегидратация третичных диацилглицероловых гликолей	126
---	-----