

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳՐԱ

Վ. Գ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Հ. Ալլուշյան,
Հ. Գ. Բարայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (պատ. խմբագիր),
Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարայան, Մ. Գ.
Մանվելյան, Հ. Հ. Զալիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Տ Վ. Քրմայան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրութան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24:
Адрес редакции: Ереван, Барекамутиян, 24

Ըճգիւանուր և ֆիզիկական բիւիւա

Յ. Հ. Զարիկյան, Ս. Կ. Գրիգորյան, Ն. Մ. Բելլերյան — Ամինների հետ հեղրուզեր-
օքսիդների բեռնիցիաների կինեակական: IV. Տրիէթիլամինի ու գիէթիլամինա-
էթանոլի հետ կուսուլի հիդրոպերօքսիդի սեակցիաների կինետիկան 133

Ա. Հ. Դուրզարյան, Ռ. Մ. Բեգլիւյան — Հետերոչլթայական համասուզ պոլիմերացում:
II. Համասուզ պոլիմերացման կատալիզատորները կարգավորիչ ազդեցութիւնը
համասուզ պոլիմերի բաղադրութեան վրա 139

Է. Ա. Հայկազյան, Լ. Մոլնար — Էլեկտրալիտներում լուծված թթվածնի վարքը օս-
ցիլոգրաֆիական պոլյարոգրաֆիայում 146

Ս.ճօրգանական և ունայիւիկ բիւիւա

Ս. Ն. Ավազյան, Ռ. Ա. Կարապետյան — Ծրկարմէք մանդանի և Նիկեիկ կոորդինա-
ցիոն միացութիւնները 1-քլորուլուադիեն-2,3-ի հետ 158

Օրգանական բիւիւա

Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Է. Ա. Գրիգորյան, Ա. Ք. Բարայան — Ամինները միացումը
զուգակված գիններին 161

Ա. Ք. Բարայան, Մ. Հ. Իճնիկյան, Ա. Ա. Գրիգորյան, Ռ. Ք. Միւնստյան, Մ. Ժ. Հովա-
կիմյան — Հետազոտութիւններ ամինների և ամոնիւումային միացութիւն-
ների բնագաւառում: XXVI. Բուաին-2-իլային կինտրոնական ազդիկալ և
ալլիլային ադիէ կոզքի ազդիկալներ պարունակող 1,4-բերկամոնիւումային
ազերի ջրահիմնային ճեղքումը 166

Ա. Հ. Վարդանյան, Ա. Կ. Փիրեմյան, Ռ. Վ. Թոքմաջյան — Վինիլացետիլենի քիմիան:
LVII. Միմետրիկ և ոչ սիմետրիկ ացետիլենային գլիկոլների գեհիդրատացումը
էտալատիւ KY-1-ի ներկայութեամբ 175

Ա. Գ. Մսոցոյան, Գ. Մ. Պոզոսյան, Ա. Ո. Զոլակյան — Հետազոտութիւններ ցիկլիկ
պոլիմերման և համասուզ պոլիմերման բնագաւառում: XXVII. Մի քանի
1,8-գիննային միացութիւնների սինթեզն ու նրանց ցիկլիկ պոլիմերման
ընդունակութեան ուսումնասիրութիւնը 178

Ա. Լ. Մնջոյան, Գ. Ա. Մեղնիկյան, Ն. Ա. Բարիյան, Հ. Հ. Գամբուլյան, Ժ. Ա. Շա-
քարյան — Հետազոտութիւններ երկհիմն կարբոնական թթուների բնագա-
ւառում: XXVIII. Ալիլիթիոսթաթթուների մի քանի գիակիլամինաէթիլէս-
թերները և նրանց կոլարբեանման ազդեցութիւնը 186

Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Ա. Խորեմյան, Ռ. Ա. Ալեքսանյան, Ն. Հ. Ստե-
փանյան — Հետազոտութիւններ պլազմաքիմիայական թթուների ածանց-
յալների բնագաւառում: XXIII. 3-Մեթօքսի-4-ալիլօքսիբենզոյական թթուների
ամինաէսթերների սինթեզ 193

Ա. Հ. Վարդանյան, Լ. Գ. Գրիգորյան, Վ. Ն. Ժամգործյան — Մի քանի 3-ցիան-
տեարահիդրոֆոսօլթուրոն-3-օլեների սինթեզը և դիօրբիլումները 200

Ս. Գ. Աղրայան, Լ. Ա. Ներսիսյան, Ա. Վ. Մուշեղյան — 1-Տեղակալված 3,4-գինի-
դրոիդրօինոլինների ինֆրակարմիր սպեկտրների մասին 204

Քիմիական սեխնուղգիւա

Հ. Վ. Մովսիսյան, Մ. Ս. Սարգսյան, Է. Ա. Աւարեւիյան — Ծածր ջերմաստիճաններում
ացետալիենի արսորումը հեղուկ ամոնիակով և նրա դետրոնումը զազային
ամոնիակով 209

Կարճ հարոցումներ

Մ. Վ. Գարբինյան, Ս. Ն. Ավագյան, Ս. Ս. Ապյան — Ծնարժեք ցերեումի կոմպլեքսային միացությունները 1-դիմեթիլամինաբուտին-2-ի հետ	214
Ա. Ա. Աբրահամյան, Ս. Մ. Արաքյան — Հալոգենների նոր կլանիչ՝ ածխածնի, ջրածնի և հալոգենների (Cl, Br; և J) համատեղ միկրոռոշման ժամանակ	218
Հ. Ա. Մեդրսյան, Ա. Ն. Տոնակոսյան — Օրգանական միացություններում ծծումբի միկրոռոշումը: I. Հալոգեն պարունակող ծծումբօրգանական միացություններում ծծմբի քանակական որոշման միկրոեղանակի վարիանտ	219
Ս. Հ. Վարդանյան, Ա. Կ. Վարդապետյան, Շ. Հ. Բաղանյան — Ֆենոլների և նրանց եթերների ալկիլումը վինիլացետիլենային եթերներով և քլորեդներով	222

Նամակներ խմբագրությանը

Ն. Ն. Հովսեփյան, Վ. Մ. Թառայան, Գ. Ն. Շապոշնիկովա -- Սեկնի թիոմիդանյութային կոմպլեքս	225
Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոսունյան, Լ. Գ. Մեսրոպյան, Ռ. Ա. Կուռայան — α, β-Գիդրոտեթրաֆոսֆորանի միացումը իզոբուտիլենին, քլորոպրենին, վինիլացետիլենին և վինիլդոդեկանիլացետիլենին	227

Խոսքեր

Լևոն Ալեքսանդրի Ռոտինյանց (Նեկրոլոգ)	229
--	-----

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Օ. Ա. Չալտյուկյան, Տ. Կ. Գրիգորյան, Ն. Մ. Բեյլերյան — Кинетика реакций гидроперекисей с аминами. IV. Кинетика реакций гидроперекиси кумола с триэтиламинном и диэтиламиноэтанолом	133
Ա. Ա. Դուրգարյան, Ք. Մ. Բեցինյան — Гетероцепная сополимеризация. II. Регулирующее влияние катализаторов сополимеризации на состав сополимера	139
Յ. Ա. Այկազյան, Լ. Մոլնար — Поведение растворенного в электролитах кислорода в осциллографической полярографии	146

Неорганическая и аналитическая химия

Շ. Ն. Ասախյան, Ք. Ա. Կարապետյան — Координационные соединения 2-хлорбутандиена-1,3 с хлоридами двухвалентного марганца и вольфрама	158
---	-----

Органическая химия

Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Գ. Բաբայան — Присоединение аминов к сопряженным диенам	161
Ա. Գ. Բաբայան, Մ. Գ. Ինձիկյան, Ա. Ա. Գրիգորյան, Ք. Բ. Մինասյան, Մ. Զ. Օսախյան — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXVI. Щелочное расщепление 1,4-диаммониевых солей с бутин-2-иленовым центральным радикалом и боковыми радикалами аллильного типа	166
Տ. Ա. Վարդանյան, Տ. Կ. Սիրանյան, Ք. Վ. Թոքմաճյան — Химия винилацетилена. LVII. Дегидратация симметричных и несимметричных ацетиленовых гликолей в присутствии оксидов меди	175
Տ. Գ. Մազոյան, Գ. Մ. Սոսոյան, Ա. Ա. Շոխոյան — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXVII. Синтез и изучение способности к циклической полимеризации некоторых 1,6-диеновых соединений	178

<i>А. Л. Мнджоян, Г. А. Медникян, Н. А. Бабиян, А. А. Гамбурян, Ж. А. Шакарян</i> — Исследования в области двуосновных карбоновых кислот. XXVII. Некоторые диалкиламиноэтиловые эфиры алкилтиоантарных кислот и их курареподобная активность	186
<i>А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян, Р. А. Алексаян, Н. О. Степанян</i> — Исследования в области производных <i>n</i> -алкоксибензойных кислот. XXIII. Синтез аминоэфиров 3-метокси-4-алкоксибензойных кислот	193
<i>С. А. Вартамян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян</i> — Синтез и превращения некоторых 3-циантетрагидрофуран-3-олов	200
<i>С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсисян, А. В. Мушегян</i> — Об ИК-спектрах 3,4-дигидроизохинолинов, замещенных в положении 1	204

Химическая технология

<i>Г. В. Мовсисян, М. С. Саркисян, Э. А. Аракелян</i> — Абсорбция ацетиленом жидким аммиаком и десорбция его газообразным аммиаком при низких температурах	209
--	-----

Краткие сообщения

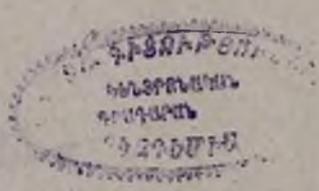
<i>М. В. Дарбинян, С. Н. Авакян, С. С. Алян</i> — Комплексные соединения трехвалентного церия с 1-диметиламинобутаном-2	214
<i>А. А. Абрамян, С. М. Аташян</i> — Новый поглотитель галогенов (Cl, Br и J) при совместном микроопределении углерода, водорода и галогенов	216
<i>Р. А. Мегроян, С. Н. Тонакян</i> — Микроопределение серы в органических соединениях. Вариант количественного метода микроопределения серы в галогенсодержащих сероорганических соединениях	219
<i>С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Бадаян</i> — Алкилирование фенолов и их эфиров винилацетиленовыми эфирами и хлоридами	222

Письма в редакцию

<i>Е. Н. Овсепян, В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова</i> — Тиомочевинный комплекс селена	225
<i>С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Р. А. Куроян</i> — Присоединение α,β -дихлортетрагидрофурана к изобутилену, хлоропрену, винилацетилену и винилизопропенилацетилену	227

Хреника

<i>Левон Александрович Ротиняц (некролог)</i>	229
---	-----



ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127.3 + 541.459 + 547.435

О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян и Н. М. Бейлерян

Кинетика реакций гидроперекисей с аминами

IV. Кинетика реакций гидроперекиси кумола с триэтиламинном и диэтиламиноэтанолом

Нами показано [1—3], что триэтаноламин (ТЭА) не только реагирует с гидроперекисью кумола (ГПК), но и катализирует распад последней. Интересно было выяснить влияние как аминных, так и спиртовых групп на каталитический распад ГПК. С этой целью изучена кинетика реакций ГПК с триэтиламинном (ТЭтА), не содержащим спиртовых групп, и с диэтиламиноэтанолом (ДЭАЭ), третичным аминоспиртом, содержащим только одну спиртовую группу.

Экспериментальная часть

Триэтиламин перегонялся в токе азота. Чистота, определенная ацидиметрически, 99,8%. Чистота ГПК 99,6% (по йодометрическому анализу). Диэтиламиноэтанол перегонялся в токе азота под остаточным давлением 17 мм рт. ст. Собиралась фракция, кипящая при 55—57°; n_D^{20} 1,4400; d_4^{20} 0,885.

Данные по определению скорости реакции ГПК—ТЭтА приведены в таблице 1.

Таблица 1

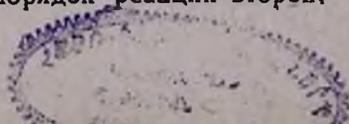
$[ГПК]_0 = [ТЭтА]_0 = 0,05$ моль/л, t 50°

Время в минутах	0	60	120	180	240	300
$[X]/P [P-X]$	0	5,00	8,36	10,44	15,52	18,36
$[X]/A [A-X]$	0	4,07	7,80	11,55	15,89	18,60

Среднее значение константы скорости, определенной по убыли концентрации ГПК, равно 0,0650 л/моль·мин., а константы скорости, определенной по убыли концентрации ТЭтА, 0,0644 л/моль·мин. Это указывает, что между ГПК и ТЭтА протекает только одна реакция в отличие от реакции ГПК — триэтаноламин, при которой было установлено параллельное протекание двух реакций [1].

Данные по определению температурной зависимости реакции ГПК—ТЭтА приведены на рисунке 1. Из него видно, что в приведенном интервале температур суммарный порядок реакции второй.

DA-5690



Средние значения констант скорости, определенные при разных температурах, приведены в таблице 2.

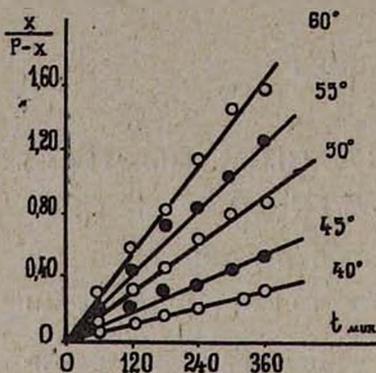


Рис. 1. Влияние температуры на скорость реакции ГПК—ТЭТА. $[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭТА}]_0 = 0,05$ моль/л.

последнего и варьировались его начальные концентрации. Рисунок 2 показывает, что при $[\text{ТЭТА}]_0 \gg [\text{ГПК}]_0$ реакция первого порядка с константой скорости, равной K' (мин⁻¹), где $K' = K[A]_0^n$. Откладывая на оси ординат значения K' и на оси абсцисс начальные концентрации ТЭТА, получаем прямую линию (рис. 3) с тангенсом угла наклона, равным $K = 0,088$ л/моль·мин при 55° (ср. с данными табл. 2). Из этих данных следует, что реакция ГПК—ТЭТА первого порядка по отдельным компонентам.

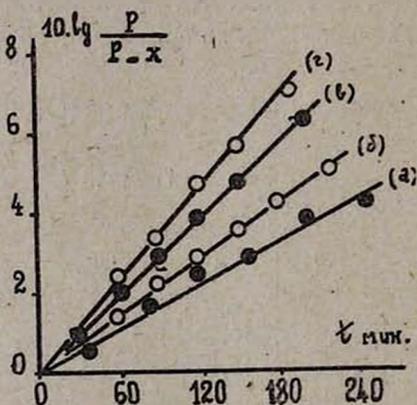


Рис. 2. Влияние начальной концентрации ТЭТА на скорость распада ГПК при 55°. $[\text{ГПК}]_0 = 0,01$ моль/л. Концентрация ТЭТА: (а) — 0,0463, (б) — 0,060, (в) — 0,080, (г) — 0,100 моль/л.

Таблица 2

$[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭТА}]_0 = 0,05$ моль/л					
t в °С	40	45	50	55	60
K л/моль·мин	0,029	0,041	0,065	0,088	0,111

Эти данные удовлетворяют уравнению Аррениуса. Зависимость константы скорости реакции ГПК—ТЭТА выражается уравнением:

$$K = 5,40 \cdot 10^6 \exp(-14700/RT)$$

Для определения порядка реакции

по ТЭТА брался большой избыток

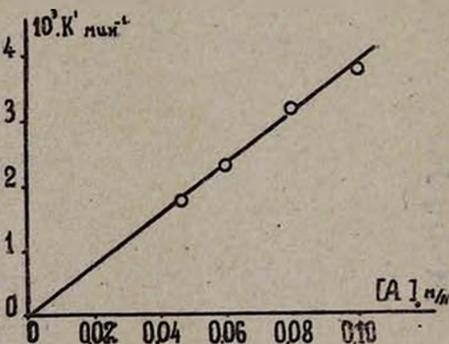


Рис. 3. Влияние начальной концентрации ТЭТА на скорость распада ГПК.

Влияние гидроокиси калия, сульфата калия и этилового спирта на скорость реакции ГПК—ТЭТА. Опыты ставились при 55° и $[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭТА}]_0 = 0,05$ моль/л. Добавки сульфата калия до $[\text{K}_2\text{SO}_4]_0 = 0,05$ моль/л, гидроокиси калия до $[\text{KOH}]_0 = 0,025$ моль/л и этилового спирта $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0 = 0,05$ моль/л не влияют на скорость ука-

занной реакции [при $55^\circ K_{K_2SO_4} = 0,987$, $K_{кон} = 0,0880$, $K_{ЕЮН} = 0,089$ (анализ по ГПК) и $K_{ЕЮН} = 0,090$ л/моль·мин (анализ по ТЭТА)]. Из продуктов реакции выделен и идентифицирован 2,2-диметилбензиловый спирт.

Определение скорости реакции ГПК + ДЭАЭ. За скоростью реакции следили по убыли концентраций как гидроперекиси, так и амина во времени. Оказалось, что в отличие от ТЭТА ГПК реагирует с ДЭАЭ так, как с ТЭА, т. е. параллельно протекают две реакции с суммарной скоростью:

$$W_{сумм.} = K_1[P - X][A - X] + K_2[P - X]^2$$

Экспериментальные данные приведены в таблице 3.

K (константа суммарной скорости реакции) определялась по убыли концентрации ГПК во времени при $[ГПК]_0 = [ДЭАЭ]_0 = 0,05$ моль/л, K_1 — по убыли концентрации ДЭАЭ при тех же условиях, а $K_2 = K - K_1$.

Полученные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса:

$$K_1 = 5,37 \cdot 10^{10} \exp(-17800/RT)$$

$$K_2 = 1,55 \cdot 10^{10} \exp(-17800/RT)$$

Из данных следует, что разность в скоростях параллельно протекающих двух реакций обусловлена только величиной значения предэкспонента.

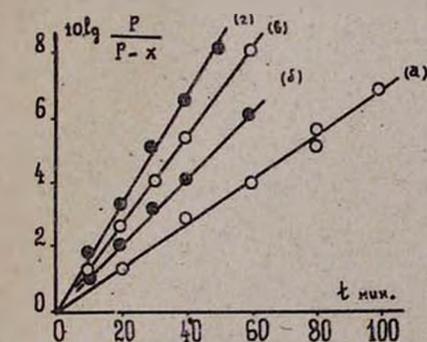


Рис. 4. Влияние начальной концентрации ДЭАЭ на скорость распада ГПК при 55° . $[ГПК]_0 = 0,05$ моль/л. Концентрация ДЭАЭ: (а) — 0,2, (б) — 0,3, (в) — 0,4, (г) — 0,5 моль/л.

Таблица 3
 $[ГПК]_0 = [ДЭАЭ]_0 = 0,05$ моль/л

t в $^\circ C$	$K = K_1 + K_2$ л/моль·мин	K_1 л/моль·мин	K_2 л/моль·мин
55	0,100	0,076	0,024
60	0,150	0,114	0,036
65	0,206	0,155	0,051
70	0,310	0,234	0,076

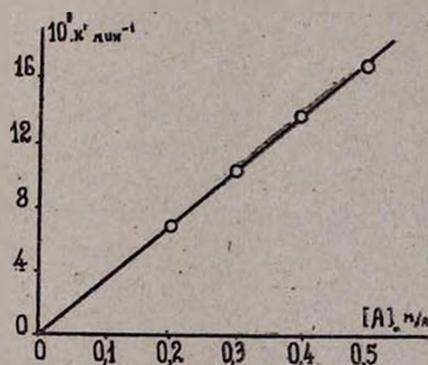


Рис. 5. Влияние начальной концентрации ДЭАЭ на скорость распада ГПК.

Для определения порядка реакции ГПК + ДЭАЭ по отдельным компонентам брался большой избыток амина против концентрации ГПК.

Из рисунков 4 и 5, где указаны условия опытов, следует, что реакция ГПК + ДЭАЭ первого порядка по отдельным компонентам. Из рисунка 5 следует также, что

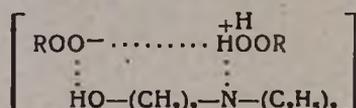
$$K_1 = 2,303 \operatorname{tg} \alpha / [A]_0 = 0,077 \text{ л/моль} \cdot \text{мин при } 55^\circ \text{ (см. табл. 3).}$$

Исследование влияния сульфата калия привело к заключению, что до $[K_2SO_4]_0 = 0,2$ моль/л почти нет солевого эффекта, а при большей концентрации имеет место положительный солевой эффект.

Обсуждение результатов

Из экспериментальных данных следует, что суммарный порядок реакции ГПК с ТЭТА и ДЭАЭ второй, а по отдельным компонентам — первый. С этой точки зрения ТЭТА и ДЭАЭ не отличаются друг от друга. Однако измерения скоростей обеих реакций по убыли концентраций гидроперекиси и аминов во времени показали, что в случае ТЭТА между ГПК и ТЭТА протекает одна лишь бимолекулярная реакция, а в случае ДЭАЭ одновременно протекают две реакции, как было установлено для реакции ГПК + ТЭА [1]. Отличие в структуре ТЭТА от ДЭАЭ заключается в наличии одной спиртовой группы в молекуле ДЭАЭ. Следовательно, для протекания второй реакции бимолекулярного распада ГПК [1], катализированной аминоспиртом, необходимо совместное действие аминной и спиртовой групп. Из наших данных вытекает, что этиловый спирт не влияет на скорость реакции ГПК + ТЭТА. Отсюда следует, что присутствие в отдельности амина и спирта недостаточно для катализирования распада ГПК. Вероятно, катализатор должен содержать как аминную (протоноакцепторную), так и спиртовую (протонодонорную) группы.

Если, согласно нашему предположению, каталитическому распаду подвергается димерная форма ГПК, то можно было бы предположить образование комплекса димер-аминоспирт следующей структуры:



Сравнение значений предэкспонентов (Pz) и энергий активации (E) для реакций ГПК с ТЭТА, ДЭАЭ и ТЭА (табл. 4) приводит к

Таблица 4

	$Pz \cdot 10^{-10}$ в л/моль · мин.		E в ккал/моль	
	для I реакции	для II реакции	для I реакции	для II реакции
ТЭА	$4,84 \cdot 10^{-4}$	1,67	13,7	19,7
ДЭАЭ	5,37	1,55	17,8	17,8
ТЭТА	$5,40 \cdot 10^{-2}$		14,7	

выводу, что введение групп ОН в молекулу амина увеличивает предэкспоненты до „нормального“ значения, однако дальнейшее увеличе-

ние количества групп ОН, наоборот, создает стерические препятствия. Значение предэкспонента второй реакции, катализированной аминоспиртом, почти не меняется в зависимости от количества групп ОН. При увеличении числа групп ОН в аминоспирте разница в значениях кажущихся энергий активации двух реакций равна 6 ккал/моль для ТЭА и 0 — для ДЭАЭ. Кажущаяся энергия активации второй реакции на 2 ккал/моль больше в случае ТЭА по сравнению с ДЭАЭ.

Следовательно, количество групп ОН больше сказывается на значении кажущейся энергии активации первой, не катализированной аминоспиртом реакции.

Скорость при 80° первых реакций можно расположить в ряд: диэтиламиноэтанол > триэтиламин > триэтаноламин.

В ы в о д ы

В водных растворах реакция гидроперекиси кумола с триэтиламином второго порядка, а по отдельным компонентам — первого.

Гидроокись калия при концентрациях $\leq 0,025$ моль/л, сульфат калия и этиловый спирт при концентрациях $\leq 0,05$ моль/л не влияют на скорость указанной реакции.

Зависимость константы скорости реакции ГПК—ТЭА от температуры выражается уравнением:

$$K = 5,40 \cdot 10^8 \exp(-14700/RT)$$

В водных растворах ГПК реагирует с ДЭАЭ также по второму порядку. В отличие от ТЭА, ДЭАЭ не только непосредственно взаимодействует с ГПК, но и катализирует его распад. Предполагается, что при совместном присутствии протоноакцепторной и протонодонорной групп в молекуле восстановителя последний может катализировать распад гидроперекиси кумола.

Температурные зависимости двух параллельно протекающих реакций выражаются уравнениями:

$$K_1 = 5,37 \cdot 10^{10} \exp(-17800/RT)$$

$$K_2 = 1,55 \cdot 10^{10} \exp(-17800/RT)$$

Ереванский государственный университет

Кафедра физической химии

Поступило 16 VII 1964

Հ. Հ. Չալիկյան, Ս. Կ. Գրիգորյան և Ն. Մ. Բեյլերյան

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՇԵՏ ՇԻՂՐՈՊԵՐՈՔՍԻԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

IV. Տրիէթիլամինի ու դիէթիլամինաէթանոլի հետ կումոլի հիդրոպերօքսիդի
սեակցիաների կինետիկան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրելով կումոլի հիդրոպերօքսիդ-տրիէթիլամին և կումոլի
հիդրոպերօքսիդ-դիէթիլամինէաթանոլ սեակցիաների արագութիւնը տարբեր

զերմաստիճաններում ժամանակի ընթացքում, որոշելով ուսակցիայի մեջ չմտած հիդրոպերօքսիդի և ամինների քանակները, պարզվել է, որ սպիրտային խումբ չպարունակող տրիէթիլամինը ջրային լուծույթում կումոլի հիդրոպերօքսիդի հետ ուսակցիայի մեջ է մտնում երկրորդ կարգի կինետիկական հավասարումով, իսկ ըստ առանձին ուսագիտության՝ առաջին կարգի հավասարումով: Տրիէթիլամինի փոխարեն գլիէթիլամինաէթանոլ վերցնելիս պարզվել է, որ բացի կումոլի հիդրոպերօքսիդ-գլիէթիլամինաէթանոլ ուսակցիայից, միաժամանակ ընթանում է նաև կումոլի հիդրոպերօքսիդի երկրորդ կարգով քայքայում, որը, հավանաբար, կատալիզում է ամինասպիրտի մոլեկուլը: Տրիէթիլամին-էթիլային ալկոհոլ խառնուրդի ներկայութեամբ հիդրոպերօքսիդի կատալիտիկ քայքայում չի գիտվում: Փորձնական այս տվյալը մեզ իրավունք է տալիս ենթադրելու, որ կումոլի հիդրոպերօքսիդի քայքայումը կարող է կատալիզել այնպիսի մի նյութ, որը պարունակում է պրոտոն ընկալող և պրոտոնատու խմբեր, ինչպես ամինասպիրտները (ազոտը որպես պրոտոն ընկալող և սպիրտային խումբը՝ որպես պրոտոնատու): Հնարավոր է եղել նաև որոշել ուսումնասիրված ուսակցիաների արագութեան հաստատունների կախումը ջերմաստիճանից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ն. Մ. Բեյլերյան, Շ. Կ. Գրիգորյան, Օ. Ա. Չալտյկյան, *Изв. АН АрмССР*, XH 17, 245 (1964).
2. Ն. Մ. Բեյլերյան, Շ. Կ. Գրիգորյան, Օ. Ա. Չալտյկյան, *Изв. АН АрмССР*, XH 17, 225 (1964).
3. Ն. Մ. Բեյլերյան, Շ. Կ. Գրիգորյան, Օ. Ա. Չալտյկյան, *Изв. АН АрмССР*, XH 17, 604 (1964).

УДК 541.64

А. А. Дургарян и Р. М. Бегинян

Гетероцепная сополимеризация

II. Регулирующее влияние катализаторов сополимеризации на состав сополимера

Одним из основных вопросов каталитической сополимеризации является зависимость активности мономеров от природы катализатора и среды.

Закономерности каталитической сополимеризации виниловых мономеров (особенно стиролов) исследованы. В частности показано, что активность мономеров зависит в некоторых случаях от природы катализатора сополимеризации и среды [1]. Эти данные обобщены Тобольским и Будро [2] и объяснены различной степенью приближенности ионной пары растущей цепи к свободно-ионному состоянию. По О'Дрисколю [3], в случае мономеров с резко различными полярностями, истинная сополимеризация по анионному механизму не имеет места, и зависимость состава сополимера от состава исходной смеси подчиняется уравнению:

$$dM_1/dM_2 = k_1 \cdot k_{11}/k_2 \cdot k_{22} (M_1/M_2)^2$$

До сих пор исследованы в основном закономерности сополимеризации соединений, содержащих в реакционной группе только углеродные атомы, и у которых активность обуславливается структурой мономеров и влиянием заместителей.

Интересно было исследовать закономерности сополимеризации соединений, содержащих в реакционной группе гетероатомы. Ранее нами показано, что ацето- и бензонитрилы сополимеризуются с эпихлоргидрином [4]. Имея в виду вышеизложенное, мы исследовали зависимость активности этих мономеров от природы катализатора и среды. Целью настоящей работы является также подбор наиболее активного катализатора упомянутой сополимеризации.

Описание опытов и полученные результаты. Получение нитрилов, эпихлоргидрина и хлорного олова и их очистка описаны ранее [4]. В настоящей работе использованы хлористый алюминий марки „очищенный“ и безводный хлористый цинк марки „чистый“ без дальнейшей очистки. Этилат и изопропилат алюминия получены известным методом [5]. Очистка растворителей: гептан промывали серной кислотой, раствором соды, а затем водой; сушили хлористым кальцием и перегоняли над пятиокисью фосфора; четыреххлористый углерод очищали согласно прописи [6]. Нитробензол марки „чистый“ после сушки перегнан в вакууме над фосфорным ангидридом. Сополимеризацию проводили в ампулах. В ампулы сперва вносили катализатор, а затем, после охлаждения сухим льдом, прибавляли смесь мономеров. Обработку реакционной смеси производили ранее описанным способом [4]. В случае использования в качестве катализаторов алкоголятов алюминия для разложения последних прибавляли 6 молей воды на моль алкоголята.

Данные о зависимости скорости сополимеризации (% превращения), состава и предельного числа вязкости сополимеров от катализаторов при эквимольярных соотношениях исходных мономеров приве-

дены в таблицах 1 и 2. Реакции проведены при 70°C, продолжительность реакции 13 часов, количество катализатора, рассчитанное на взятое количество мономеров, 5 мол. %. Как видно из таблицы 1,

Таблица 1
Влияние катализатора на сополимеризацию эпихлоргидрина
и ацетонитрила

Катализатор	Молярное соотношение компонентов	Выход сополимера в %	Анализ сополимера в %		Предельное число вязкости в мл/г
			Cl	N	
Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃		67,5	35,9	2,40	—
Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃ , AlCl ₃	1:1	62,8	—	2,22	—
Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃ , AlCl ₃	2:1	62,9	36,90	—	2,9
Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃ , AlCl ₃	1:2	62,5	—	2,94	—
AlCl ₃		61,7	36,75	2,28	—
SnCl ₄		60,0	34,67	3,70	—
SnCl ₄ , Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃	2:1	55,4	—	3,38	—
AlCl ₃ , Al (OC ₂ H ₅) ₃	1:1	51,1	—	3,35	3,4
AlCl ₃ , Al (OC ₂ H ₅) ₃	1:2	44,7	37,14	—	—
ZnCl ₂ , Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃	1:2	42,7	36,45	—	3,0
AlCl ₃ , Al (OC ₂ H ₅) ₃	2:1	38,8	—	2,75	2,3
SnCl ₄ , Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃	1:2	32,2	34,67	—	—
SnCl ₄ , Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃	1:1	30,6	33,9	4,11	—
ZnCl ₂		22,3	35,7	2,77	2,8
ZnCl ₂ , Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃	1:1	21,3	36,61	—	—
ZnCl ₂ , Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃	2:1	17,4	—	3,80	—
ZnCl ₂ , Al (OC ₂ H ₅) ₃	1:2	16,5	—	—	—
ZnCl ₂ , Al (OC ₂ H ₅) ₃	1:1	11,7	—	2,61	—
ZnCl ₂ , Al (OC ₂ H ₅) ₃	2:1	9,5	35,5	—	—
Al (OC ₂ H ₅) ₃		2,1	—	3,14	—

самым активным катализатором сополимеризации ацетонитрила с эпихлоргидрином является изопропилат алюминия, а самым пассивным — этилат алюминия. Конечно, эти данные применимы только к данным конкретным условиям (время и количество катализатора). Следует отметить, что если в случае полимеризации окиси этилена пара Al (O изо-C₃H₇)₃, ZnCl₂ является очень активным катализатором [7], в нашем случае имеет место обратное явление. Состав сополимера (см. табл. 1, 2) зависит от катализатора.

В случае сополимеризации ацетонитрила с эпихлоргидрином содержание ацетонитрила в сополимере изменяется от 8 до 24 мол. %. Молекулярные веса полученных сополимеров низкие (предельные числа вязкости определены при 30° в спиртовом растворе). Нами исследовано также влияние гелтана, четыреххлористого углерода и нитробензола на скорость сополимеризации и на состав и молекулярный

вес сополимера. В гептане мономеры не растворимы. Следовательно, реакция близка к полимеризации в массе, а разница между CCl_4 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ мала в смысле их влияния на сополимеризацию эпихлоргидрина с нитрилами при данных концентрациях.

Таблица 2
Влияние катализаторов на сополимеризацию эпихлоргидрина и бензонитрила

Катализаторы	Молярные соотношения катализаторов	Выход сополимера в %	Анализ сополимера в %		Предельное число вязкости в мл/г
			Cl	N	
$\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3, \text{AlCl}_3$	1:2	48,3	35,89	—	—
$\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3, \text{AlCl}_3$	1:1	43,9	35,62	1,82	—
$\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3$		35,1	21,85	—	2,2
$\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3, \text{ZnCl}_2$	1:2	9,7	29,35	3,00	3,0
$\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3, \text{ZnCl}_2$	2:1	9,2	30,10	—	6,0

С целью получения более подробных данных о влиянии природы катализаторов на состав сополимера исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси под действием эквимоллярных смесей катализаторов. В качестве последних использованы изопропилат алюминия с хлористым цинком и с хлористым алюминием. Данные приведены на рисунках 1 и 2.

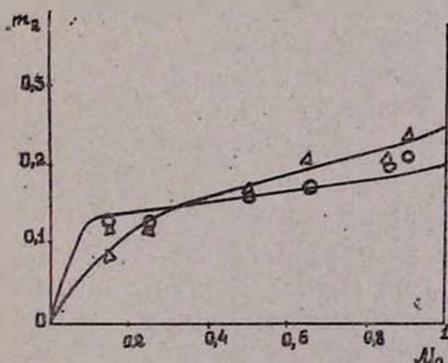


Рис. 1. Зависимость состава сополимера эпихлоргидрина и ацетонитрила (M_2) от состава исходной смеси.

Δ — $\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3, \text{AlCl}_3$
 \circ — $\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3, \text{ZnCl}_2$

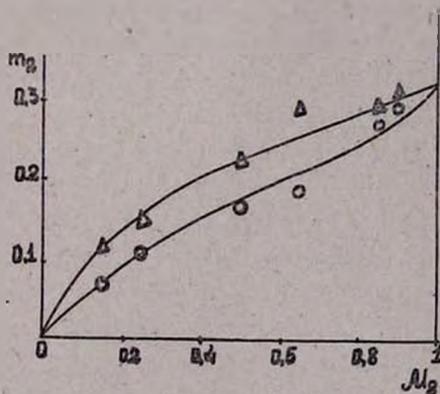


Рис. 2. Зависимость состава сополимера эпихлоргидрина и бензонитрила (M_2) от состава исходной смеси.

\circ — $\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3, \text{ZnCl}_2$
 Δ — $\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3, \text{AlCl}_3$

Обсуждение результатов

Как видно из рисунков 1 и 2, состав сополимера мало изменяется в зависимости от состава исходной смеси, и эта зависимость не подчиняется обычному уравнению состава сополимера. Так как в

Таблица 3

Влияние среды на сополимеризацию эквимольных смесей
эпихлоргидрина и нитрилов при 70° (катализатор SnCl_4 в количестве
2 мол. %, продолжительность 13 часов)

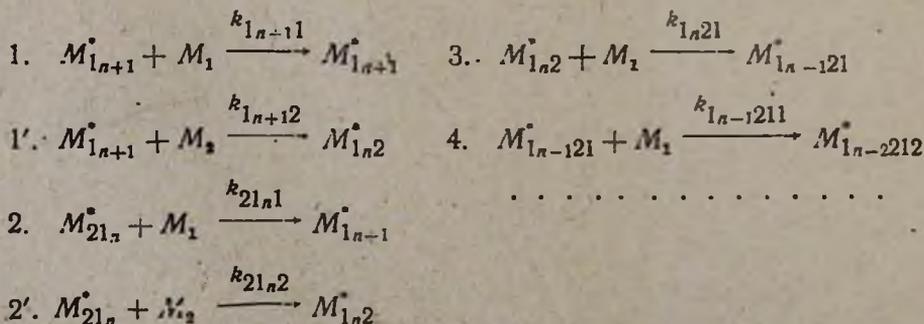
Растворитель	Выход	Анализ Cl в %	Предельное число вяз- кости в м/лг
Ацетонитрил и эпихлоргидрин*			
гептан	61,7	36,98	3,9
четырёххлористый углерод	47,1	35,35	3,0
нитробензол	51,1	35,65	3,3
Бензонитрил и эпихлоргидрин**			
гептан	32,7	32,46	—
четырёххлористый углерод	26,6	27,50	3,1
нитробензол	25,0	26,67	—

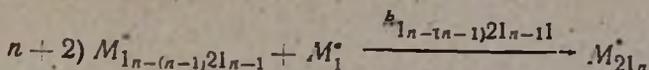
* Использовано 7 мл растворителя на 0,05 моля ацетонитрила.

** 12 мл растворителя на 0,062 моля бензонитрила.

случае катализатора SnCl_4 зависимость подчиняется обычному уравнению состава сополимера [8], следовательно такое изменение происходит благодаря влиянию катализаторов. Эти данные показывают, что в указанных случаях имеет место регулирование состава сополимера катализаторами. Идеально регулирующий катализатор мог бы удерживать состав сополимера постоянным, т. е. независимо от состава исходной смеси, мономеры чередовались бы определенным образом.

Для количественной характеристики наблюдаемого явления, согласно полученным данным, предположено, что молекулы нитрилов (M_2) не присоединяются к собственным ионам, а также в некоторых случаях к концу цепи с единицей эпихлоргидрина (M_1^*), которой предшествует единица нитрила, т. е. непосредственно ($M_2M_1^*$) или через некоторое число остатков эпихлоргидрина ($M_2M_{1n}^*$). Согласно вышесказанному, для вывода общего уравнения состава сополимера приняты следующие реакции роста цепи: (противоион, который оказывает влияние на активность концевой группы, не приведен):





где n — количество звеньев мономера M_1 в конце растущей цепи, а индекс у M^* — строение концевой группы.

Если имеет место стационарное состояние до обрыва роста молекулярной цепи и происходит неоднократное превращение вышеприведенных ионов, тогда скорости всех реакций присоединения мономера M_1 после реакции (2) будут равны, следовательно, скорость расхода мономера M_1 будет равна:

$$I - dM_1/dt = K_{1n+1} [M_{1n+1}^*] [M_1] + K_{21n1} [M_{21n}^*] [M_1] + nK_{1n21} [M_{1n2}^*] [M_1]$$

а скорость расхода мономера M_2

$$II - dM_2/dt = K_{1n+12} [M_{1n+1}^*] [M_2] + K_{21n2} [M_{21n}^*] [M_2]$$

Используя следующие соотношения стационарного состояния реакции

$$K_{21n1} [M_{21n}^*] [M_1] = K_{1n+12} [M_{1n+1}^*] [M_2]$$

и уравнения (I) и (II), получим

$$K_{1n+12} [M_{1n+1}^*] [M_2] + K_{21n2} [M_{21n}^*] [M_2] = K_{1n21} [M_{1n2}^*] [M_2]$$

$$III - dM_1/dM_2 = n + r_1' [M_1]/[M_2] \cdot \{r_1 [M_1] + [M_2]\} / \{r_1' [M_1] + [M_2]\}$$

где

$$r_1 = K_{1n+11}/K_{1n+12} \quad K_1 = K_{21n1}/K_{21n2}$$

В случае, когда $n = 1$, выведенное нами уравнение совпадает с известным уравнением [9].

Для решения приведенного уравнения значения n подбирались согласно экспериментальным данным; для данного значения, пользуясь уравнением (III) (в видоизмененном виде и для малых процентов превращений)

$$m_1/m_2 - (n + 1) + (m_1/m_2 - n) M_2/M_1 r_1' = M_1/M_2 \cdot r_1$$

определены r_1 и r_1' графическим способом — методом пересечения прямых. Данные приведены в таблице 4.

Таблица 4

Экспериментально найденные значения n , r_1 и r_1'

Мономер, сополимеризованный с эпихлоргидрином	Катализатор сополимеризации	n	r_1	r_1'
ацетонитрил	Al (О изо-С ₃ Н ₇) ₃ , ZnCl ₂	4	5	0,3
•	Al (О изо-С ₃ Н ₇) ₃ , AlCl ₃	3	5	1,0
бензонитрил	Al (О изо-С ₃ Н ₇) ₃ , ZnCl ₂	2	2,5	0,9
•	Al (О изо-С ₃ Н ₇) ₃ , AlCl ₃	2	10,0	1,8

Зависимость m_2 от M_2 , рассчитанная по значениям n , r_1 и r_1' , приведена на рисунках 1 и 2 и сопоставлена с экспериментальными данными (точки и треугольники). Совпадения удовлетворительны.

При очень высоких молярных долях нитрилов можно ожидать отклонения теоретических кривых от экспериментальных данных, ибо очень вероятно, что все остальные константы скоростей присоединения нитрилов к концу цепи, по всей вероятности, малы, но не равны нулю, как принято нами.

В ы в о д ы

Исследовано влияние катализаторов и растворителей на состав и молекулярные веса сополимеров эпихлоргидрина с ацето- и бензонитрилами и на скорость сополимеризации эквивалентных смесей этих мономеров.

При сополимеризации эпихлоргидрина с ацето- и бензонитрилами под действием смесей катализаторов изопропилата алюминия с хлористым цинком и хлористым алюминием зависимость состава сополимера от состава исходной смеси не подчиняется обычному уравнению сополимеризации и происходит регулирование состава сополимера этими катализаторами.

Выведено уравнение состава сополимера, которое удовлетворяет полученным экспериментальным данным.

Ереванский государственный университет
Проблемная лаборатория кинетики
полимеризационных процессов

Поступило 28 XI 1963

Ս. Ն. Գուրգարյան և Ռ. Մ. Բեգիբյան

ՀԵՏԵՐՈՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

II. Հումատեղ պոլիմերացման կատալիզատորների կարգավորիչ ազդեցությունը համատեղ պոլիմերի բաղադրության վրա

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Ուսումնասիրված է ալլումինիումի իզոպրոպիլատի, էթիլատի ու քլորիդի, ցինկի քլորիդի, անագի տետրաքլորիդի և նրանց խառնուրդների կատալիտիկ ազդեցությունը էպիքլորհիդրինի, ացետանիտրիլի ու բենզանիտրիլի համատեղ պոլիմերների բաղադրության վրա և ալդ մոնոմերների էկվիմոլարին խառնուրդների համատեղ պոլիմերացման արագության վրա:

Գտնված է, որ համատեղ պոլիմերացման ռեակցիաներն ամենից ավելի արագ տեղի են ունենում ալլումինիումի իզոպրոպիլատի և ամենից դանդաղ՝ ալլումինիումի էթիլատի ազդեցության տակ: Գտնված է, որ էպիքլորհիդրինն ացետա- և բենզանիտրիլների հետ համատեղ պոլիմերացնելիս ալլումինիումի իզոպրոպիլատի էկվիմոլարին խառնուրդի ազդեցության տակ ցինկի քլորիդի ու ալլումինիումի քլորիդի հետ համատեղ պոլիմերների բաղադրությունը կախված ելարին խառնուրդի բաղադրությունից, քիչ է փոխվում համեմատած նույն ռեակցիան անագի քլորիդի ազդեցության տակ կատարվածի հետ: Արտածված է բանաձև, որը բավարար ձևով նկարագրում է մեր ստացած տվյալները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *C. G. Overbergér, V. G. Kamath, J. Am. Chem. Soc. 81, 2910 (1959); C. G. Overberger, R. J. Ehrig, D. Tanner, J. Am. Chem. Soc. 76, 772 (1954); R. E. Florin, J. Am. Chem. Soc. 73, 4468 (1952); Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Меоведов, ДАН СССР 139, 899 (1961); Л. С. Бреслер, Б. А. Долгопоск, М. Ф. Кочеткова, Е. Н. Кропачева, там же 144, 347 (1962).*
2. *A. V. Tobolsky, R. J. Boudreau, J. Polymer. Sci. 51, 53 (1961).*
3. *K. F. O'Driscoll, J. Polymer. Sci. 57, 721 (1962).*
4. *А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, Высокомолекуляр. соед. 5, 28 (1963).*
5. *Органические реакции 2. ИЛ, Москва, 1950, 217.*
6. *Препаративная органическая химия. ГНТИ, Москва, 1959, 161.*
7. *M. Osgan, Ch. C. Price, J. Polymer. Sci. 34, 153 (1959).*
8. *F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1594 (1944).*
9. *G. E. Ham, J. Polymer. Sci. 54, 1 (1961).*

УДК 541.138.3+543.253

Э. А. Айказян и Л. Молнар

Поведение растворенного в электролитах кислорода в осциллографической полярографии

Реакция катодного восстановления растворенного в электролитах молекулярного кислорода изучена сравнительно подробно. Как известно, на ряде электродов она протекает в две раздельные стадии, в первой из которых кислород восстанавливается до перекиси водорода, а во второй происходит восстановление образовавшейся перекиси водорода в воду.

Первая стадия особенно хорошо изучена на ртутном и серебряном электродах [1]. Наблюдаемые на них кинетические закономерности в основном одинаковы, но в то же время кинетика процесса в кислой среде отличается от таковой в щелочной. При низких значениях рН реакция протекает необратимо, однако с увеличением рН степень необратимости постепенно уменьшается и, наконец, в сильнощелочной среде процесс протекает почти полностью обратимо [2]. В соответствии с изложенным механизмом полярографическое восстановление кислорода на капельном ртутном электроде характеризуется двумя хорошо выраженными двухэлектронными волнами одинаковой высоты. В осциллографической полярографии картина восстановления кислорода во многом отлична. Осциллополярографический метод во всех его разновидностях мало чувствителен к реакции восстановления кислорода [3]. В случае же осциллографической полярографии переменным током наличие растворенного кислорода в электролите вовсе не отражается на осциллополюрограмме, а потому необходимость удаления кислорода из растворов исключается [4, 5]. Поведение растворенного в электролитах кислорода объясняется суммарным воздействием двух факторов: необратимостью реакции восстановления кислорода на ртутном электроде и периодичностью поляризации электрода. Как указано рядом авторов [6], при периодической непрерывной поляризации электрода чувствительность метода по отношению к необратимым электродным реакциям заметно понижается. Это связано с быстрым уменьшением приэлектродной поляризации восстанавливаемого вещества, ибо в силу необратимости процесса расход деполляризатора при катодной реакции не восполняется анодной поляризацией электрода.

Как показали Дамаскин и другие [7], при поляризации ртутного капельного электрода однократным пилообразным импульсом напряжения можно наблюдать хорошо выраженные осциллополярографиче-

ские волны обеих стадий восстановления кислорода в растворе индифферентного электролита, например хлористого калия. Известно, что при поляризации электрода одним циклом пилообразного или синусоидального напряжения величины максимального тока для обратимых и необратимых процессов оказываются одного порядка. По этой причине так называемые „первые кривые“ в осциллографической полярографии одинаково хорошо отражают как обратимые, так и необратимые процессы восстановления [8].

Методом осциллографической полярографии переменным током нами изучался процесс восстановления растворенного в электролитах кислорода на амальгамированном серебряном электроде и на этом примере рассматривалось влияние различных факторов на чувствительность указанного метода по отношению к необратимым электродным процессам.

Экспериментальная часть

Применялся амальгамированный серебряный электрод специальной конструкции, обеспечивающий непрерывное обновление поверхности [9].

В качестве электролита применялись водные растворы NaOH и фосфатные буферные растворы в интервале pH от 10 до 13,5.

Осциллополярограммы, отображающие зависимость $dE/dt = f(E)$, где E — потенциал электрода, t — время, снимались серийным поляроскопом Р-576 и осциллоскопом Сименс—Халске Цветц 2КО721, приспособленным для таких измерений [10].

С целью изучения влияния постоянной составляющей потенциала была применена высокоомная потенциометрическая схема, с помощью которой на электрод накладывался постоянный потенциал заданной величины против насыщенного каломельного электрода (нас. к. э.). Таким образом, поляризация электрода осуществлялась одновременно переменным и постоянным током против двух отдельных нас. к. э., как это изображено на рисунке 1. В таких случаях на осциллоскопе регулятор постоянной составляющей напряжения ставился в положение „0“.

На рисунке 2 приведены две осциллополярограммы амальгамированного серебряного электрода в 2 н. NaOH. Кривая 1 получена поляризацией электрода переменным током 0,8 мА при постоянной составляющей напряжения, обеспечивающей полную поляризацию электрода как в анодной, так и в катодной области. Кривая имеет округлую форму без какого-либо зубца, что характерно для электролита, не содержащего деполаризатора. Кривая 2 получена в тех же условиях, но при некотором понижении постоянной составляющей напряжения. Как видно из нее, в этом случае появляется четко выраженный катодный зубец с потенциалом $-0,2$ в по сравнению с потенциалом насыщенного каломельного электрода. При удалении растворенного в электролите кислорода добавлением сульфита зубец

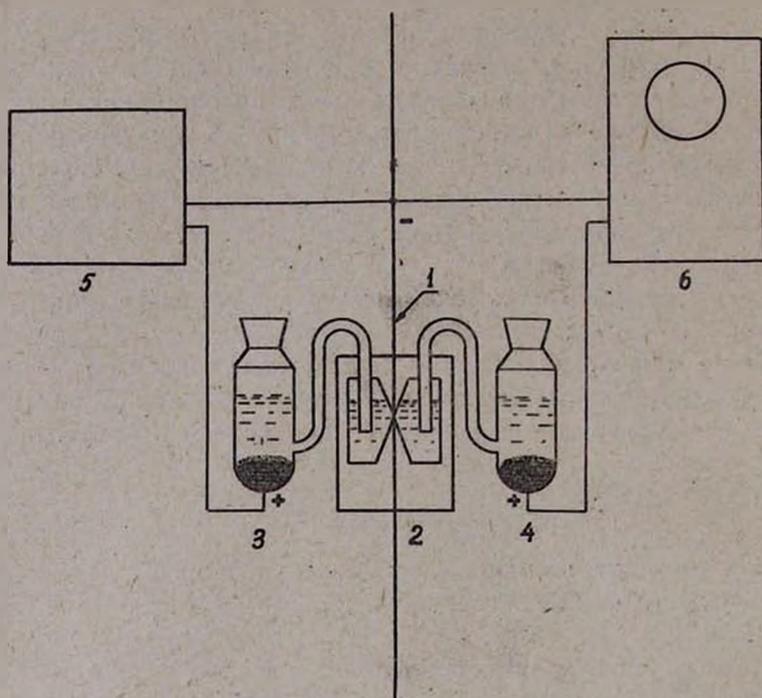


Рис. 1. Схема осциллополярографической установки: 1 — амальгамированный серебряный электрод, 2 — электролитическая ячейка, 3 и 4 — вспомогательные электроды (нас. к. э.), 5 — высокоомный потенциометр, 6 — осциллографический полярскоп.

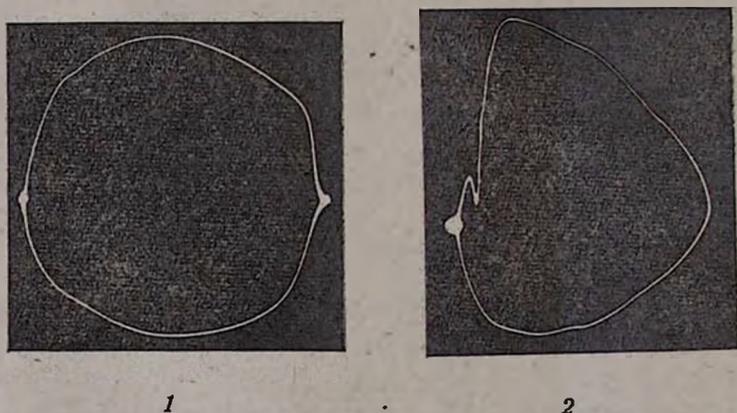
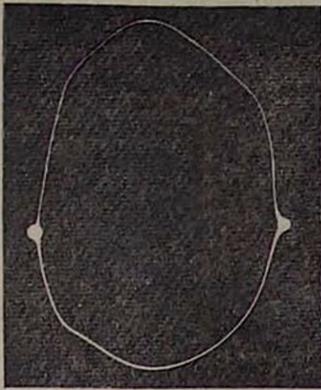


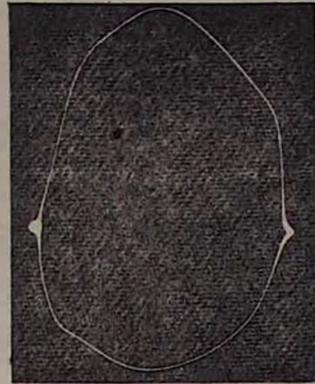
Рис. 2. Осциллополярограммы, полученные при поляризации электрода током в 0,8 мА в 2 н. NaOH: 1 — при оптимальном значении постоянной составляющей потенциала, 2 — при низком значении.

полностью исчезает. Как показали опыты, на появление и глубину этого зубца действуют величина постоянной составляющей потенциала, плотность поляризующего переменного тока и pH раствора.

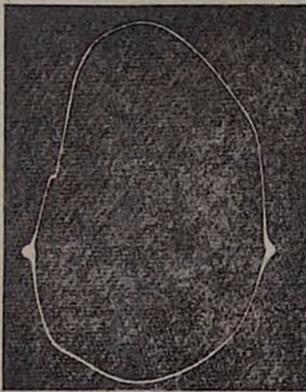
На рисунке 3 приведена серия осциллополярограмм, полученных поляризацией электрода в 1 н. NaOH переменным током в 0,8 мА



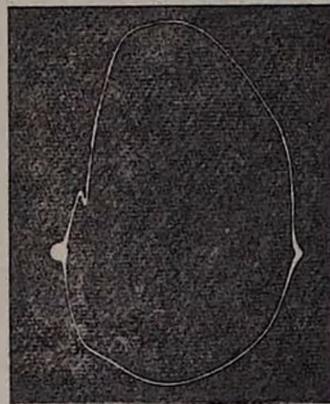
1



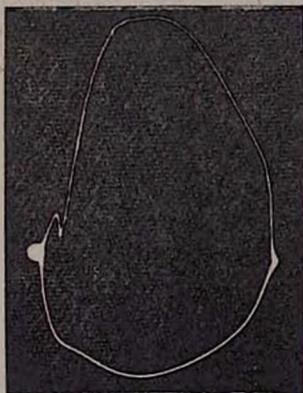
2



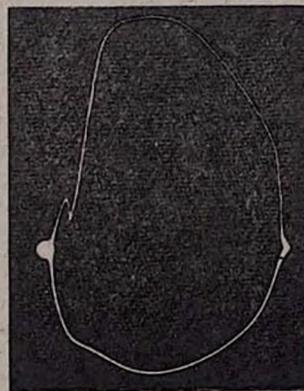
3



4



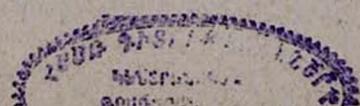
5

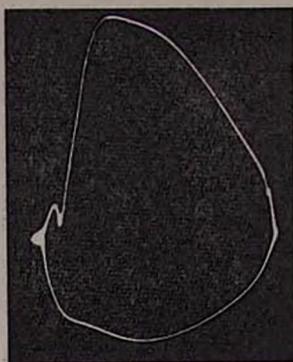


6

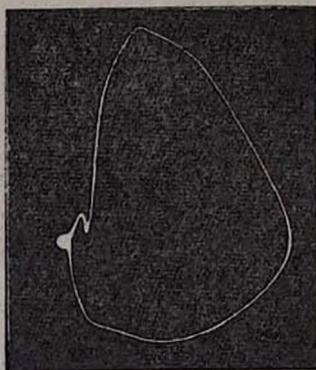
Рис. 3.

DA-5690

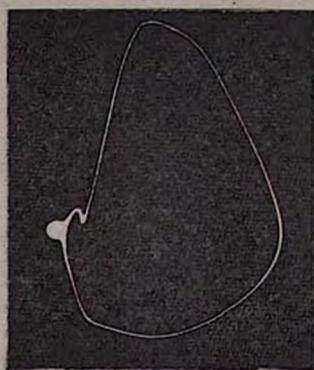




7



8



9

Рис. 3. Осциллополярограммы, полученные при поляризации электрода током в 0,8 мА в 1 н. NaOH при различных значениях постоянной составляющей потенциала (в в): 1 — (-1,2), 2 — (-1,1), 3 — (-1,0), 4 — (-0,95), 5 — (-0,9), 6 — (-0,8), 8 — (-0,6), 7 — (-0,7), 9 — (-0,5).

при различных значениях постоянной составляющей потенциала электрода.

Из них видно, что при потенциалах электрода выше $-1,0$ в кривые имеют характерную для чистого индиферентного электролита форму. При потенциале $-1,0$ в и ниже на кривых появляется один катодный зубец с потенциалом $-0,22$ в. С уменьшением отрицательного значения постоянной составляющей потенциала глубина зубца растет, однако при этом потенциал зубца не смещается. Аналогичное явление наблюдается при поляризации электрода переменным током в 1,3 мА, однако в этом случае катодный зубец с потенциалом $-0,22$ в появляется уже при постоянной составляющей потенциала электрода, равной $-1,1$ в.

В другой серии осциллополярограмм отображено влияние постоянной составляющей потенциала при поляризации электрода переменным током в 0,5 мА (рис. 4). Как видно из кривых, отмеченный

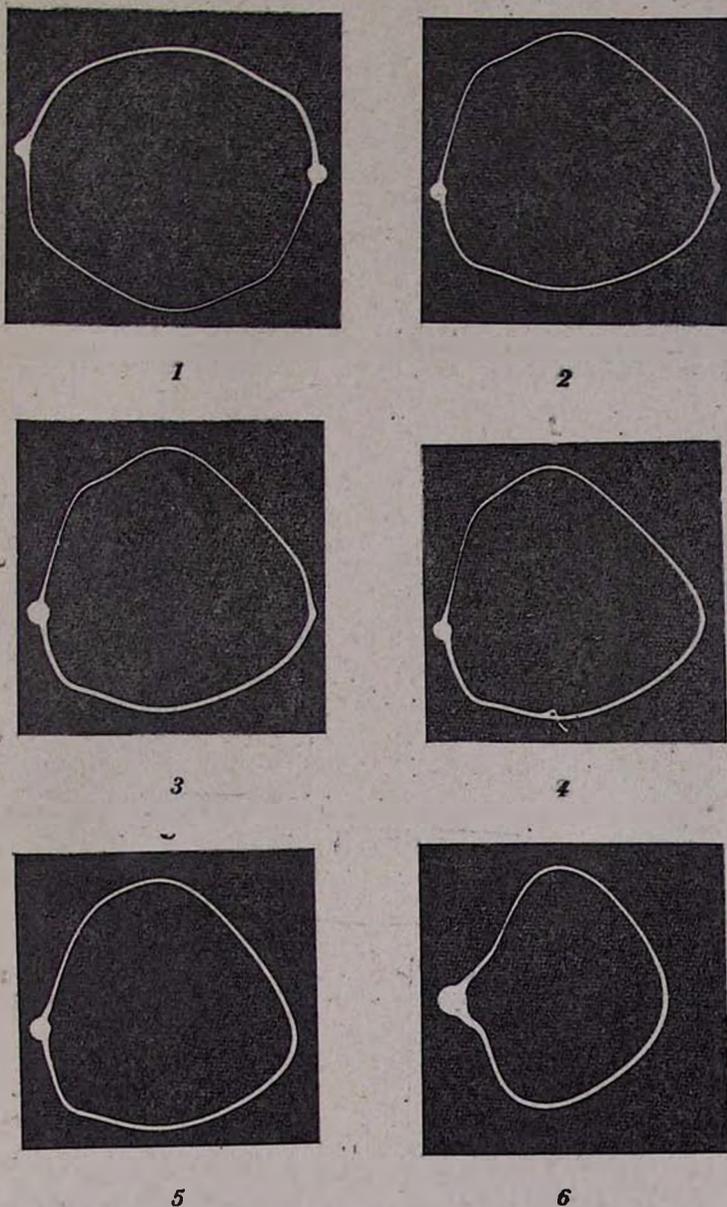


Рис. 4. Осциллополярограммы, полученные при поляризации электрода током в 0,5 мА в 1 н. NaOH при различных значениях постоянной составляющей потенциала (в в): 1—(-1,1), 2—(-1,0), 3—(-0,9), 4—(-0,8), 5—(-0,6), 6—(-0,4).

выше характерный зубец не появляется даже при понижении значения постоянной составляющей потенциала до $-0,4$ в. Аналогичное явление наблюдается при поляризации электрода током ниже 0,5 мА. Таким образом, появлению зубца способствуют, с одной стороны, понижение значения постоянной составляющей потенциала, с другой—повышение плотности поляризующего переменного тока.

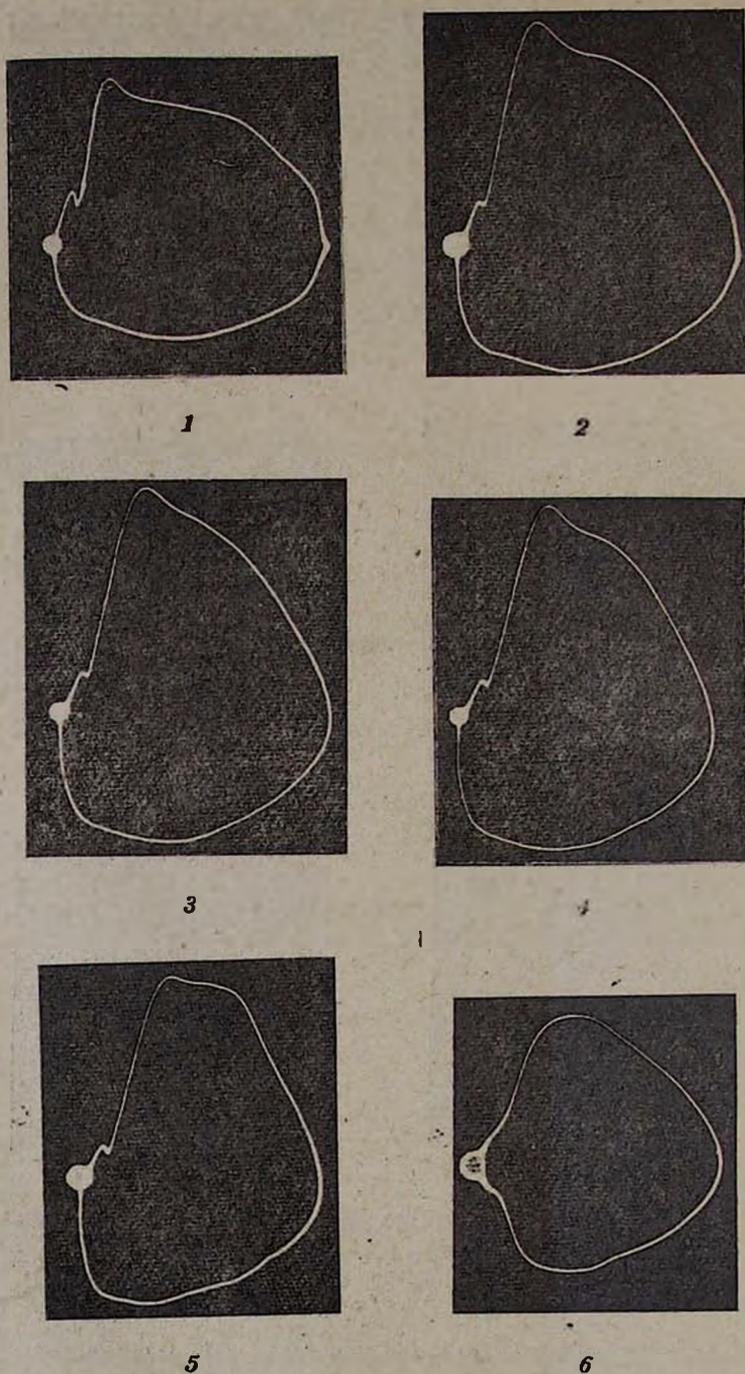


Рис. 5. Осциллополярограммы, полученные при поляризации электрода током в 0,8 мА в буферных растворах: 1—рН 13,5 (—0,95), 2—рН 13 (—0,8), 3—рН 12,5 (—0,7), 4—рН 12 (—0,6), 5—рН 11,5 (—0,5), 6—рН 10,5 (—0,4). В скобках указаны значения постоянной составляющей потенциала (в в), по достижении которых появляется зубец.

На рисунке 5 приведен ряд осциллополюрограмм, полученных в буферных растворах в интервале рН от 10 до 13,5. Из них следует, что, чем ниже рН, тем меньше значение постоянной составляющей потенциала, при котором наблюдается появление зубца. В изучаемых условиях при $\text{pH} < 11$ зубец не удается получить даже в случае предельного понижения величины постоянной составляющей потенциала.

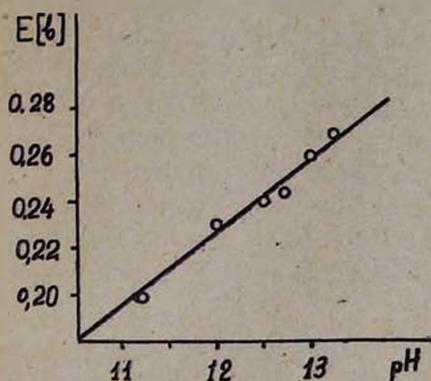


Рис. 6. Зависимость потенциала зубца от рН раствора.

Измерения, показали, что потенциал зубца зависит от рН раствора, при этом повышение рН на единицу вызывает смещение потенциала зубца примерно на 30 мв в отрицательную сторону (рис. 6).

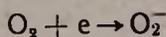
Обсуждение результатов

Из приведенных данных следует, что в определенных условиях на осциллополюрограммах, ограждающих зависимость $dE/dt = f(E)$ при поляризации переменным током амальгмированного серебряного

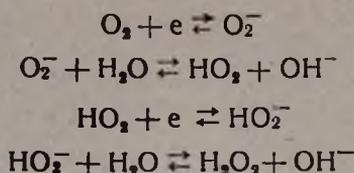
электрода в щелочных растворах, содержащих O_2 , наблюдается характерный катодный зубец, соответствующий, очевидно, процессу восстановления кислорода.

Как показал Акобян [11], в полярографии с переменным током восстановлению кислорода на капельном ртутном электроде в нейтральной и щелочной средах соответствует ток, потенциал которого лежит в пределах 0,1—0,2 в по сравнению с потенциалом нас. к. э.

Измеряя методом переменного тока [12а] поляризационное сопротивление на капельном ртутном электроде в зависимости от потенциала, Грем показал [12б], что в чистых электролитах наличие растворенного кислорода не сказывается на ходе кривой, между тем присутствие следов иона свинца вызывает резкий пик в области потенциала восстановления кислорода (0,1—0,2 в по сравнению с нас. к. э.). Грем объясняет это каталитическим ускорением процесса восстановления кислорода ионами свинца, что и отражается на кривой в виде резкого изменения поляризационного сопротивления с потенциалом. По мнению указанных авторов, в обоих случаях наблюдаемые пики соответствуют реакции восстановления кислорода:



Как следует из полученных нами данных по зависимости потенциала зубца от рН раствора (рис. 6), в принятых нами условиях наблюдаемый осциллополюрографический зубец, по-видимому, соответствует равновесному восстановлению кислорода до перекиси водорода по реакции [8]:



В то же время наблюдаемое влияние рН на величину постоянной составляющей потенциала электрода, по достижении которой появляется катодный зубец восстановления кислорода, явно свидетельствует о том, что стадию $\text{O}_2 + e \rightleftharpoons \text{O}_2^-$ даже в сильнощелочной среде нельзя считать полностью обратимой. Об этом свидетельствует и то, что вплоть до рН 13.5 на осциллополярограмме не наблюдается анодный зубец обратной реакции. Между тем в осциллографической полярграфии переменным током критерием обратимости реакции является наличие на кривой $dE/dt = f(E)$ катодного и анодного зубцов с одним и тем же потенциалом [5].

В данном случае степень необратимости, характеризуемая разностью потенциалов прямой и обратной реакции, не превышает 100 мв. Следует отметить, что потенциалы наблюдаемого нами осциллополярографического зубца на несколько десятков мв превышают потенциалы пиков, описываемых в [11, 12]. Такое расхождение, по-видимому, можно объяснить тем, что при используемом нами методе поляризация электрода производится относительно сильными токами (0,8—1,3 мА), что затрудняет полное исключение омического падения потенциала.

Интересны закономерности влияния постоянной составляющей потенциала и плотности поляризующего тока на характер осциллополярографического зубца восстановления кислорода. Из рисунка 3 легко можно заметить, что с уменьшением величины постоянной составляющей потенциала увеличивается глубина зубца, что наблюдается при возрастании концентрации деполяризатора [13]. Это явление можно объяснить следующим образом. Как известно, в осциллографической полярграфии переменным током постоянная составляющая потенциала накладывается на электрод с целью достижения одинаковой плотности тока как в анодном, так и в катодном пределах поляризации электрода в данном электролите. В случае NaOH анодная поляризация электрода ограничивается электролитическим растворением ртути, катодная поляризация — выделением натрия.

Как видно из полученных данных, примерно одинаковая плотность тока в анодной и катодной области достигается при значении постоянной составляющей потенциала около—1,1 в. На осциллополярограмме это выражается тем, что яркость точек, соответствующих катодному и анодному пределам поляризации электрода, примерно одинакова. При уменьшении постоянной составляющей потенциала количество заряда, расходуемого на катодные процессы, по сравнению с анодным резко уменьшается. Начиная с 0,6 в и ниже основное количество

зарядов тратится на растворение ртути и частично на восстановление кислорода и на зарядание поверхности электрода. Так как поляризация электрода производится при постоянной силе тока, то длительность анодной поляризации будет значительно больше катодной. В описанных условиях весьма вероятна возможность увеличения количества кислорода у поверхности электрода: с одной стороны, путем диффузии, с другой — анодным процессом окисления перекиси водорода, образованной на поверхности электрода восстановлением кислорода.

Таким образом, чем меньше величина постоянной составляющей потенциала, тем больше равновесная концентрация кислорода у поверхности электрода и, следовательно, больше глубина осциллополярографического зубца восстановления кислорода.

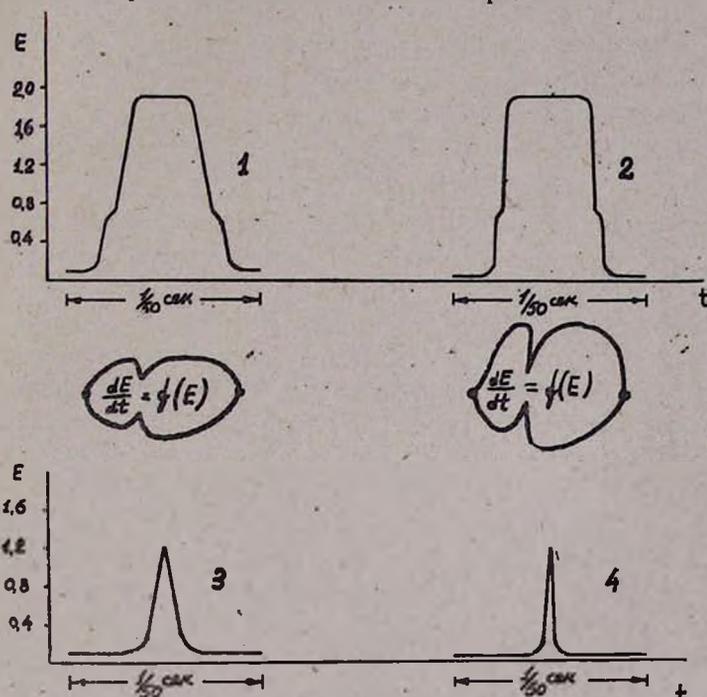


Рис. 7. E, t -осциллополярографические кривые для различных значений силы поляризующего тока и постоянной составляющей потенциала: 1—0,2 мА, 1,0 в; 2—0,8 мА, 1,0 в; 3—0,2 мА, 0,5 в; 4—0,8 мА, 0,5 в.

Выше (рис. 3 и 4), было показано, что повышение плотности тока способствует появлению зубца восстановления кислорода. Такое влияние плотности тока, вероятно, можно объяснить, с одной стороны, повышением чувствительности метода, с другой — ростом приэлектродной концентрации кислорода вследствие увеличения продолжительности анодной поляризации электрода. Это легко можно показать с помощью кривых потенциал—время (E, t), получаемых в осциллополярографической полярографии переменным током.

На рисунке 7 изображен ряд E, t -кривых, построенных для амальгамированного серебряного электрода, емкость которого в среднем принята равной $0,32 \mu\text{F}^*$. Кривая 1 относится к случаю, когда сила поляризующего переменного тока равна $0,2 \text{ мА}$, а кривая 2— $0,8 \text{ мА}$. Как видно из кривых, во втором случае задержка потенциала выражена более резко, чем на кривой $dE/dt = f(E)$, отраженной более острым и глубоким зубцом. E, t -кривые 3 и 4 рисунка 7 относятся к низким значениям постоянной составляющей потенциала, когда поляризация электрода переменным током происходит в относительно узком интервале потенциалов. Сравнивая эти кривые, легко можно убедиться, что при высокой плотности тока продолжительность анодной поляризации электрода значительно возрастает.

Следует заметить также, что во всех случаях на кривых $dE/dt = f(E)$ осциллополярграфическому процессу восстановления кислорода соответствует только один зубец. Это свидетельствует о том, что, в данном случае, реакция дальнейшего восстановления перекиси водорода в воду в силу кинетических затруднений не осуществляется.

В ы в о д ы

Показана возможность определения растворенного в электролитах кислорода в осциллографической полярографии переменным током применением твердого амальгамированного серебряного электрода с обновляющейся поверхностью.

На этом электроде при высоких плотностях поляризующего переменного тока и низких значениях постоянной составляющей потенциала в растворах с $\text{pH} > 11$ кислород восстанавливается до перекиси водорода. Дальнейшее восстановление перекиси водорода до воды в принятых нами условиях эксперимента не наблюдается.

На амальгамированном серебряном электроде в щелочных растворах вплоть до $\text{pH} 13,5$ восстановление кислорода в перекись водорода не является полностью обратимым. Степень необрагимости характеризуется разностью между потенциалом прямой и обратной реакций, которая в интервале $\text{pH} 11,5—13,5$ не превышает 100 мВ .

На примере восстановления кислорода показано, что чувствительность метода осциллографической полярографии переменным током по отношению к необратимым электродным реакциям заметно повышается, когда поляризация электрода производится током большой плотности при низком значении постоянной составляющей потенциала. Это явление объясняется возрастанием приэлектродной концентрации деполяризатора.

Институт органической химии

АН АрмССР

Словацкий филиал фармакологического института
Чехословацкой Академии наук

Поступило 26 VI 1964

* Эта величина рассчитана исходя из того, что значение емкости двойного электрического слоя в концентрированных растворах для положительно заряженной поверхности равно $36 \mu\text{F}$ и для отрицательно заряженной $18 \mu\text{F}$ [2].

Է. Օ. Հայկազյան և Լ. Մոլնար

ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏՆԵՐՈՒՄ ԼՈՒԾՎԱԾ ԹԹՎԱԾՆԻ ՎԱՐՔԸ ՕՍՑԻԼՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՊՈԼՅԱՐՈԳՐԱՖԻԱՑԻԱՑԻՄ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրվել է էլեկտրոլիտներում լուծված թթվածնի օսցիլոպոլլարոգրաֆիական վերականգնումը անընդհատ նորացվող մակերես ունեցող ամալգամված արծաթե պինդ էլեկտրոդի վրա: Ցուլց է տրված, որ փոփոխական հոսանքի խտության բարձր արժեքների և պոտենցիալի հաստատուն բաղադրիչի ցածր արժեքների դեպքում 11-ից բարձր pH ունեցող լուծույթներում լուծված թթվածինը նշված էլեկտրոդի վրա վերականգնվում է մինչև շրածնի պերօքսիդ: Վերջինիս հետագա վերականգնումը ջրի՝ ներկա աշխատանքի փորձի պայմաններում չի նկատվում:

Թթվածնի վերականգնման օրինակի վրա ցուլց է տրված, որ փոփոխական հոսանքի օսցիլոգրաֆիական պոլլարոգրաֆիալի մեթոդի զգալնութունը անդարձելի պրոցեսների նկատմամբ զգալիորեն մեծանում է, երբ էլեկտրոդը բևեռացվում է փոփոխական հոսանքի բարձր խտության պայմաններում: Այդ բացատրվում է էլեկտրոդի մակերեսին մոտ շերտերում դեպոլլարիզատորի հավասարակշիռ կոնցենտրացիալի մեծացումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Յ. Ա. Կոֆա, Կ. Բ. Շեմշելյուչ, Ե. Ս. Անդրեա, *ЖФХ* 23, 828 (1949); Բ. Ս. Բազոցկի, Դ. Լ. Մոտով, *ДАН СССР* 71, 301 (1950); Բ. Ս. Բազոցկի, Կ. Ե. Կալոկովա, *ДАН СССР* 85, 599 (1952); Ա. Կ. Կրասիլցիկով, *ЖФХ* 23, 332 (1949).
2. Ա. Ն. Փրոմկին, Բ. Ս. Բազոցկի, Յ. Ա. Կոֆա, Բ. Ն. Կաբանով, *Кинетика электродных процессов*. МГУ, Москва, 1952, 201, 21.
3. Կ. Ս. Գոխտայն, *ЖАХ* 15, 541 (1960); Докт. диссертация, Москва, 1961; Կ. Imai, *Bull. Chem. Soc. Japan* 29, 276, 281 (1956); Դ. Ս. Կալման, Կ. Մ. Լորլանդ, Բ. Կ. Էլվինգ, *J. Phys. Chem.* 63, 217 (1959).
4. Մ. Կեմուլա, Բ. Բեհր, *Roczn. Chem.* 28, 259 (1952).
5. Կ. Կեյրովսկի, *Trans. Farad. Soc.* 1, 212 (1947); Կ. Կալվոդա, *Progress. in polarography* 2, N. Y.—London, 1962, 449.
6. Կ. Ս. Բարկեր, Կ. Բ. Բարկլոթ, Ա. Մ. Գարդներ, *AERE, C/R—1786*, 1958.; Կ. Բ. Կալման, *Зав. лаб.* 26, 1064 (1960).
7. Բ. Ս. Դամասկին, Օ. Ա. Սեմրույ, Կ. Ս. Նիկոլաևա-Փեդորովիչ, *ЖФХ* 35, 2643 (1960).
8. Կ. Կալվոդա, Կ. Մաչկու, *Chem. Listy* 49, 1565 (1955); Լ. Մոլնար, Ե. Բիրո, *Chem. zvesti* 14, 849 (1960).
9. Յ. Ա. Այկազյան, *Изв. АН АрмССР, ХН* 17, 477 (1964).
10. Լ. Մոլնար, Կ. Մալնարովա, *Chem. zvesti* 10, 228 (1956).
11. Ս. Նակոբյան, *Australian J. Chem.* 6, 211 (1953).
- 12a. Դ. Ս. Գրահամ, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1207 (1941); 68, 301 (1946); 71, 2975 (1950); 6. *Anal. Chem.* 30, 1736 (1958).
13. Կ. Դոլեզալ, Կ. Փոֆման, *Chem. Listy* 48, 1610 (1954); Կ. Կալվոդա, *Chem. Listy* 49, 759 (1955); Կ. Միսկա, *Z. Phys. Chem.* 206, 345 (1957).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49 + 546.712 + 546.742

С. Н. Авакян и Р. А. Карапетян

**Координационные соединения 2-хлорбутадиена-1,3
с хлоридами двухвалентного марганца и никеля**

Получение и изучение комплексных соединений солей металлов с ненасыщенными молекулами дает возможность пролить свет на механизм полимеризации и других химических превращений.

В литературе описаны некоторые комплексные соединения платины с этиленовыми и другими ненасыщенными лигандами [1]. Ранее нами были исследованы некоторые координационные соединения переходных элементов с полидентатными ненасыщенными аминами [2].

Целью настоящей работы являлось получение и изучение комплексных соединений хлоридов никеля и марганца с 2-хлорбутадиеном-1,3, а также получение смешанных аминовых соединений.

Экспериментальная часть

Получение $2NiCl_2 \cdot C_4H_5Cl$. К 3 г безводного $NiCl_2$ в метиловом спирте (концентрированный раствор) при 40° и интенсивном перемешивании добавлен небольшими порциями избыток свежеперегнанного 2-хлорбутадиена-1,3. Через 2—3 минуты смесь расслоилась. После 30-минутного перемешивания слои были разделены. Из нижнего слоя (желтого цвета) после выпаривания на воздухе при комнатной температуре выделено мелкокристаллическое желтое вещество, которое было промыто абсолютным метиловым спиртом и высушено в сушильном шкафу при 30° до постоянного веса. Вещество практически не растворимо в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде, *n*-гептане, но в воде медленно разлагается. Найдено %: Ni 33,29; Cl 51,26; C 13,08. $2NiCl_2 \cdot C_4H_5Cl$. Вычислено %: Ni 33,76; Cl 51,04; C 13,81.

Плотность кристаллов, определенная обычным пикнометрическим способом по *n*-гептану при 20° , равнялась $1,61 \text{ г/см}^3$, молярный объем — $214,63 \text{ см}^3$.

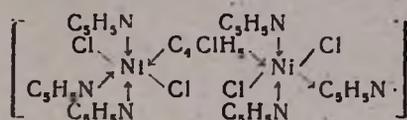
Измерения молекулярной электропроводности проводились на свежеприготовленных растворах в течение первых 10 минут с момента приготовления раствора при 25° : $\nu = 5000 \text{ л/моль}$, $\mu = 378,2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Получение $2NiCl_2 \cdot C_4H_5Cl \cdot 6C_5H_5N$. К 0,2 г $2NiCl_2 \cdot C_4H_5Cl$ при комнатной температуре прибавлено 8 молей пиридина в расчете на исходное вещество. Смесь непрерывно перемешивалась. Реакция сопро-

вождалась значительным выделением тепла. Полученное вещество сушилось при 30° в сушильном шкафу; после удаления избытка пиридина вес его равнялся 0,47 г, что соответствует присоединению шести молекул пиридина с образованием $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Соединение представляет собой мелкокристаллическое вещество светло-зеленого цвета, плохо растворимое в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде, практически нерастворимое в *n*-гептане. Найдено %: Ni 14,02; Cl 21,24; N 10,0. $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Вычислено %: Ni 14,27; Cl 21,56; N 10,22.

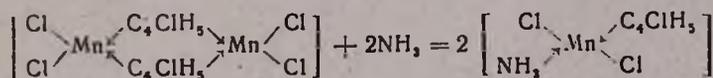
Плотность кристаллов равнялась 1,21 г/см³, молярный объем — 679,58 см³. Результаты определения молекулярной электропроводности: $\nu = 5000$ л/моль, $\mu = 277,1$ ом⁻¹·см². Строение полученного соединения можно выразить формулой:



Получение $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{NH}_3$. 0,86 г ($\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5$)₂ [3] при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение двух часов обработаны сухим газообразным аммиаком. Процесс комплексобразования протекал экзотермично. Вещество высушено до постоянного веса в сушильном шкафу при 30°. Полученное соединение представляет собой коричневое мелкокристаллическое вещество, трудно растворимое в воде, спирте, ацетоне. По внешнему виду и физико-химическим свойствам отличается от исходных веществ. Найдено %: Mn 23,46; Cl 45,68; N 5,87. $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{NH}_3$. Вычислено %: Mn 23,75; Cl 45,99; N 6,05.

Плотность кристаллов равнялась 1,45 г/см³, молярный объем — 159,5 см³.

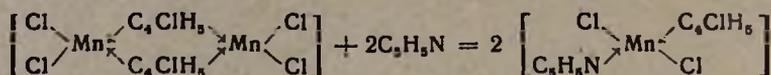
Образование соединения можно выразить следующим уравнением:



Ввиду малой растворимости определить молекулярную электропроводность не удалось.

Получение $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. К 0,7 г чистой соли ($\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5$)₂ при комнатной температуре прибавлено 4 моля пиридина на один моль соли. Смесь непрерывно перемешивалась. Реакция протекала с выделением тепла. После двухчасовой обработки пиридином вещество высушено до постоянного веса в сушильном шкафу при 40°. Привес составлял 0,26 г, что соответствует присоединению одной молекулы пиридина. Полученное соединение представляет собой белое порошкообразное вещество, хорошо растворимое в спирте, нерастворимое в хлороформе, тетрахлоруглероде, *n*-гептане. Найдено %: Mn 18,94; Cl 36,04. $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Вычислено %: Mn 18,62; Cl 36,22.

Присоединение пиридина к $(\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5)_2$ протекает по уравнению:



Плотность $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в твердом состоянии равнялась $1,52 \text{ г/см}^3$, молярный объем — $193,0 \text{ см}^3$. Результаты определения молекулярной электропроводности: $\nu = 5000 \text{ л/моль}$, $\mu = 228,2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

В ы в о д ы

Получены координационные соединения: $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5$, $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{NH}_3$, и изучены их свойства. Координационная емкость органического лиганда равна двум.

Ереванский государственный университет
Кафедра неорганической химии

Поступило 14 V 1964

Ս. Ն. Ավագյան և Ռ. Ա. Կարապետյան

ԵՐԿԱՐԺԵՔ ՄԱՆԳԱՆԻ ԵՎ ՆԻԿԵԼԻ ԿՈՈՐԴԻՆԱՑԻՈՆ ՄԻԱՑՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐԸ 2-ՔԼՈՐԻՆՈՒՏԱԴԻԵՆ-1,3-Ի ՀԵՏ

Ա մ փ ո փ ու մ

Սինթեզված են 2-քլորոստադիենի մի քանի կոմպլեքսային միացությունները $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5$, $[\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5]$, $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{NH}_3$, $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$: Որոշված է սինթեզված նյութերի բյուրեղների խտությունը և մոլեկուլային էլեկտրահաղորդականությունը, հաշված են նրանց մոլային ծավալները: Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ խառը միացություններում կենտրոնական իոնի կոորդինացիոն թիվը համապատասխանում է տվյալ մետաղի բնորոշիչ կոորդինացիոն թվին: Պարզված է, որ օրգանական լիգանդի կոորդինացիոն տարողությունը հավասար է երկուսի: Նկատված է երկմիջուկային կոմպլեքսների գոյացման հնարավորությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Гельман, ДАН СССР, 4, 181 (1936); 20, 307 (1938); 23, 532 (1939); 32, 347 (1941); А. Гельман, С. Буховец, Е. Мейлах, там же 46, 110 (1945); С. Буховец, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР 29, 55 (1955); J. Chatt, J. Chem. Soc. 1949, 3340; М. Kharasch, Ashford, J. Am. Chem. Soc. 58, 1733 (1936); Anderson, J. Chem. Soc. 1936, 1042.
2. С. Авакян, Р. Карапетян, Р. Эминян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 125 (1963); С. Авакян, С. Захарян, ЖОХ 33, 3364 (1963); С. Авакян, Р. Карапетян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 535 (1963).
3. С. Авакян, Р. Карапетян, ДАН АрмССР 60, 31 (1965).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

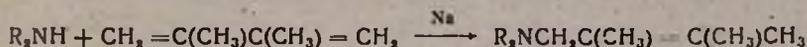
УДК 542.958.3 + 547.333

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

Присоединение аминов к сопряженным диенам

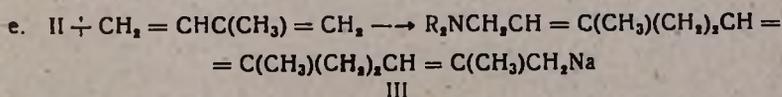
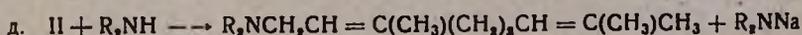
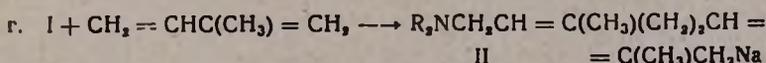
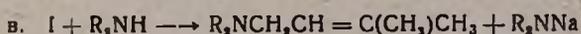
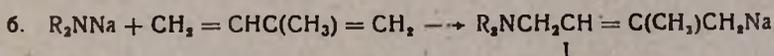
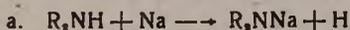
Недавно было показано, что присоединение первичных и вторичных аминов к изопрену и бутадиену-1,3 в присутствии каталитических количеств натрия происходит исключительно в положении 1,4 и приводит к образованию соответствующих β, γ -непредельных аминов [1, 2].

В продолжение этих исследований показано, что диметиламин, диэтиламин, пирролидин, пиперидин и N-метилпиперазин в присутствии каталитических количеств натрия гладко присоединяются к 2,3-диметилбутадиену с образованием соответствующих третичных аминов, содержащих 2,3-диметилбутен-2-ильную группу, т. е. и в данном случае присоединение протекает по месту 1,4:



Нами показано, что при взаимодействии изопрена с эфирным раствором диметиламина в присутствии каталитических количеств металлического натрия получается только 1-диметиламино-3-метилбутен-2 [1]. При получении этого же амина пропуская диметиламин в изопрен мы обнаружили, что наряду с 1-диметиламино-3-метилбутеном-2 получают также и высококипящие амины. Нами пока выделены два из них (1-диметиламино-3,7-диметилдоктадиен-2,6 и 1-диметиламино-3,7,11-триметилдодекатриен-2,6,10) и доказано, что они являются продуктами реакции теломеризации.

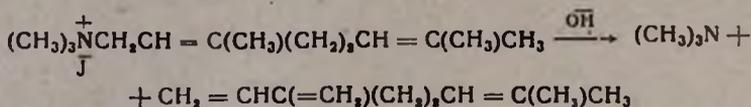
В соответствии с имеющимися в литературе данными [3] реакцию можно представить следующей схемой:



и т. д.

По приведенной схеме легко понять, почему при проведении опытов в условиях, обеспечивающих избыток амина, получается только 1-диметиламино-3-метилбутен-2, а в условиях, обеспечивающих избыток изопрена, — наряду с ним и продукты реакции теломеризации.

Строение 1-диметиламино-3,7-диметилдоктадиена-2,6 доказано щелочным расщеплением его йодметилата, которое привело к триметил-амину и мирцену:



Экспериментальная часть

1-Диметиламино-2,3-диметилбутен-2. В круглодонную колбу с обратным холодильником, механической мешалкой и термометром поместили 13,5 г (0,3 моля) диметиламина в 70 мл бензола, 16,4 г (0,2 моля) 2,3-диметилбутадиена и 0,5 г натрия. При охлаждении льдом смесь перемешивали в течение 6 часов. Затем декантировали с натрия и подкислили соляной кислотой. Солянокислый слой отделили, подщелочили и экстрагировали эфиром. Получено 17 г (66,9%) 1-диметиламино-2,3-диметилбутена-2, т. кип. 133—135°/680 мм; d_4^{20} 0,7812; n_D^{20} 1,4378. M_{RD} найдено 42,61; вычислено 42,64. Найдено %: С 75,98; Н 13,85; N 11,20. $C_8H_{17}N$. Вычислено %: С 75,59; Н 13,39; N 11,02.

Пикрат, т. пл. 114—115°. Найдено %: N 14,97. $C_{14}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: N 15,70.

В ИК-спектре найдено поглощение в области замещенной винильной группы — 1650 cm^{-1} .

1-Диэтиламино-2,3-диметилбутен-2. В круглодонную колбу с обратным холодильником, механической мешалкой и термометром поместили 21,9 г (0,3 моля) диэтиламина, 16,4 г (0,2 моля) 2,3-диметилбутадиена и 0,5 г натрия. При перемешивании происходит саморазогревание и температура реакционной смеси поднимается до 50°. Перемешивание продолжали в течение четырех часов, затем реакционную смесь декантировали с натрия и перегнали. Получено 16,9 г (54,5%) 1-диэтиламино-2,3-диметилбутена-2, т. кип. 63,5—64°/16 мм; d_4^{20} 0,7966; n_D^{20} 1,4439. M_{RD} найдено 51,85; вычислено 51,67. Найдено %: С 77,73; Н 13,83; N 9,03. $C_{10}H_{21}N$. Вычислено %: С 77,42; Н 13,53; N 9,03.

Оксалат, т. пл. 84°. Найдено %: N 6,37. $C_{13}H_{23}NO_4$. Вычислено %: N 5,71.

N-2,3-Диметилбутен-2-илпирролидин. Опыт аналогичен предыдущему. Из 7,1 г (0,1 моля) пирролидина и 8,2 г (0,1 моля) 2,3-диметилбутадиена получено 8,5 г (55%) N-2,3-диметилбутен-2-илпирролидина, т. кип. 53—54°/4 мм; d_4^{20} 0,8461; n_D^{20} 1,4668. M_{RD} найдено 49,65;

вычислено 50,15. Найдено %: С 78,15; Н 12,40; N 9,44. $C_{10}H_{12}N$.
Вычислено %: С 78,46; Н 12,39; N 9,15.

Оксалит, т. пл. 132—133°. Найдено %: N 5,63. $C_{12}H_{21}NO_4$.
Вычислено %: N 5,76.

N-2,3-Диметилбутен-2-илпиперидин. Из 8,5 г (0,1 моля) пиперидина и 8,2 г (0,1 моля) 2,3-диметилбутадиена получено 12,2 г (73%) *N-2,3-диметилбутен-2-илпиперидина*, т. кип. 53,5—54°/2 мм; d_4^{20} 0,8601; n_D^{20} 1,4722. M_{RD} найдено 54,35; вычислено 54,27. Найдено %: С 79,10; Н 12,81. $C_{11}H_{21}N$. Вычислено %: С 79,04; Н 12,57.

Пикрат, т. пл. 131—132°. Найдено %: N 13,84. $C_{17}H_{24}N_4O_7$.
Вычислено %: N 14,10.

N-Метил-N'-2,3-диметилбутен-2-илпиперазин. Из 8 г (0,08 моля) *N*-метилпиперазина и 7 г (0,08 моля) 2,3-диметилбутадиена получено 8,7 г (59,6%) *N*-метил-N'-2,3-диметилбутен-2-илпиперазина, т. кип. 65—67°/2 мм; d_4^{20} 0,8788; n_D^{20} 1,4763. M_{RD} найдено 58,44; вычислено 58,21. Найдено %: С 72,40; Н 12,03; N 15,30. $C_{11}H_{22}N_2$. Вычислено %: С 72,52; Н 12,10; N 15,38.

Пикрат разлагается при 220°. Найдено %: N 17,88. $C_{23}H_{28}N_8O_{14}$.
Вычислено %: N 17,03.

Присоединение диметиламина к изопрену. 748 г (11 молей) изопрена и 3 г мелко нарезанного натрия поместили в круглодонную колбу с обратным холодильником, механической мешалкой, термометром и трубкой для подачи диметиламина. К перемешиваемой смеси при охлаждении льдом было подано 463 г (10,3 моля) диметиламина в течение 24 часов; затем декантировали с натрия и перегнали. Получено 815 г (70%) 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. 113—115°.

100 г 1-диметиламино-3,7-диметиллоктадиена-2,6 с т. кип. 44—46° (2 мм; d_4^{20} 0,8133; n_D^{20} 1,4568. M_{RD} найдено 60,62; вычислено 60,65.

Молекулярный вес: титрацией найдено 180, вычислено 181. Найдено %: С 80,05; Н 12,3; N 8,42. $C_{12}H_{23}N$. Вычислено %: С 79,6; Н 12,7; N 7,73.

Пикрат, т. пл. 111°. Найдено %: N 13,76. $C_{18}H_{25}N_4O_7$. Вычислено %: N 13,65.

20,5 г 1-диметиламино-3,7,11-триметилдодекатриена-2,6,10, т. кип. 78—80°/2 мм; d_4^{20} 0,8302; n_D^{20} 1,4688. M_{RD} найдено 83,2; вычислено 83,49. Найдено %: С 82,00; Н 12,42; N 5,84. $C_{17}H_{31}N$. Вычислено %: С 81,92; Н 12,45; N 5,62.

Молекулярный вес: титрацией найдено 251, вычислено 249.

Получение йодистого триметил-(3,7-диметиллоктадиен-2,6-ил)-аммония. 18,1 г (0,1 моля) 1-диметиламино-3,7-диметиллоктадиена-2,6 растворили в 70 мл эфира и при охлаждении водой прикапали 14,2 г (0,1 моля) йодистого метила. На следующий день отфильтровали. Получено 29 г (90%) *йодметилата* с т. пл. 159—160°. Найдено %: J 41,79. $C_{12}H_{20}NJ$. Вычислено %: J 41,10.

Щелочное расщепление йодистого триметил-(3,7-диметиллоктадиен-2,6-ил)-аммония. Смесь 28 г (0,0867 моля) йодистого триметил-(3,7-диметиллоктадиен-2,6-ил)-аммония, 8 г едкого натра, 20 мл воды и 30 мл полиэтиленгликоля кипятили на масляной бане. После отгонки 18 мл воды к смеси добавили еще 20 мл воды и продолжали кипячение. В отгоне титрацией найдено 0,0804 моля амина (92,6%), хлоргидрат которого плавится при 271° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с хлоргидратом триметиламина. Верхний слой отгона отделен, нижний экстрагирован эфиром, высушен и перегнан. Получено 10,1 г (85,7%) мирцена, т. кип. 59—60°/14 мм; d_4^{20} 0,8054; n_D^{20} 1,4703. M_{RD} найдено 47,13; вычислено 46,98. Найдено %: С 87,22; Н 11,94. $C_{10}H_{16}$. Вычислено %: С 88,20; Н 11,80.

По литературным данным [4], т. кип. 61—62°/14 мм; d_4^{20} 0,8054; n_D^{20} 1,4705.

В ы в о д ы

В присутствии каталитических количеств натрия амины присоединяются к 2,3-диметилбутадиену в положении 1,4, приводя к соответствующим N-2,3-диметилбутен-2-иламинам. Взаимодействие диметиламина с изопреном в условиях, обеспечивающих избыток последнего, приводит наряду с основным продуктом реакции также и к продуктам теломеризации.

Впервые описаны 1-диметиламино-, 1-диэтиламино-, пирролидино-, пиперидино-2,3-диметилбутены-2, N-метил-N'-2,3-диметилбутен-2-илпиперазин и 1-диметиламино-3,7,11-триметилдодекатриен-2,6,10.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 16 IV 1964

Գ. Տ. Մարտիրոսյան, է. Ա. Գրիգորյան և Ա. Թ. Բաբայան

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԱՍՆԻՍԸ ԶՈՒԳԱԿՑՎԱԾ ԴԻԵՆՆԵՐԻՆ

Ա մ ֆ ո թ ո լ մ

Աշխատանքում ցույց է տրված, որ դիմեթիլամինը, դիէթիլամինը, պիրոլիդինը, պիպերիդինը և N-մեթիլպիպերազինը նատրիումի ներկալուծվածքում միանում են 2,3-դիմեթիլբուտադիենին բացառապես 1,4-դիրքում, գոյացնելով համապատասխան N-(2,3-դիմեթիլբուտեն-2-իլ)-ամիններ:

Ցույց է տրված նաև, որ դիմեթիլամինի և իզոպրենի փոխներգործությամբ, վերջինի ավելցուկի պայմաններում, դիմեթիլ-(3-մեթիլբուտեն-2-իլ)-ամինից բացի ստացվում են նաև տեղումբրայցման արդյունք հանդիսացող ամիններ: Մաքուր վիճակում անջատել և նկարագրել ենք դրանցից երկուսը՝ 1-դիմեթիլամինա-3,7-դիմեթիլօկտադիեն-2,6-ը և 1-դիմեթիլամինա-3,7, 11-տրիմեթիլդոդեկատրիեն-2,6,10-ը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 31 (1963).
2. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 517 (1964).
3. B. W. Hawk, E. L. Little, S. L. Skott, G. W. Whitman, J. Am. Chem. Soc. 76, 1899 (1954); R. Wegler, G. Pieper, Ber. 83, 1, 6 (1950).
4. C. Mannich, K. Handke, K. Roth, Ber. 69, 2115 (1936).

УДК 541.64 + 542.952.6

А. Т. Бабалян, М. Г. Инджиян, А. А. Григорян, Р. Б. Минасян
 и М. Ж. Овакимян

Исследования в области аминов
 и аммониевых соединений

XXVI. Щелочное расщепление 1,4-диаммониевых солей с бутин-2-иленовым
 центральным радикалом и боковыми радикалами аллильного типа

Ранее было показано [1], что воднощелочное расщепление ди-
 четвертичных аммониевых солей I протекает ступенчато через проме-
 жуточное образование моноаммониевых солей II, которые в условиях
 опыта подвергаются перегруппировке—расщеплению по схеме 1:

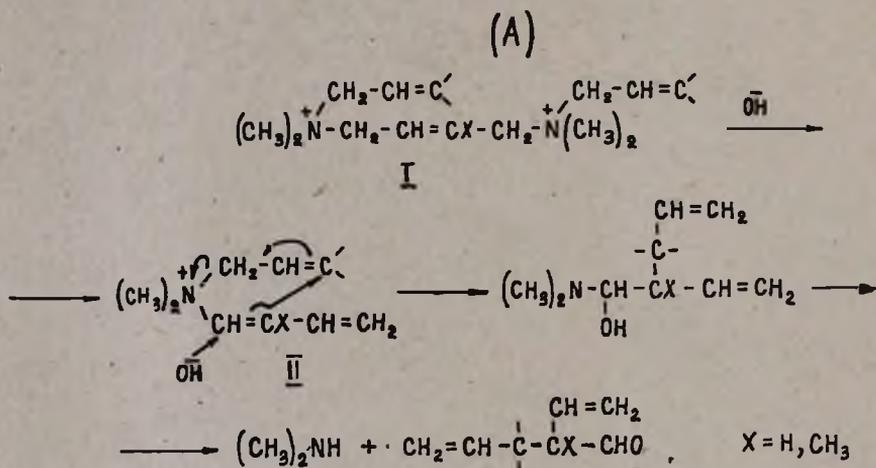


Схема 1.

Настоящая статья посвящена воднощелочному расщеплению ди-
 аммониевых солей общей формулы III. По аналогии с солями I в ре-
 зультате расщепления солей III можно было ожидать образования эк-
 вимолекулярных количеств третичного амина, диметиламина и соот-
 ветствующего альдегида по схеме 2.

Образование примерно эквимолекулярных количеств двух первых
 продуктов реакции действительно имело место. Выделенные же из
 реакционной смеси карбонильные соединения не восстанавливали ам-
 миачного раствора окиси серебра, не окрашивали реактива Фишера.
 Согласно данным элементарного анализа, они содержали одним угле-
 родным атомом меньше, чем ожидаемые альдегиды; по данным ИК-
 спектров представляли собой кетоны с незамещенной винильной груп-
 пой в молекуле. На основании этих данных и положительной йодо-

(Б)

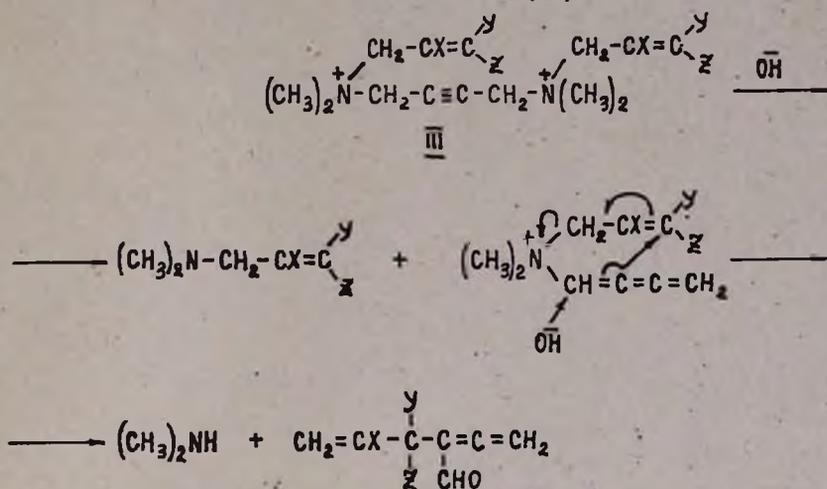
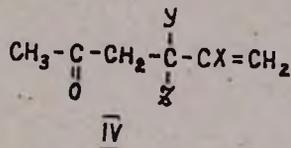


Схема 2.



форменной реакции полученным карбонильным соединениям приписано строение метилкетонов IV.

Строение метилкетонов, полученных из солей IIIa и б, было подтверждено встречным синтезом, а метилкетона, полученного из соли IIIв, данными ИК-, ЯМР-спектров и озонированием, приведшим после разложения продуктов озонлиза перекисью водорода к образованию муравьиной и 2,2-диметил-3-ацетопропионовой кислот.

Образование кетонов представляется нам протекающим согласно схеме 3.

Встречным синтезом получен натрийэнолят α -дикарбонильного соединения V; он подвергнут действию водной щелочи в условиях реакции расщепления, в результате чего получены аллилацетон и муравьиная кислота.

Таким образом, согласно схеме, следовало искать в продуктах реакции муравьиную кислоту. Действительно, подкислением реакционного остатка и экстрагированием была выделена муравьиная кислота, правда, в количестве несравненно меньшем, чем метилкетон. В случае солей IIIa и III в наряду с муравьиной кислотой получены также и кислоты общей формулы VI, выделенные в виде γ -лактонов:

Строение последних подтверждено данными ИК-, ЯМР-спектров.

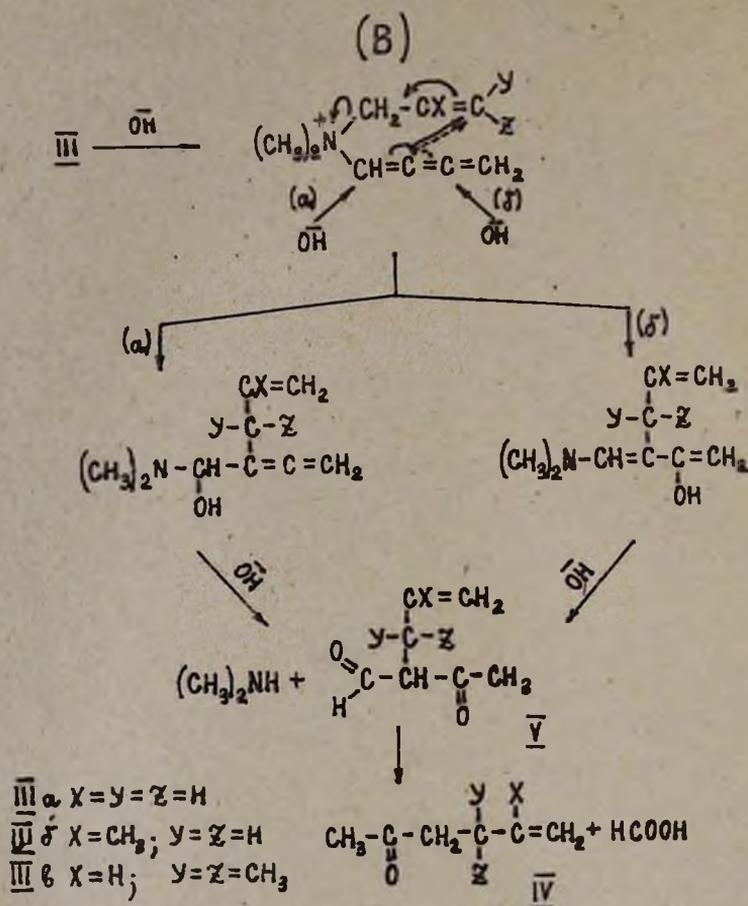
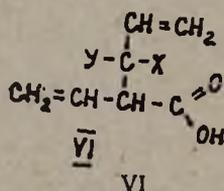


Схема 4.



Образование карбоновых кислот за счет обеих неопределенных групп промежуточно образующегося моноаммониевого комплекса представляется нам протекающим по схеме 4.

Образованию карбоновой кислоты при щелочном расщеплении диаммониевых солей III мы придаем особое значение, поскольку оно может иметь место только при участии α -ацетиленовой группировки в реакции перегруппировки—расщепления. Чисто внутримолекулярный шестичленный циклический механизм делает маловероятной возможность вовлечения в реакцию перегруппировки α -этильной группировки. Поэтому мы считаем, что образование карбоновой кислоты в результате реакции перегруппировки—расщепления свидетельствует в

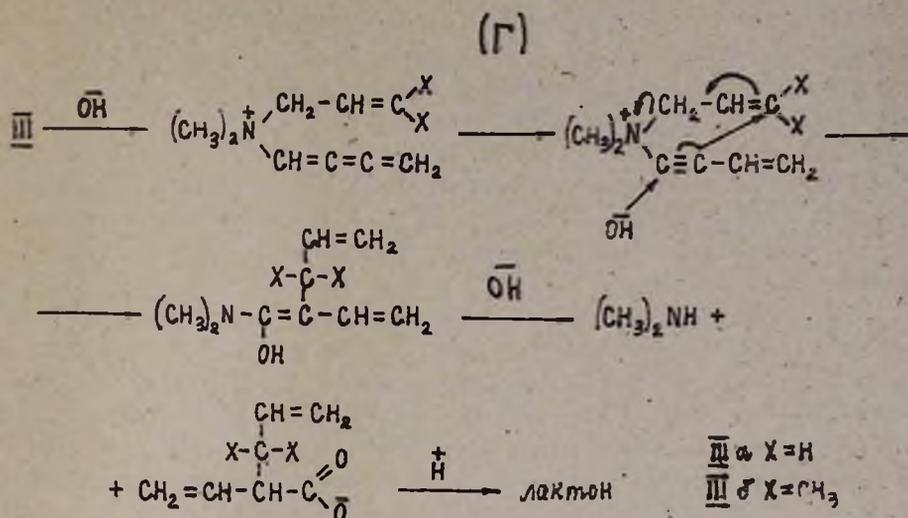


Схема 4.

пользу предложенного нами ранее химизма этой реакции, отличающегося от химизма чисто внутримолекулярной Клайзеновской перегруппировки тем, что движущей силой реакции является внешняя нуклеофильная атака гидроксильным ионом по α -углеродному атому α, β -непредельной группы, после чего имеет место перемещение электронного облака по шестичленному циклическому механизму. В результате нуклеофильной атаки углеродные атомы этинильной группы из состояния sp -гибридизации в аммониевом комплексе переходят в состояние sp^2 -гибридизации в биполярном ионе, а следовательно, могут вовлечься в шестичленный циклический механизм реакции. В продуктах реакции расщепления солей III мы не обнаружили диацетилен — вещества, являющегося основным безазотистым продуктом реакции щелочного расщепления бромистого 1,4-бис-(триметиламмоний)-бутина-2 [2]. Результаты расщепления приведены в таблице.

Экспериментальная часть

Получение 1,4-дичетвертичных аммониевых солей (III). К раствору 0,2 моля 1,4-бисдиметиламинобутина-2 [2] в 150 мл метилового спирта при комнатной температуре прибавлялось 0,44 моля аллилгалогенида. На следующий день спирт удалялся в вакууме при комнатной температуре, остаток промывался сухим эфиром и сушился в вакуум-эксикаторе. Выходы почти количественные. Данные элементарного анализа приведены в таблице.

Общее описание реакции расщепления 1,4-дичетвертичных аммониевых солей. Смесь соли III с четырехкратным количеством 25%-ного водного раствора едкого натра нагревалась на масляной бане. Отгон собирался в тигрованном растворе соляной кислоты. Экстрагированием эфиром из отгона извлекался неаминный продукт

реакции. Обратным титрованием солянокислого раствора определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелачиванием и экстрагированием извлекались свободные амины. В случае солей IIIa—б к эфирному экстракту аминов прибавлялся акрилонитрил, и смесь оставалась на несколько дней. После удаления эфира остаток подвергался разгонке. Диметилаллил- и, соответственно, диметилметаллиламин отгонялись с эфиром, их количество определялось титрованием. Количество диметиламина определялось по количеству образовавшегося диметил- β -цианэтиламина.

Из реакционного остатка подкислением и экстрагированием эфиром извлекались муравьиная кислота и лактон неопредельной кислоты.

Щелочное расщепление бромистого 1,4-бис-(диметилаллил-аммоний)-бутина-2 (IIIa). Из 45,8 г (0,12 моля) соли IIIa получено 0,166 моля амина. Из этого количества выделено 0,0708 моля (59%) амина, *пикрат*, т. пл. 100°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметилаллиламина, и 6,8 г (58%) диметил- β -цианэтиламина с т. кип. 165—168°/680 мм; *пикрат*, т. пл. 155°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Получено 6,2 г (53%) аллилацетона с т. кип. 121—123°/680 мм; d_4^{20} 0,8419; n_D^{20} 1,4200.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 103—104°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с динитрофенилгидразоном аллилацетона, синтезированного из аллилацетоуксусного эфира [3].

Из реакционного остатка подкислением выделено 0,005 моля (4%) муравьиной кислоты, дающей характерный белый осадок с раствором сулемы, и 0,5 г (3%) лактона 1,5-гексадиен-3-карбоновой кислоты; т. кип. 104—105°/10 мм; d_4^{20} 0,9600; n_D^{20} 1,4618. MR_D найдено 36,07; вычислено 33,53. Найдено %: С 67,01; Н 8,19. $C_8H_{10}O_2$. Вычислено %: С 66,66; Н 7,93.

Данные ИК-спектра свидетельствуют о наличии незамещенной винильной группы (интенсивное поглощение в области 3073 cm^{-1}) и γ -лактонной группировки (интенсивное поглощение в области 1784 cm^{-1}).

Диацетилен среди продуктов не обнаружен.

Расщепление хлористого 1,4-бис-(диметилметаллиламмоний)-бутина-2 (IIIб). Из 32,2 г (0,1 моля) соли IIIб получено 0,181 моля амина, из него после взаимодействия с акрилонитрилом выделены 0,083 моля (83%) амина, *пикрат*, т. пл. 106°, не дающий депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметилметаллиламина, и 7,3 г (75%) диметил- β -цианэтиламина; *пикрат*, т. пл. 155°.

Получено 3,7 г (33%) 2-метилгексен-1-она-5 с т. кип. 142—146°/680 мм; d_4^{20} 0,8673; n_D^{20} 1,4330.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 94°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с динитрофенилгидразоном 2-метилгексен-1-она-5, специально синтезированного из металлилацетоуксусного эфира.

Результаты щелочного расщепления 1,4-дичетвертичных аммониевых солей, содержащих бутин-2-ильную группу

Исходные соли	Молекулярные формулы	Ионный галогид в %		Продукты расщепления и выходы в %	Т. пл. 2,4-динитрофенил-гидразона в °С	Т. пл. пикрата в °С
		найдено	вычислено			
$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \quad \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \\ \text{Br} \quad \quad \text{Br} \end{array}$ <p style="text-align: center;">IIIa</p>	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Br}_2$	41,09	41,88	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (58) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (59) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (53) $\text{HO} \text{CO} \text{CH} \text{CH} = \text{CH}_2^{**}$ (3) $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ HCOOH (4)	103–104	155* 110
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C} = \text{CH}_2 \quad \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$ <p style="text-align: center;">IIIб</p>	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Cl}_2$	23,97	22,11	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (75) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CCH}_3 = \text{CH}_2$ (83) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ (33) HCOOH (5,2)	94	155* 106
$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \quad \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$ <p style="text-align: center;">IIIв</p>	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Cl}_2$	20,48	20,34	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (75) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (78) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (49) $\text{HO} \text{CO} \text{CH} \text{CH} = \text{CH}_2^{**}$ (11) $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH} = \text{CH}_2$ HCOOH (9)	89	157 102

* Т. пл. пикрата диметил-β-цианэтиламина.

** Выделены в виде лактонов.

Получено 0,0052 моля (5,2%) муравьиной кислоты. Среди продуктов реакции диацетилен не обнаружено.

Синтез 2-метилгексен-1-она-5 осуществлен кетонным разложением металилацетоуксусного эфира, полученного в свою очередь разработанным ранее способом алкилирования ацетоуксусного эфира аллилгалогенидами в воднощелочной среде в присутствии каталитических количеств четвертичных аммониевых солей [4].

а) Металилацетоуксусный эфир. К смеси 39 г (0,3 моля) ацетоуксусного эфира, 27,1 г (0,3 моля) металилхлорида и 2,9 г (0,03 моля) диметилбутен-2-иламина при нагревании на кипящей водяной бане и перемешивании в течение 20 минут прибавлен раствор 16,8 г (0,3 моля) едкого кали в 28 мл воды. Нагревание и перемешивание продолжалось еще в течение часа. Смесь экстрагирована эфиром, эфирный экстракт высушен, эфир отогнан. Перегонка остатка получено 25,2 г вещества, перегнавшегося при 193—220°/680 мм, которое было непосредственно введено в реакцию кетонного разложения.

б) 2-Метилгексен-1-он-5. Смесь 25,2 г вещества, полученного в *а*, и 87 мл 10%-ного водного раствора едкого натра оставлена при комнатной температуре; через трое суток подкислена наполовину разбавленной серной кислотой, выделившийся слой отделен, высушен и перегнан. Получено 7 г (45,7%) 2-метилгексен-1-она-5, т. кип. 144—146°/680 мм; d_4^{20} 0,8611; n_D^{20} 1,4310. MR_D найдено 33,67; вычислено 34,08. Найдено %: С 74,03; Н 10,65. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 75,00; Н 10,71. Константы совпадают с литературными данными [4].

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 94°.

Расщепление хлористого 1,4-бис-(диметил-γ,γ-диметилаллил-аммоний)-бутина-2 (IIIв). Из 69,8 г (0,2 моля) соли IIIв получено 0,36 моля амина, из которого выделено 0,15 моля (75%) летучего амина, *пикрат*, т. пл. 157°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с *пикратом*, диметиламина, и 17,6 г (78%) диметил-γ,γ-диметилаллиламина с т. кип. 113—116°/680 мм; *пикрат*, т. пл. 102°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Получено 12,4 г (49%) 3,3-диметилгексен-1-она-5, т. кип. 69—71°/45 мм; d_4^{20} 0,8532; n_D^{20} 1,4305. MR_D найдено 38,15; вычислено 38,68. Найдено %: С 76,20; Н 11,00. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 76,19; Н 11,11.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 89°.

Строение 3,3-диметилгексен-1-она-5 подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектров, а также озонированием.

Из реакционного остатка подкислением выделено 0,018 моля (9%) муравьиной кислоты и 3,4 г (11%) лактона 4,4-диметил-1,5-гексадиен-3-карбоновой кислоты, т. кип. 125—127°/3 мм; d_4^{20} 1,0157; n_D^{20} 1,4674. MR_D найдено 42,11; вычислено 42,67. Найдено %: С 70,25; Н 9,15. $C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: С 70,18; Н 9,09. Строение лактона подтверждено данными ИК-спектра, свидетельствующими о наличии незамещенной винильной группы (интенсивное поглощение в области

3078 см^{-1}) и γ -лактонного кольца (интенсивное поглощение в области 1780 см^{-1}).

Озонирование 3,3-диметилгексен-1-она-5. Через раствор 5 г (0,04 моля) кетона в 40 г хлороформа в течение 20 часов при -18 . -20° пропущен ток озонированного кислорода со скоростью 25 л/час до появления светло-голубого окрашивания. Затем смесь перемешивалась в течение 6 часов при 60 с 18,6 мл 20%-ной перекиси водорода и 40 мл воды. Хлороформ был отогнан, остаток подщелочен и промыт эфиром. Подкислением получено 2,4 г (41,6%) 2,2-диметил-3-ацетопропионовой кислоты с т. кип. $138^\circ/10 \text{ мм}$; т. пл. $74-75^\circ$. Найдено %: С 58,53; Н 8,95. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$. Вычислено %: С 58,33; Н 8,33.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 212° .

По литературным данным, т. кип. 2,2-диметил-3-ацетопропионовой кислоты $138^\circ/15 \text{ мм}$; т. пл. $75-76^\circ$; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 212° [5].

Получено также 0,0162 моля (40,5%) муравьиной кислоты, дающей характерный белый осадок с раствором сулемы.

Взаимодействие с водной щелочью β -дикарбонильного соединения (Va), синтезированного из аллилацетона. а) *Получение натриевого производного β -дикарбонильного соединения* осуществлено по известной прописи для аналогичного соединения ацетона [6]. К смеси 2,3 г (0,1 моля) натрия и 23 г абсолютного эфира при перемешивании и охлаждении постепенно прибавлен раствор 9,8 г (0,1 моля) аллилацетона в 7,4 г (0,1 моля) этилформиата. Из реакционной смеси отфильтровыванием эфира выделено 8,1 г (54,7%) натриевого производного β -дикарбонильного соединения. Титрованием раствором кислоты определен молекулярный вес 149; вычислен молекулярный вес 148.

б) *Взаимодействие со щелочью.* Смесь 5 г (0,034 моля) натриевого производного и 1,4 г (0,035 моля) едкого натра в 8,4 мл воды была оставлена на ночь при комнатной температуре, затем нагревалась на масляной бане в условиях реакции расщепления. Из перегона обычной обработкой выделено 1,85 г (55,6%) аллилацетона. Подкислением реакционного остатка получено 0,01088 моля (32%) муравьиной кислоты.

В ы в о д ы

Найдена новая система 1,4-дичетвертичных аммониевых солей, способная при взаимодействии с водной щелочью подвергаться реакции перегруппировки-расщепления с образованием карбонильного соединения за счет общего и бокового радикалов аллильного типа.

Получены новые экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу ранее предложенной схемы реакции перегруппировки-расщепления аммониевых солей.

Ս. Թ. Բաբայան, Մ. Հ. Ինճիկյան, Ա. Ա. Գրիգորյան, Ռ. Բ. Մինասյան
և Մ. Ժ. Հովակիմյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVI. Իստիֆ-2-իլեհայից կենտրոնական ռադիկալ և ալլիլայից տիպի կոդրի ռադիկալներ պարունակող 1,4-երկամոնիումայից աղերի ջրահիմնայից ճեղրումը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ I ընդհանուր կառուցվածքով երկչորրորդային ամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքումն աստիճանական ընթացք ունի: Ճեղքման առաջին աստիճանում ստացվում են II ընդհանուր կառուցվածքով մոնոամոնիումային աղեր, որոնք փորձի պայմաններում ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման: Այդ աղերի ճեղքումն ընթանում է համաձայն 1 սխեմայի:

Ներկա հոդվածը նվիրված է III ընդհանուր կառուցվածքով երկամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքման ռեակցիային: I կառուցվածքով աղերի ճեղքման նմանութլամբ կարելի էր սպասել, որ III կառուցվածքի աղերի ճեղքումը կընթանա համաձայն 2 սխեմայի: Ինչպես ցույց են տալիս ստացված արդյունքները, որոնք բերված են աղյուսակում, III կառուցվածքով ամոնիումային աղերի ճեղքումը նույնպես ընթանում է աստիճանական կարգով: Սակայն միջանկյալ ստացված մոնոամոնիումային աղի հետագա փոխարկութլուններն ալլ ընուլթ ունեն և հանգեցնում են մեթիլկետոնի, մրջնաթլթվի և չհանգեցած կարբոնաթլթվի գոլացման: Մեթիլկետոնի (IV) և մրջնաթլթվի գոլացման ռեակցիայի համար առաջարկված է 3 սխեման, իսկ չհանգեցած կարբոնաթլթվի (VI) համար, որն անշատված է յլ-լակտոնի ձևով, 4 սխեման:

Կարբոնաթլթվի առաջացումը վկայում է ի օգուտ վերախմբավորման ճեղքման ռեակցիայի համար մեր առաջարկած սխեմայի, քանի որ վեցանդամանի օղակով կատարվող գուտ ներմոլեկուլային մեխանիզմը շատ անհավանական է դարձնում վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիան ալլիլային տիպի և α -ացեխալիենային խմբեր պարունակող ամոնիումային միացութլան համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН АрмССР 34, 75 (1962).
2. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Ш. Л. Минжоян, ЖОХ 27, 604 (1957).
3. А. Т. Бабаян, Нина Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ 24, 1887 (1954).
4. W. Kistel, A. C. Core, J. Am. Chem. Soc. 65, 1996 (1943).
5. Словарь орг. соединений 2. ИЛ, Москва. 1949, 591; L. Crombie, K. Mackenzie, J. Chem. Soc. 1958, 4417.
6. Bellst. 1, 4 ver., 1 Erg., 767.

УДК 542.936 + 547.424.2 + 547.317.4

С. А. Вартанян, С. К. Пиреян и Р. В. Токмаджян

Химия винилацетилена

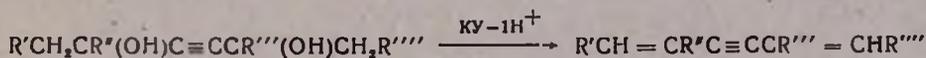
L VII. Дегидратация симметричных и несимметричных ацетиленовых гликолей в присутствии эспатита КУ-1

Известно, что симметричные и несимметричные ацетиленовые гликоли подвергаются дегидратации при их нагревании с разными дегидратирующими агентами.

Дегидратация ацетиленовых гликолей с помощью 20—30%-ной серной кислоты впервые осуществлена Дьюпоном [1]. Марвелом и сотрудниками подвергнуты дегидратации симметричные и несимметричные гликоли алифатического и алициклического рядов в присутствии 60%-ной фосфорной кислоты в атмосфере углекислого газа [2] с *п*-толуолсульфокислотой, серной кислотой [3] или же бисульфатом калия в вакууме [4]. Крестинский и Сумм проводили дегидратацию гликолей с помощью 85%-ной муравьиной кислоты при 60—80° [5]. Бабаян [6] осуществляла дегидратацию многих ацетиленовых гликолей в присутствии *п*-толуолсульфокислоты с перегонкой образующихся диенинов.

Все отмеченные методы удачны, однако с их помощью не всегда удается выделить ожидаемые диениновые углеводороды. Последние в условиях опыта часто подвергаются прямой гидратации или циклогидратации с образованием соответствующих кетонов.

Нами было показано, что различные катиониты в H⁺-форме являются хорошими селективными катализаторами дегидратации третичных винилацетиленовых спиртов [7]. Продолжая эти исследования, мы решили осуществить дегидратацию симметричных и несимметричных ацетиленовых гликолей. Установлено, что ацетиленовые гликоли в присутствии катионитов в H⁺-форме подвергаются дегидратации при кипячении их в растворе бензола в течение 3—5 часов:



При этом образуются соответствующие диенины с выходами 85—90%. В случае тетраметилбутиндиола наряду с основным продуктом реакции — 2,5-диметил-1,5-гексадиенином-3 образуется также в небольшом количестве (15—20%) диметилизопропенилэтинилкарбинол.

Константы всех полученных соединений хорошо совпали с литературными данными.

Экспериментальная часть

Все опыты проведены следующим образом: в трехгорлую колбу с механической мешалкой, обратным холодильником и термометром помещались ацетиленовый гликоль, бензол и сухой эспатит КУ—1H⁺

в равных количествах, 2—3-кратных от веса гликоля. При температуре кипения реакционной массы (70—75°) смесь перемешивалась в течение 3—5 часов, после чего экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния и перегонялась. Константы полученных диенинов приведены в таблице.

Таблица



R'	R''	R'''	R''''	Т. кип. в °С/мм	n_D^{20}	Выход в %	Литературные ссылки
H	CH ₃	CH ₃	H	45—47/40	1,4850	72,3	[1]
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	143—145/680	1,4900	84,1	[6]
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	57—59/10	1,4975	85,4	[1]
—(CH ₂) ₄ —		CH ₃	H	77—78/4	1,5285	90,6	[6]
—(CH ₂) ₄ —		—(CH ₂) ₄ —		128—130/5	1,5565	89	[6]

В ы в о д ы

Симметричные и несимметричные ацетиленовые гликоли легко дегидратируются в растворе бензола при кипячении реакционной смеси в присутствии эспатита КУ-1 в H⁺-форме, образуя с хорошими выходами (85—90%) соответствующие диенины.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 IV 1964

Մ. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Փիրենյան և Ռ. Վ. Թոքմաճյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LVII. Սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ ացետիլենային գլիկոլների դեհիդրատացումը էսպատիտ КУ-1-ի ներկայությամբ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ ացետիլենային գլիկոլները հեշտությամբ դեհիդրատացվում են ծծմբական և ֆոսֆորական թթուների, ալ-տոլուոլսուլֆաթթվի, կալիումի կամ նատրիումի բիսուլֆատի կամ քաղցած թթվական անհիդրիդի ներկայությամբ տաքացվելիս:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ հաջող դեհիդրատացնող ագենտ կարող են ծառայել նաև տարբեր կատիոնիտներ, մասնավորապես էսպատիտ КУ-1-ը չոր և ջրածնական ձևի բերված վիճակում:

Սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ ացետիլենային տարբեր գլիկոլները բենզոլի միջավայրում և չոր էսպատիտ КУ-1H⁺-ի ներկայությամբ լառնուրդի եռման պայմաններում 3—5 ժամվա ընթացքում 85—90% ելքով առաջացնում են համադրատասխան դիենիներ: Տետրամեթիլբուտինդիոլի դեպքում,

րացի հիմնական պրոդուկտ հանդիսացող 2,5-դիմեթիլ-1,3-հեքսադիեն-3-ինից, առաջանում է նաև 15—20⁰/₁₀-ի չափով դիմեթիլիդոպրոպենիլէթիլնիլկարբինոլ:

Բոլոր ստացված դիմնալին ածխաջրածինների ֆրակցիական հաստատունները բերված են աղյուսակում. նրանք լավ համընկնում են գրականության տվյալների հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Dupont, Ann. Chim. et Phys. 30, 513 (1913).
2. D. Mitchell, C. Marvel, J. Am. Chem. Soc. 55, 4276 (1933).
3. A. Blomquist, C. Marvel, J. Am. Chem. Soc. 55, 1655 (1933).
4. C. Marvel, R. Mazingo, R. White, J. Am. Chem. Soc. 62, 1880 (1940).
5. В. Крестинский, Н. Сумм, ЖОХ 7, 440 (1937).
6. А. Т. Бабаян, ЖОХ 9, 1410 (1939); Изв. АН АрмССР, ФМЕТН 5—6, 121 (1941).
7. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 513 (1964).

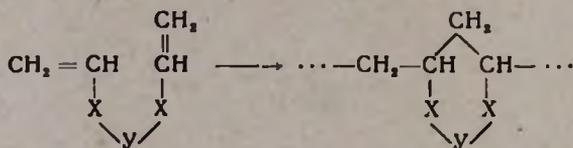
УДК 541.64 + 542.952.6

С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян и А. А. Чолакян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

XXXVII. Синтез и изучение способности к циклической полимеризации некоторых 1,6-диеновых соединений

Как известно, полимеризация изолированных диеновых систем, двойные связи которых удалены в положения 1,6, протекает по меж- и внутримолекулярному механизму с образованием циклических линейных полимеров по общей схеме [1]:



Циклическая полимеризация несопряженных диенов была широко изучена в целях синтеза полимеров, обладающих ценными техническими свойствами, в частности высокой термостойкостью [2].

С целью получения новых полимеров с карбоциклическими и гетероциклическими звеньями в цепи мы синтезировали некоторые 1,6-диеновые соединения и изучили их способность к циклической полимеризации. Полимеризацию проводили в массе и в растворе в запаянных ампулах при 80° с помощью радикальных инициаторов (0,5—5 мол. %): перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК). В таблицах 1—4 приведены результаты, полученные при полимеризации всех изученных нами симметричных и несимметричных 1,6-диеновых мономеров. Как видно из данных, склонность к радикальной полимеризации симметричных 1,6-диеновых соединений зависит от числа и положения полярных заместителей в молекуле мономеров. Аналогичное влияние полярных групп на полимеризацию несопряженных диеновых мономеров отмечалось нами и ранее [3—5].

В ряду замещенных гептадиенов: 1,6-ди-2-металлилмалонового эфира, -циануксусного эфира, -циануксусной кислоты и -ацетонитрила (табл. 1)—введение, например, второй полярной группы в положение 4 заметно повышает глубину превращения мономеров. Следует отметить, что при введении метильных групп в положения 2 и 6 в молекулы ранее изученных 4-замещенных гептадиенов-1,6 [3, 4] процесс полимеризации замедляется: по-видимому, метильные группы пространственно затрудняют циклическую полимеризацию. Метилзамещенные

Таблица 1

Полимеризация замещенных гептадиенов-1,6 в массе при 80°

Мономеры	Концентрация инициатора в мол. %		Продолж. реакции в часах	Конверсия мономера в %	Внешний вид полимера	Молекулярный вес полимера	Остаточная неа-сыщенность полимера в %**
	ПВ	ДАК					
$(CH_2 = C(CH_3)CH_2)_2C(COOC_2H_5)_2$	2	—	3	12,7	каучуко-подобная масса	—	1,5
	2	—	6	21,6			
	2	—	9	30,4			
	2	—	12	33,3			
	2	—	15	37,1			
	—	3	60	36,2			
$(CH_2 = C(CH_3)CH_2)_2C(CN)(COOC_2H_5)_2$	2	—	30	34,6	то же	8390	
	—	2	30	35,0			
$(CH_2 = C(CH_3)CH_2)_2C(CN)(COOH)^*$	2	—	15	20,3	то же	16250	
	2	—	35	32,4			
	3	—	15	22,0			
$(CH_2 = C(CH_3)CH_2)_2CHCN$	—	2	2	4,8	порошок, т. размягчения 93—98°	2000	0,51
	—	2	4	9,3			
	—	2	6	12,1			
	—	2	8	14,9			
	—	2	15	16,2			
	2	—	65	15,3			

* Температура поддерживалась при 80—100° для расплавления мономера.

** При расчете на две двойные связи мономера (100%).

гептадиены-1,6 отличаются также тем, что образуют растворимые полимеры в виде вязкой каучукообразной массы. Незначительное содержание остаточных двойных связей в этих полимерах (0,5—1,5%) подтверждает меж- и внутримолекулярный циклический механизм полимеризации.

Для введения в цепь полимера гетероциклических звеньев нами была изучена полимеризация диаллил- и ди-2-хлораллилового эфиров, сульфидов и сульфонов. Оказалось, что диаллиловый эфир, сульфид и сульфон почти не способны образовывать полимеры в принятых нами условиях (выход 0,5—2%). Однако, как видно из таблицы 2, при введении непосредственно к двойной связи полярных заместителей—атомов хлора, способствующих полимеризации винильных групп, эти мономеры явно приобретают способность к радикальной полимеризации. Следует указать, что при полимеризации ди-2-хлораллилового эфира, сульфида и сульфона в ходе реакции наблюдалось выделение хлористого водорода и окрашивание полимерной массы, как и в случае 2,6-дихлорзамещенных гептадиенов-1,6 [4]. Степень дегидрохлорирования образовавшихся полимеров в условиях полимеризации составляет 11—70% и повышается в ряду эфир—сульфид—сульфон. Такие частично дегидрохлорированные полимеры представляют собой порошки темного цвета, растворимые в диметилформамиде; серосодер-

жащие полимеры по сравнению с кислородсодержащими полимерами более термостойки и не размягчаются до 450° (в капилляре).

Таблица 2

Полимеризация ди-2-хлораллилового эфира, сульфида и сульфона в массе при 80°

Мономеры	Концентрация инициатора в мол. %		Продлж. реакции в часах	Конверсия мономера в %	Содержание хлора в полимере в %	Степень дегидрохлорирования полимера в %	Т. размягчения полимера в °С
	ПБ	ДАК					
$(\text{CH}_2 = \text{CClCH}_2)_2\text{O}$	2	—	50	10,5	37,20	12,5	70—90
	—	2	50	11,5	37,60	11,6	
$(\text{CH}_2 = \text{CClCH}_2)_2\text{S}$	—	2	42	20,1	15,43	60,3	не плавится до 450
	—	3	42	32,2	15,66	59,7	
	—	5	42	53,0	15,29	60,6	
$(\text{CH}_2 = \text{CClCH}_2)_2\text{SO}_2$	3	—	45	12,0	9,21	72,2	то же
	—	2	45	20,0	10,22	69,1	
	—	3	45	15,0	9,92	70,0	

Наличие реакции дегидрохлорирования наглядно подтверждает циклический механизм полимеризации, так как для обычной винильной полимеризации хлорвинильных мономеров подобное явление, как известно, не характерно. Выделение хлористого водорода можно объяснить легкостью дегидрохлорирования третичного хлора в цикле, образовавшемся в результате внутримолекулярной циклизации мономера. Как и следовало ожидать, при введении в полимеризационную среду основания, способствующего связыванию хлористого водорода, степень дегидрохлорирования сильно повышается. Так, при полимеризации ди-2-хлораллилсульфона в присутствии триэтиламина (50% от мономера) степень дегидрохлорирования достигает 90%. По спектральным данным, процесс дегидрохлорирования протекает, по-видимому, внутри циклических звеньев полимерной цепи с образованием пирановых и тиопирановых колец.

Возможность циклической полимеризации несимметричных 1,6-диеновых систем изучалась на примере аллилакрилата, аллилметакрилата, N-аллилакриламида и N-аллилметакриламида (табл. 3, 4). Несмотря на то, что полимеризация аллиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот исследовалась многими авторами [6], однако структура полученных при этом растворимых полимеров не рассматривалась. Недавно Шульц, Маркс и Хартман [7] показали возможность образования циклических полимеров при радикальной* полимеризации аллилакрилата в растворе.

* Ионная полимеризация под влиянием бутиллития протекает исключительно по акриловой двойной связи без образования циклических структур [8].

Таблица 3
 Полимеризация аллилакрилата и аллилметакрилата в бензоле при 90°
 в присутствии 2 мол. % ПБ (от мономера)

Мономеры	Количество в мл		Продолж. реак-ции в часах	Выход полимера в %	[η]	Т. раз-мягчения полимера в °С	Остаточная нена-сыщенность по-лимера** в %
	моно-мера	бен-зола					
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	1	3	1,5	нераствори-мый полимер	—	—	—
	0,5	5	1,3	65,3	—	—	—
	0,5	5	1,8	83,6	—	—	23,6
	1	15	5	66,0	0,26	435—445	20,5
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	0,5	2,5	1	нераствори-мый полимер	—	—	—
	1	1*	0,4	то же	—	—	—
	1	5*	0,4	то же	—	—	—
	0,5	3,75	2	34,3	—	—	38,2
	2	20	4,5	85,5	0,49	440—450	30,6

* Растворитель диметилформамид.

** При расчете на две двойные связи мономера (100%)

Таблица 4

Полимеризация N-аллилакриламида и N-аллилметакриламида в растворе диметилформамида при 80° в присутствии 2 мол. % ПБ (от мономера)

Мономеры	Количество в мл		Продолж. реак-ции в часах	Выход полимера в %	Т. раз-мягчения полимера в °С	Остаточная нена-сыщенность по-лимера** в %
	моно-мера	диметил-форма-мида				
$\text{CH}_2 = \text{CHCONHCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	0,5	2,5	1,8	83,7	450—460	26,3
	0,5	3,5	8,5	84,9		
	0,5	5	16,3	85,9		
	0,5*	5	4,5	93,1		
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	1	4	5	78,1	420—445	27,2
	0,5	2,5	9	78,6		
	0,5	5	13,75	55,3		
	0,5	7	15	81,5		

* Индикатор ДАК.

** При расчете на две связи мономера (100%).

Из всех изученных нами несопряженных диеновых мономеров наибольшую склонность к полимеризации имеют указанные несимметричные диеновые соединения; их полимеризация в массе (блоке) и в концентрированных растворах протекает быстро и приводит к образованию трехмерных нерастворимых полимеров. Как видно из таблиц 3 и 4, полимеризация этих соединений в разбавленных растворах Известия XVIII, 2—4

($<10-20\%$) бензола или диметилформаида протекает гладко с образованием линейных растворимых полимеров с высокой степенью превращения (до $80-90\%$). Полимеры амидных производных акриловой и метакриловой кислот хорошо растворимы в диметилформаида, а полимеры эфирных производных — в ароматических углеводородах (бензол). Полученные полимеры довольно термостойки — размягчаются в интервале $420-460^\circ$ (в капилляре). Очищенные образцы этих растворимых полимеров содержали от 20 до 38% двойных связей из возможных 50% , вычисленных для полимера обычной винильной полимеризации. Полученные данные указывают, что при радикальной полимеризации несимметричных 1,6-диенов в растворах степень циклизации полимерных звеньев значительна ($24-60\%$); при этом она повышается с уменьшением концентрации мономеров в исходной реакционной смеси.

Экспериментальная часть

Ди-2-металлилмалоновый [9], ди-2-хлораллиловый [10] и диаллиловый эфиры [11], диаллилсульфид и диаллилсульфон [12], аллилакрилат и аллилметакрилат [13] получены известными способами. Константы полученных соединений совпали с литературными данными.

Ди-2-металлилциануксусный эфир. В трехгорлую колбу с мешалкой помещали 123 мл абсолютного спирта, в нем растворяли 11 г натрия и добавляли по каплям 27 г циануксусного эфира. К нагретой до $50-60^\circ$ смеси прикапывали 60 г металлилхлорида, далее смесь кипятили 6 часов. После отгонки спирта остаток обрабатывали водой, экстрагировали эфиром и сушили сульфатом магния. Получено 35,2 г ($66,6\%$) ди-2-металлилциануксусного эфира с т. кип. $87-88^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4595; d_4^{20} 0,9638. M_{RD} найдено 63,20; вычислено 62,78. Найдено $\%:$ N 6,73; 6,68. $C_{13}H_{10}O_2N$. Вычислено $\%:$ N 6,33.

Ди-2-металлилциануксусная кислота. Смесь 11,0 г ди-2-металлилциануксусного эфира и 25 г 10% -ного раствора едкого натра энергично перемешивали на кипящей водяной бане до исчезновения маслянистого слоя. Реакционную смесь нейтрализовали соляной кислотой и тщательно экстрагировали эфиром. После отгонки эфира твердый остаток перекристаллизовали из петролейного эфира. Получено 7,7 г ($80,0\%$) ди-2-металлилциануксусной кислоты с т. пл. $70,5-72,5^\circ$. Найдено $\%:$ N 7,17; 7,21 $C_{11}H_{13}O_2N$. Вычислено $\%:$ N 7,25.

Ди-2-металлилацетонитрил. 14 г ди-2-металлилциануксусной кислоты нагревали при $150-180^\circ$ в вакууме водоструйного насоса до прекращения выделения CO_2 . После повторной перегонки продукта получено 8,48 г ($78,5\%$) ди-2-металлилацетонитрила с т. кип. $63-65^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,4568; d_4^{20} 0,8671. M_{RD} найдено 46,89; вычислено 47,26. Найдено $\%:$ N 9,65; 9,52. $C_{10}H_{13}N$. Вычислено $\%:$ N 9,39.

Ди-2-хлораллилсульфид. В круглодонную колбу с мешалкой и обратным холодильником помещали растворы 22,2 г 2,3-дихлорпро-

пена-1 в 55 мл спирта и 26 г сернистого натрия (в виде кристаллогидрата) в 43 мл воды. Смесь перемешивали при 50—70° в течение 6 часов. После отгонки спирта остаток экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния и перегоняли в вакууме. Получено 13,2 г (72,2%) ди-2-хлораллилсульфида с т. кип. 55/1 мм; n_D^{20} 1,5329; d_4^{20} 1,2270. MR_D найдено 46,31; вычислено 46,67. Найдено %: Cl 38,95; S 17,33. $C_8H_8Cl_2S$. Вычислено %: Cl 38,79; S 17,5.

Ди-2-хлораллилсульфон. Смесь 8 г ди-2-хлораллилсульфида, 12,5 г перекиси водорода (21%) и 20 мл уксусной кислоты перемешивали при 70—90° в течение 6 часов. После отгонки воды и уксусной кислоты в небольшом вакууме остаток в колбе закристаллизовался. Получено 6,1 г (65%) ди-2-хлораллилсульфона с т. пл. 64° (из петролейного эфира). Найдено %: Cl 33,4; 33,2. $C_8H_8O_2Cl_2S$. Вычислено %: Cl 33,02.

N-Аллилакриламид. К раствору 25 г аллиламина в 300 мл воды при интенсивном перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавили 23 г хлорангидрида акриловой кислоты. После перемешивания при 60° в течение часа реакционную смесь насытили хлористым натрием, выделившийся маслянистый слой экстрагировали эфиром и высушили безводной сернокислой медью. Продукт перегнали в присутствии ингибитора—однохлористой меди. Получено 22,6 г (80,2%) N-аллилакриламида с т. кип. 88—90°/1,5 мм; n_D^{20} 1,4874; d_4^{20} 0,9666. MR_D найдено 33,09; вычислено 32,30. Найдено %: N 12,87; 12,75. C_6H_9ON . Вычислено %: N 12,59.

N-Аллилметакриламид. Из 25 г аллиламина в 300 мл воды и 22,9 г хлорангидрида метакриловой кислоты аналогичным путем получено 23 г (83,6%) N-аллилметакриламида с т. кип. 82—84°/2 мм; n_D^{20} 1,4850; d_4^{20} 0,9555. MR_D найдено 37,54; вычислено 37,01. Найдено %: N 11,26; 11,43. $C_7H_{11}ON$. Вычислено %: N 11,18.

Полимеризация. Все мономеры очищали повторной перегонкой и хранили при 0°. Полимеризацию полученных 1,6-диеновых соединений, выделение полимеров и определение некоторых свойств последних проводили как описано ранее [3—5].

В ы в о д ы

Синтезированы некоторые 1,6-диеновые соединения: ди-2-металилмалоновый и ди-2-металлициануксусный эфиры, ди-2-металлициануксусная кислота, ди-2-металлиацетонитрил, ди-2-хлораллиловый эфир, ди-2-хлораллилсульфид, ди-2-хлораллилсульфон, диаллиловый эфир, диаллилсульфид, диаллилсульфон, аллилакрилат, аллилметакрилат, N-аллилакрил- и N-аллилметакриламид и изучена их способность к циклической полимеризации.

Все указанные соединения, за исключением диаллилового эфира, диаллисульфида и диаллисульфона, в присутствии радикальных

инициаторов полимеризуются, образуя циклические линейные полимеры.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 6 VII 1964

Ս. Գ. Մաժոյան, Գ. Մ. Պոգոսյան և Ա. Ա. Շոլակյան

ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXVII. Մի բանի 1,6-դիենային միացությունների սինթեզն ու նրանց ցիկլիկ պոլիմերացման ընդունակության ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ինչպես հայտնի է, մեկուսացված դիենային սխտեմների պոլիմերացումն ընթանում է ներ-միջմոլեկուլային մեխանիզմով, առաջացնելով ցիկլա-գծային պոլիմերներ:

Պոլիմերային շղթայում կարողցիկլիկ և հետևողցիկլիկ օղակներով նման պոլիմերներ ստանալու նպատակով ներկա աշխատության մեջ ուսումնասիրել ենք մի քանի 1,6-դիենային միացությունների ռադիկալային պոլիմերացումը: Մինթեզել ենք հետևյալ մեկուսացված դիենային սխտեմները՝ դի-2-մեթալիլմալոնային էսթեր, դի-2-մեթալիլցիանքացախաթթվային էսթեր, դի-2-մեթալիլցիանքացախական թթու, դի-2-մեթալիլացետոնիտրիլ, դի-2-քլորալիլ էթեր, դի-2-քլորալիլսուլֆիդ, դի-2-քլորալիլսուլֆոն, դիալիլ էթեր, դիալիլսուլֆիդ, դիալիլսուլֆոն, ալիլակրիլատ, ալիլմեթակրիլատ, N-ալիլակրիլամիդ և N-ալիլմեթակրիլամիդ:

Պոլիմերացումը կատարվել է զանգվածում և լուծույթում բենզոլիլ պերօքսիդի կամ ազոբիզոկարբոթիլի դինիտրիլի ներկայությամբ 80°-ում:

Ճուլց է տրված, որ բացառությամբ դիալիլ էթերի, դիալիլսուլֆիդի և դիալիլսուլֆոնի, նշված բոլոր 1,6-դիենային միացությունները պոլիմերանում են, գոյացնելով ցիկլա-գծային պոլիմերներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Усп. химии 29, 1474 (1960).
2. М. М. Котон, Усп. химии 31, 153 (1962).
3. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, Высокомол. соед. 4, 1142 (1962).
4. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, А. В. Мушегян, Высокомол. соед. 5, 183 (1963); С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, Л. Л. Никогосян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 541 (1962).
5. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. О. Джагалаян, А. В. Мушегян, Высокомол. соед. 5, 854 (1963).

6. Л. Гундин, С. С. Медведев, Е. Флешлер, ЖОХ 19, 1694 (1949); E. Blout, B. Ostberg, J. Polymer. Sci. 1, 230 (1946); C. Cohen, B. Ostberg, D. Sparrow, E. Blout, J. Polymer. Sci. 3, 264 (1948); G. Bristow, Trans. Farad. Soc. 54, 1064 (1958).
7. R. Schulz, M. Marx, H. Hartman, Makromol. Chem. 44—46, 281 (1961).
8. M. Donati, M. Fanina, Makromol. Chem. 60, 233 (1963).
9. W. Doran, H. Shole, J. Am. Chem. Soc. 59, 1625 (1937).
10. Патент США 2 285 329 [С. А. 35, 6548 (1942)].
11. E. Gebauer-Fuelnegg, E. Moffet, J. Am. Chem. Soc. 56, 2609 (1934).
12. Lewin, J. Pr. Chem. 127, 87 (1930).
13. Мономеры 2. ИЛ, Москва, 1953.

УДК 541.69 + 547.435

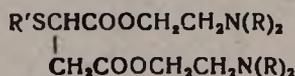
А. Л. Миджоян, Г. А. Медникая, Н. А. Бабиян, А. А. Гамбурия,
 Ж. А. Шакарян

Исследования в области двуосновных карбоновых кислот

XXVII. Некоторые диалкиламиноэтиловые эфиры алкилтиоянтарных кислот и их курареподобная активность

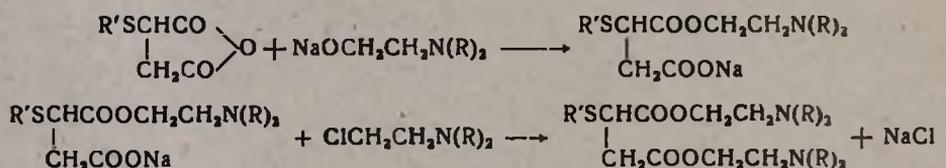
Курареподобная активность аминоэфиров янтарной кислоты и ряда ее производных побуждает к синтезу новых структурных аналогов широко известного мышечного релаксанта дитилина.

В данном сообщении описан гомологический ряд диалкиламиноэтиловых эфиров алкилтиоянтарных кислот:



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

Указанные соединения синтезировались из ангидридов кислот действием на них натриевым алкоголятом аминспирта, а затем диалкиламиноэтилхлоридом в среде абсолютного толуола [1]:

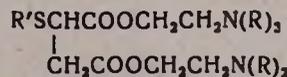


Исходные алкилтиоянтарные кислоты получены из бромистоводородных солей алкилизотиомочевины и малеинового ангидрида или малеиновой кислоты в одну стадию с хорошими выходами [2]. Исключение составила изопропилтиоянтарная кислота, выход которой не превышал 25—30%.

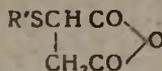
Перевод кислот в ангидриды осуществлялся действием как хлористого ацетила (1:3), так и уксусного ангидрида, взятого в количестве 2 молей на 1 моль кислоты.

Кристаллические йодметилаты и йодэтилаты аминоэфиров получены в растворе абсолютного ацетона действием йодистого алкила, взятого с избытком. Константы и выходы аминоэфиров и их солей приведены в таблице 1.

Таблица 1



R'	R	Выход в %	Молекулярные формулы	Т. кип. в °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		А н а л и з в %								Т. пл. солей в °C	
							найдено	вычислено	C		H		N		S		йодметилатов	йодэтилатов
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
	CH ₃	44	C ₁₃ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	181—182/2	1,4751	1,0573	81,62	81,39	51,53	50,94	8,04	8,55	9,01	9,13	10,37	10,43	150	121
	C ₂ H ₅	56	C ₁₄ H ₂₈ H ₂ O ₄ S	197—198/2	1,4780	1,0504	83,36	83,01	52,15	52,50	8,49	8,75	9,99	8,75	10,36	10,01	139	—
	C ₃ H ₇	57	C ₁₅ H ₃₀ N ₂ O ₄ S	199—201/3	1,4750	1,0395	90,59	90,63	53,57	53,84	8,91	9,02	8,86	8,57	9,20	9,56	127	—
	C ₄ H ₉	58	C ₁₆ H ₃₂ N ₂ O ₄ S	188—189/1	1,4719	1,0261	95,09	95,25	54,87	55,08	8,86	9,25	7,96	8,03	9,33	9,18	136	—
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	53	C ₁₆ H ₃₂ N ₂ O ₄ S	179—181/1	1,4774	0,9867	95,14	95,25	55,30	55,08	9,16	9,25	7,74	8,03	9,09	9,18	130	—
	C ₅ H ₁₁	54	C ₁₇ H ₃₄ N ₂ O ₄ S	196—198/1	1,4741	1,0254	19,38	99,86	56,43	56,32	9,62	9,45	7,50	7,72	8,93	8,84	153	—
изо-C ₅ H ₁₁	CH ₃	50	C ₁₇ H ₃₄ N ₂ O ₄ S	188—191/1	1,4725	1,0180	99,81	99,86	55,97	56,32	9,23	9,45	7,91	7,72	8,98	8,84	142	—
	CH ₃	56	C ₁₇ H ₃₄ N ₂ O ₄ S	201—203/2	1,4760	1,0207	100,18	99,86	56,41	56,32	9,25	9,45	8,34	7,72	8,67	8,84	—	—
	C ₂ H ₅	64	C ₁₈ H ₃₆ N ₂ O ₄ S	190—191/1	1,4740	1,0111	104,67	104,48	57,85	57,44	9,60	9,57	7,60	7,44	8,22	8,52	131	154
	C ₃ H ₇	69	C ₁₉ H ₃₈ N ₂ O ₄ S	195—197/1	1,4750	1,0035	109,58	109,10	58,77	58,46	10,14	9,74	7,21	8,19	8,20	8,20	135	133
	C ₄ H ₉	62	C ₂₀ H ₄₀ N ₂ O ₄ S	203—204/1	1,4749	0,9989	113,99	113,72	59,84	59,40	10,08	9,90	6,81	6,93	7,83	7,92	—	138
изо-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	50	C ₂₀ H ₄₀ N ₂ O ₄ S	200—202/1	1,4734	1,0021	113,35	113,72	59,30	59,40	9,85	9,90	6,71	6,93	7,71	7,92	—	—
	C ₅ H ₁₁	56	C ₂₁ H ₄₂ N ₂ O ₄ S	238—240/4	1,4730	0,9931	118,24	118,34	60,21	60,24	10,37	10,10	6,65	6,68	7,48	7,64	—	—
изо-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	52	C ₂₁ H ₄₂ N ₂ O ₄ S	205—207/1	1,4710	0,9907	118,10	118,34	60,15	60,24	9,98	10,10	6,84	6,68	7,51	7,64	—	—



R	Выход в %	Молекулярные формулы	Т. кип. в °С/мм	Анализ в %			
				С		Н	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	93	C ₇ H ₁₀ O ₃ S	128—130/3*	40,98	41,09	4,06	4,10
C ₂ H ₅	95	C ₈ H ₁₀ O ₃ S	132—133/1	45,31	45,00	4,88	5,00
C ₃ H ₇	87	C ₇ H ₁₀ O ₃ S	138—140/1	48,72	48,51	5,20	5,17
изо-C ₃ H ₇	51	C ₇ H ₁₀ O ₃ S	142—145/5	48,75	48,51	5,11	5,17
C ₄ H ₉	90	C ₈ H ₁₂ O ₃ S	145—146/1**	51,36	51,06	6,26	6,38
изо-C ₄ H ₉	89	C ₈ H ₁₂ O ₃ S	140—142/1	50,98	51,06	6,40	6,38
C ₅ H ₁₁	92	C ₉ H ₁₄ O ₃ S	176—178/6	53,41	53,46	6,81	6,93
изо-C ₅ H ₁₁	90	C ₉ H ₁₄ O ₃ S	154—155/1	53,23	53,46	6,54	6,93

* В литературе 142°/2 мм [3].

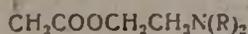
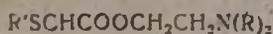
** В литературе 122—124°/0,3 мм [3].

Изучено кураризирующее действие водных растворов четвертичных солей аминокэфиров. Опыты производились на наркотизированных кошках; регистрировались сокращения икроножной мышцы при ритмическом раздражении периферического конца седалищного нерва электрическим током. Одновременно регистрировались дыхание и артериальное давление. Отмечалось время наступления, степень и продолжительность кураризации. Вещества вводились внутривенно.

Введение алкилтиорадикала в кислотную часть молекулы дитилина приводит к значительному понижению кураризирующей активности соединений. Так, например, самый активный препарат этой группы — дийодметилат диметиламиноэтилового эфира амилтиоантарной кислоты вызывает обездвижение в дозе 0,1—0,25 мг/кг продолжительностью 5—7 минут, в то время как дитилин производит такую же полную кураризацию в дозе 0,05 мг/кг продолжительностью 2 минуты. Кураризирующее действие исследованных соединений проявляется в дозах, колеблющихся в пределах 0,1—5 мг/кг, причем заметных изменений со стороны дыхания и артериального давления не наблюдается.

Определялась также предельно переносимая доза для препаратов 5 и 9 в условиях естественного дыхания экспериментального животного (кошка), которая соответствует трехкратной дозе, вызывающей минимальное курареподобное действие. Наиболее выраженным кураризирующим действием обладают йодметилаты аминокэфиров; дийодметилаты диметиламиноэтилового эфира пропилитиоантарной кислоты и амилтиоантарных кислот вызывают полную кураризацию в дозах соответственно 0,25—0,5 и 0,1—0,25 мг/кг. В ряду йодметилатов кураризирующая активность повышается с увеличением алкильного радикала тиоалкильной группы (см. табл. 3). Исключение составляет препарат 7, который вызывает полную кураризацию в дозе 3 мг/кг. Алкильные радикалы азота играют незначительную роль: так, дийодалкилаты диметиламиноэтиловых эфиров активнее таковых диэтиламиноэтиловых эфиров (см. табл. 3). Йодалкилаты изоалкилтиоантарных кислот значительно слабее соединений с радикалами нормального строения.

Таблица 3



№ п/п	R'	R	Йодметилаты		Йодэтилаты	
			дозы препаратов и степень кураризации	продолжительность в минутах	дозы препаратов и степень кураризации	продолжительность в минутах
1	CH ₃	CH ₃	3 мг/кг, полная	гибель животного	5 мг/кг, 40—45%	5,5
2	CH ₃	CH ₃				
3	C ₂ H ₅	CH ₃	2 мг/кг, полная	6	5 мг/кг, не оказ. действия	—
4	C ₂ H ₅	CH ₃				
5	C ₃ H ₇	CH ₃	0,25—0,5 мг/кг, полная	3—5	3 мг/кг, полная	3
6	C ₃ H ₇	CH ₃				
7	C ₄ H ₉	CH ₃	3 мг/кг, полная	8	5 мг/кг, не оказ. действия	—
8	C ₄ H ₉	CH ₃				
9	C ₅ H ₁₁	CH ₃	0,1—0,25 мг/кг, полная	5—7	5 мг/кг, 20%	8,5
10	C ₅ H ₁₁	CH ₃				
11	CH ₃	C ₂ H ₅	5 мг/кг, 50%	4,5	3,5 мг/кг, полная	6,5
12	CH ₃	C ₂ H ₅				
13	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	5 мг/кг, полная	2	5 мг/кг, 50%	9
14	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅				
15	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	5 мг/кг, 20%	2	5 мг/кг, 30—35%	5
16	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅				
17	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	5 мг/кг, полная	2—2,5	5 мг/кг, 40%	4
18	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅				
19	C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	5 мг/кг, 20%	6,5	5 мг/кг, полная	29
20	C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅				

Экспериментальная часть

Бромистоводородные соли S-алкилизотиомочевин. 0,75 моля тиомочевин, 150 мл абсолютного метилового спирта и 0,75 моля бромистого алкила кипятятся с обратным холодильником в течение 6—8 часов. После отгонки 100 мл метанола и охлаждения к остатку добавлялось 150 мл абсолютного эфира. Закристаллизовавшийся продукт отфильтровывался и на фильтре промывался эфиром. Выход 70—75%. Если кристаллизация затрудняется, прибавленный эфир декантируется и вещество перетирается со свежей порцией абсолютного эфира. Бромгидраты изоалкилтиомочевин обычно закристаллизовываются труднее.

Алкилтиоантарные кислоты. Гомологический ряд алкилтиоантарных кислот получен по способу Миджояна и Арояна [3]. Выходы кислот за исключением изопропилтиоантарной кислоты (25—35%) колеблются в пределах 75—80%. Эту кислоту, как и метил- и этилтиоантарные кислоты, вследствие высокой растворимости в воде целесообразно выделять из кислых водных растворов экстракцией эфиром,

Ангидриды. Смесь 0,2 моля алкилтиоантарной кислоты и 0,6 моля хлористого ацетила или 0,4 моля уксусного ангидрида оставалась на ночь. Затем смесь нагревалась с обратным холодильником на водяной бане в течение 2—4 часов. Избыток хлористого ацетила или уксусного ангидрида отгонялся в вакууме водоструйного насоса, а остаток перегонялся в вакууме. Выходы 87—94% (см. табл. 1).

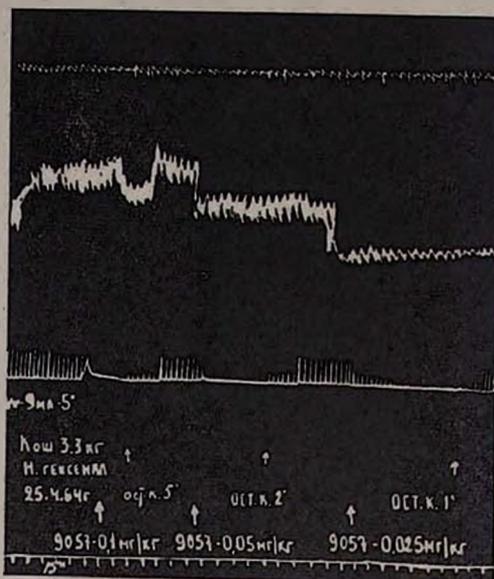


Рис. 1. Кураризирующее действие препаратов А—9 в дозе 0,1 мг/кг и Б—5 в дозе 0,25 мг/кг на кошке, наркотизированной гексеналом. Верхняя кривая—дыхание, средняя—кровеное давление, нижняя—сокращение икроножной мышцы при ритмическом раздражении периферического конца седалищного нерва через каждые 5 сек электрическим током от сети; трансформатор 4 в, расстояние катушек свинного аппарата 10 см. Отметка времени 15 сек. Продолжительность кураризации от препарата 9 5 минут, от препарата 5 3 минуты.

Диалкиламиноэтиловые эфиры. В колбе, снабженной мешалкой с затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, готовился натриевый алкоголь из 0,35 моля аминок спирта и 0,15 г-ат. натрия в 150 мл абсолютного толуола. По охлаждении к нему добавлялось 0,15 моля ангидрида алкилтиоантарной кислоты в 50 мл абсолютного толуола. Смесь оставалась на ночь, затем кипятилась 2 часа; к теплой реакционной смеси добавлялось 0,2 моля диалкиламиноэтилхлорида. После кипячения в течение 6—10 часов к охлажденной смеси добавлялось около 75 мл воды. По растворении хлористого натрия толуоль-

ный слой отделялся, водный промывался эфиром. Соединенный эфиротолуольный экстракт высушивался над сульфатом натрия. Растворитель отгонялся, остаток перегонялся в вакууме (см. табл. 2).

Для получения йодалклатов в реакцию вводились 0,01 моля аминоэфира в 5 мл абсолютного ацетона и 0,03 моля алкилйодида в 10—15 мл того же растворителя. Реакционная смесь оставлялась на два дня, затем 2 часа кипятилась с обратным холодильником. Образовавшийся кристаллический продукт отфильтровывался, промывался на фильтре 5 мл абсолютного ацетона и сушился в вакуум-эксикаторе.

В ы в о д ы

Взаимодействием ангидридов алкилтиоантарных кислот с натриевыми алкоголятами аминоспиртов и диалкиламиноэтилхлоридами в среде абсолютного толуола получен ряд диалкиламиноэтиловых эфиров алкилтиоантарных кислот; синтезированные аминоэфиры и ангидриды алкилтиоантарных кислот, за исключением метил- и бутилтиогомологов, описываются впервые.

Фармакологическое изучение четвертичных солей аминоэфиров показало, что введение алкилтиогруппировки в кислотную часть молекулы дитилина значительно снижает кураризирующее действие дитилина. Наиболее активны дийодметилаты диметиламиноэтиловых эфиров пропи- и амилтиоантарных кислот, которые при полной кураризации минимально активными дозами не вызывают изменений в дыхании и кровяном давлении.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 9 IV 1964

Ս. Լ. Մեջոյան, Գ. Ս. Մեզգիկյան, Ն. Ս. Բաբիյան,
Հ. Հ. Գամբուրյան և Ժ. Ս. Շաբադյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԵՐԿՀԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVII. Ալկիլթիոսարբուրների մի բանի դիալկիլամինաէթիլէսթերները և նրանց կուրարեանման ազդեցութիւնը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա հաղորդման մեջ նկարագրված է դիտլիլինի կառուցվածքային նոր համանմաններ ստանալու նպատակով ալկիլթիոսարբուրների դիալկիլամինաէթիլէսթերների համանմանների սինթեզը, որն իրականացված է համապատասխան թթուների անհիդրիդների վրա սկզբում ամինասպիրտի նատրիումական ալկոհոլատ, իսկ հետո բացարձակ տոլուոլի միջավայրում դիալկիլամինաէթիլէթրոնի ազդելով: Ալկիլթիոսարբուրներն ստացված են գրա-

կանութեան մեջ հայտնի եղանակով՝ արկիլթիումիդանութի բրոմաշրտածնական աղի և մալինաթթվի անհիդրիդի փոխազդեցութեամբ:

Ամինաէսթերները յոգմեթիլատները և յոգէթիլատները ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրութեանները ցույց են տվել, որ դիտիլինի մոլեկուլի թթվային մասում արկիլթիոլիմիդի ներմուծումը զգալիորեն փոքրացնում է դիտիլինի կուրարեանման ազդեցութեանը: Այլիլի ալաիլ և պրոպիլ- և ամիլթիոսաթաթթուները դիմեթիլամինաէթիլէսթերները դիտիլինի կուրարեանման ազդեցութեանը չեն առաջադնում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Լ. Միճոյան, Օ. Լ. Միճոյան, Ն. Ա. Բաբիյան, ԴԱՆ ԱրմՍՍՐ 27, 239 (1958).
2. Փատեն ՄՍՂ 2 581 514 [Մ. Ա. 47, 4363 (1953)]; *P. Fitger*, *Ber.* 54, 2945 (1921); *M. Mantel*, *Arkiv. Kemi* 3, 192 (1951).
3. Ա. Լ. Միճոյան, Ա. Ա. Արոյան, *Իզվ. ԱՄ ԱրմՍՍՐ*, XH 15, 247 (1962).
4. *F. B. Lienty*, *B. D. Vineyard*, *A. A. Schleppink*, *J. Org. Chem.* 27, 3140 (1962).

УДК 541.69 + 547.435 + 547.587.21

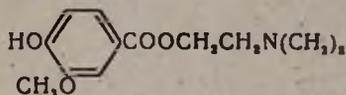
А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян, Р. А. Алексанян и Н. О. Степанян

Исследования в области производных *n*-алкоксибензойных кислот

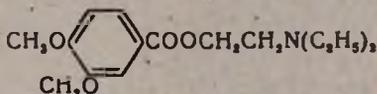
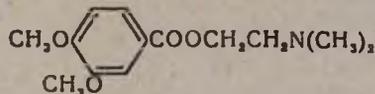
XXIII. Синтез аминоэфиров 3-метокси-4-алкоксибензойных кислот

По данным Фурно, Матти и других [1], некоторые аминоэфиры ванилиновой кислоты обладают выраженными фармакологическими свойствами.

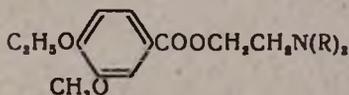
Диметиламиноэтиловый эфир этой кислоты



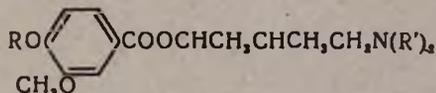
проявляет папавериноподобную активность, расслабляя гладкую мускулатуру внутренних органов. Его диэтильный аналог является местноанестезирующим веществом. Введение в пара-положение кислотного остатка второй метильной группы расширяет диапазон действия; диметил- и диэтиламиноэтиловые эфиры этой кислоты, согласно Крайеру [2], Палаццо [3] и другим, снимают судороги, вызванные стрихнином и ко-



разолом. Роман и Эккерт [4] описали *l*-этоксипроизводное, обладающее местноанестезирующим действием:



Многообразие фармакологических свойств производных ванилиновой и вератровой кислот побудило нас начать исследования в области синтеза аминоэфиров 4-алкилванилиновой кислоты с целью изучения их биологической активности. Были получены вещества с общей формулой:

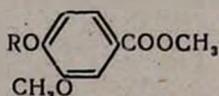


$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_7, \text{изо-C}_2\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_9,$
 $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

Ванилиновая кислота была получена методом Пирла [5] окислением ванилина окисью серебра. Кислота обычным способом в присутствии небольших количеств серной кислоты переводилась в метиловый эфир и затем алкилировалась алкилгалоидом в присутствии этилата натрия. 4-Алкилпроизводные ванилиновой кислоты были получены с

удовлетворительными выходами (порядка 80—86%), за исключением веществ с радикалами изостроения, в частности, изобутоксипроизводного, выход которого не превышал 30%. Однако непрореагировавший метиловый эфир ванилиновой кислоты выделялся из реакционной среды и после вторичной перегонки снова использовался в той же реакции. Из алкиловых эфиров ванилиновой кислоты в литературе описаны метокси- и этоксипроизводные, как и соответствующие им кислоты, которые нами также были получены для пополнения небольшого гомологического ряда с целью выяснения зависимости биологических свойств от строения (см. табл. 1).

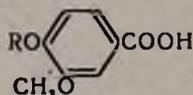
Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в ° С/мм	Т. пл. в °С	Молекулярные формулы	Анализ в %			
					С		Н	
					вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
CH ₃ *	86,9	152—154/4	59—60	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	61,21	61,39	6,17	5,98
C ₂ H ₅	82,9	154—156/4	71—73	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	62,85	63,05	6,71	6,76
C ₃ H ₇	85,5	156—158/4	82—84	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	64,29	64,02	7,19	7,14
изо-C ₃ H ₇	53,6	150—153/4	36—38	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	64,29	64,40	7,19	7,01
C ₄ H ₉	84,5	166—167/4	46—48	C ₁₃ H ₁₈ O ₄	65,52	65,32	7,61	7,62
изо-C ₄ H ₉	30,3	148—150/4	—	C ₁₃ H ₁₈ O ₄	65,52	65,30	7,61	7,65

* В литературе [8] т. пл. 59—60°.

Таблица 2

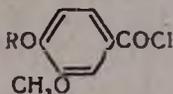


R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярные формулы	Анализ в %			
				С		Н	
				вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
CH ₃ *	92,4	182—183	C ₉ H ₁₀ O ₄	59,33	59,10	5,54	5,77
C ₂ H ₅ **	93,3	196—197	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	61,21	61,16	6,16	6,09
C ₃ H ₇	95,7	179—181	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	62,85	62,67	6,71	6,96
изо-C ₃ H ₇	92,5	146—148	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	62,85	62,91	6,71	6,81
C ₄ H ₉	94,6	156—158	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	64,29	64,49	7,19	7,28
изо-C ₄ H ₉	93,3	140—142	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	64,29	64,51	7,19	7,48

* В литературе [9] т. пл. 181—182°.

** В литературе [10] т. пл. 193—194°.

Таблица 3



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	А н а л и з в %					
				С		Н		Cl	
				вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но
CH ₃ *	91,6	141—143/4	C ₉ H ₉ O ₂ Cl	53,88	53,99	4,52	4,47	17,67	17,56
C ₂ H ₅ **	90,4	151—153/4	C ₁₀ H ₁₁ O ₂ Cl	55,94	56,10	5,16	4,93	16,51	16,49
C ₃ H ₇	90,7	162—164/4	C ₁₁ H ₁₃ O ₂ Cl	57,76	57,90	5,72	5,79	15,50	15,41
изо-C ₃ H ₇	89,6	152—154/4	C ₁₁ H ₁₃ O ₂ Cl	57,76	57,62	5,72	5,80	15,50	15,63
C ₄ H ₉	93,5	168—170/4	C ₁₂ H ₁₅ O ₂ Cl	59,39	59,60	6,23	6,40	14,61	14,38
изо-C ₄ H ₉	92,3	150—151/4	C ₁₂ H ₁₅ O ₂ Cl	59,39	59,50	6,23	6,37	14,61	14,40

* Кристаллизуется и плавится при 70° [11].

** Кристаллизуется и плавится при 73° [12].

Омыление эфиров дает с хорошими выходами соответствующие 3-метокси-4-алкоксибензойные кислоты (см. табл. 2) и взаимодействием с хлористым тионилем их хлорангидриды (см. табл. 3), которые конденсировались в среде бензола с α,β -диметил- γ -диалкиламинопропанолами [6]. Выбор аминоспиртов такого строения определялся ганглиолитической активностью их производных в ряду *n*-алкоксибензойных кислот [7]. Для фармакологических исследований были получены растворимые в воде соли аминоэфиров, хлоргидраты и йодалклаты (см. табл. 4).

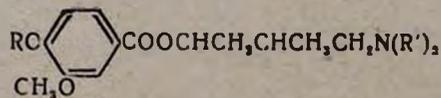
В экспериментальной части описывается получение метилового эфира 3-метокси-4-этоксibenзойной кислоты и все последующие реакции, по примеру которых получены остальные соединения этого ряда.

Фармакологические исследования, проведенные в отделе фармакологии нашего института Р. А. Александяном, показали, что все соединения наделены разнообразной высокоэффективной биологической активностью. Большинство из них обладает гипотензивным действием, понижая кровяное давление в дозе 1 мг/кг веса животного на 40—70 мм рт. ст. в течение 5—20 минут. Некоторые из них в дозе 1—3 мг/кг расширяют коронарные сосуды и увеличивают объем тока крови, оттекающей из коронарного синуса. Хлоргидраты проявляют местноанестезирующее действие. Все вещества в той или иной степени снимают спазм бронхов у обездвиженных дитилином кошек, вызванный прозергином. Исследование влияния соединений этого ряда как на целом организме, так и на изолированных органах выявило их заметные никотинолитические свойства.

Экспериментальная часть

Ванилиновая кислота получена методом Пирла [5] (выход 75,3—83,2%, т. пл. 209—211°), а ее *метилловый эфир* — обычным способом в присутствии небольших количеств серной кислоты. Выход 71,2—75,8%, т. кип. 151—153°/4 мм. Отгон кристаллизуется и плавится при 64—65°.

Таблица 4



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекуляр- ные формулы	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з в %						Т. пл. солей в °С		
							вычислено	найдено	С		Н		N		хлор- гидратов	подмети- латов	подэти- латов
									вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено			
CH ₃	CH ₃	89,1	188 - 180/2	C ₁₆ H ₂₅ NO ₄	1,0646	1,5172	81,36	83,96	65,06	65,17	8,53	8,29	4,74	4,64	170—172	198—200	120—122
CH ₃	C ₂ H ₅	74,5	202—204/2	C ₁₈ H ₂₉ NO ₄	1,0465	1,5130	80,60	91,69	66,85	66,57	9,03	9,24	4,33	4,08	135—137	130—132	—
C ₂ H ₅	CH ₃	84,7	191—193/2	C ₁₇ H ₂₇ NO ₄	1,0685	1,5155	85,98	87,42	65,99	65,72	8,79	8,87	4,52	4,70	160—162	170—172	155—157
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	73,2	195—197/2	C ₁₉ H ₃₁ NO ₄	1,0329	1,5090	95,22	97,55	67,62	67,7	9,25	9,26	4,15	4,05	110—112	123—125	125—127
C ₃ H ₇	CH ₃	82,9	208—210/2	C ₁₈ H ₂₉ NO ₄	1,0386	1,5118	80,60	93,41	66,85	67,12	9,03	9,20	4,33	4,16	125—127	168—170	140—142
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	75,7	211—213/2	C ₂₀ H ₃₃ NO ₄	1,0198	1,5072	99,84	102,60	68,34	68,60	9,46	9,49	3,98	3,90	116—118	120—122	109—111
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	89,3	184—186/2	C ₁₈ H ₂₉ NO ₄	1,0415	1,5100	90,60	92,88	66,85	66,87	9,03	9,06	4,33	4,34	99—101	146—148	120—122
изо-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	74,4	198—200/2	C ₂₀ H ₃₃ NO ₄	1,0305	1,5061	100,94	101,64	68,34	68,40	9,46	9,51	3,98	3,70	—	100—102	106—108
C ₄ H ₉	CH ₃	88,3	204—206/2	C ₁₉ H ₃₁ NO ₄	1,0332	1,5100	96,32	97,98	67,61	67,70	9,25	9,27	4,15	4,36	135—137	183—185	153—155
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	72,4	215—217/2	C ₂₁ H ₃₅ NO ₄	1,0231	1,5060	104,46	106,14	69,01	69,25	9,65	9,92	3,83	3,55	—	115—117	118—120
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	87,2	200—202/2	C ₁₉ H ₃₁ NO ₄	1,0233	1,5030	95,32	98,30	67,61	67,77	9,25	9,51	4,15	4,41	162—164	142—144	128—130
изо-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	71,5	210—212/2	C ₂₁ H ₃₅ NO ₄	1,0083	1,5043	104,46	107,34	69,01	69,06	9,65	9,76	3,83	4,13	—	113—115	105—107

Метилловый эфир 3-метокси-4-этоксibenзойной кислоты. В круглодонную колбу с мешалкой и обратным холодильником помещают 100 мл абсолютного этанола и вносят 2,4 г натрия. Пустив в ход мешалку, прибавляют 0,1 моля метилового эфира ванилиновой кислоты и затем 0,14 моля бромистого этила. Реакционную смесь при перемешивании нагревают на водяной бане 16—18 часов и досуха отгоняют спирт. К остатку приливают воду, отделяют верхний маслянистый слой, водный экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты промывают 1%-ным раствором едкого натра, высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

3-Метокси-4-этоксibenзойная кислота. Смесь 0,1 моля метилового эфира 3-метокси-4-этоксibenзойной кислоты и 25 мл 20%-ного раствора едкого натра нагревают при перемешивании на водяной бане 3—4 часа. Охлажденный щелочной раствор промывают эфиром и обрабатывают соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившуюся кислоту отсасывают и перекристаллизовывают из 50%-ной уксусной кислоты.

Хлорангидрид. К смеси 0,1 моля кислоты в 100 мл абсолютного бензола приливают 0,12 моля хлористого тионила в 50 мл того же растворителя. Смесь кипятят на водяной бане в течение 3—4 часов, отгоняют избыток хлористого тионила, бензол и остаток перегоняют в вакууме.

Аминоэфиры. К раствору 0,1 моля хлорангидрида 3-метокси-4-этоксibenзойной кислоты в 100 мл абсолютного бензола приливают 0,11 моля α,β -диметил- γ -диалкиламинопропанола в 50 мл абсолютного бензола. Смесь нагревают на водяной бане в течение 4 часов, по охлаждении обрабатывают 10%-ным раствором соляной кислоты, отделяют водный слой, насыщают его карбонатом натрия и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

Соли аминоэфиров. К раствору аминоэфира в абсолютном эфире при охлаждении приливают раствор хлористого водорода в том же растворителе до слабо кислой реакции на лакмус. Выпавший хлоргидрат отсасывают и хорошо промывают на фильтре абсолютным эфиром.

Йодалкилаты получают действием эфирного раствора йодистого метила или йодистого этила, взятых с избытком, на эфирный раствор аминоэфира. Выпавшие при стоянии соли отсасывают и тщательно промывают абсолютным эфиром.

В ы в о д ы

С целью исследования биологических свойств синтезированы α,β -диметил- γ -диметил- и -диэтиламинопропиловые эфиры 3-метокси-4-алкоксибензойных кислот, не описанные в литературе.

Из промежуточных алкиловых эфиров 3-метокси-4-алкоксибензойных кислот, соответствующих им кислот и хлорангидридов в литературе описаны 4-метокси- и 4-этоксипроизводные.

Все аминоэфиры обладают высокой биологической активностью: гипотензивной, коронарорасширяющей, местноанестезирующей, а некоторые из них и противосудорожным действием.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 18 IV 1964

Ս. Լ. Մեջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Ա. Խորենյան,
Ռ. Ս. Ալեքսանյան և Ն. Հ. Սահապյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՎԱԿՕԲՍԻԲԵՆԶՈՅԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXIII. 3-Մեթօքսի-4-ալկօքսիբենզօյական բրուներլի ամինատարերերի սինթեզ

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Ճուրնդի, Մատիի և այլ հեղինակների տվյալներով վանիլինաթթվի ամինաէսթերներն օժտված են ֆարմակոլոգիական որոշակի ակտիվութեամբ: Գրականութեան մեջ եղած տվյալները հիմք հանդիսացան սկսելու հետազոտութիւններ 4-ալկօքսի-3-մեթօքսիբենզօյական թթուների ամինաէսթերների բնագափառում՝ նրանց բիոլոգիական հատկութիւններն ուսումնասիրելու նպատակով:

Վանիլինաթթվի մեթիլէսթերը նատրիումի էթիլատի ներկայութեամբ ալկիլհալոգենների ազդեցութեամբ ենթարկվում են ալկիլման: 4-Ալկօքսի-ածանցյալներն ստացվում են լավ ելքերով (80—86%), բացառութեամբ իզոկառուցվածք ունեցող ռադիկալով միացութիւններից: որոնց դեպքում ելքերը 80%-ից բարձր չեն: Սակայն այս դեպքում ռեակցիայի մեջ չմտած մեթիլէսթերը հեշտութեամբ անշատվում է և նորից օգտագործվում նույն ռեակցիայի մեջ:

4-Ալկօքսի-3-մեթօքսիբենզօյական թթուների մեթիլալին էսթերները ենթարկվում են օճառացման և լավ ելքերով առաջացած թթուները թիոնիլի քլորիդի ազդեցութեամբ վեր են ածվում համապատասխան քլորանհիդրիդների: Վերջիններս բացարձակ բենզոլի միջավայրում ռեակցիայի մեջ մտնելով α,β-դիմեթիլ-γ-դիալիլումինապրոպանոլների հետ, առաջացնում են համապատասխան էսթերներ (աղյուսակ 4):

Ճարմակոլոգիական հետազոտութիւնները ցույց տվեցին, որ սինթեզված միացութիւնները չորրորդալին աղերի ձևով օժտված են բազմակողմանի բիոլոգիական ակտիվութեամբ: Նրանց մեծ մասն ունի հիպոթենզիվ ազդեցութիւն, 1 մգ/կգ դոզաներով՝ արյան ճնշումը իջեցնելով 40—70 մմ 5—20 րոպե տևողութեամբ: Մի քանիսը 1—3 մգ/կգ դոզաներով լայնացնում են սրտի պսակաձև անոթները: Բոլոր միացութիւններն այս կամ այն չափով հանում են դիտիլինով անշարժացրած կատունների բրոնխների պրոզերինով առաջացած սպազմը: Գլորհիդրատներն օժտված են տեղական թմրեցում առաջացնելու հատկութեամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Fourneau, J. Matti, J. Pharm. Chim. 18, 247 (1933) [C. A. 27, 5893 (1933)], A. Bonati, C. Clerici, Farmaco (Pavia) Ed. Sci. 14, 81 (1959) [C. A. 54, 394 (1960)].
2. F. C. Uhle, O. Kraye, Pharmaco Exptl. Therap. 116, 444 (1956) [C. A. 50, 10262 (1956)].
3. G. Palazzo, L. Bizzi, Ann. Chim. (Rome) 49, 853 (1959) [C. A. 54, 24510 (1960)].
4. C. Rohmann, Th. Eckert, Arch. Pharm. 291, 450 (1958) [C. A. 53, 6139 (1959)].
5. A. Pearl, J. Am. Chem. Soc. 68, 2180, 429 (1946).
6. А. Л. Мнджоян, ЖОХ 16, 751 (1946),
7. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян, А. А. Дохикян, ДАН АрмССР 24, 105 (1957); 33, 21 (1961).
8. K. U. Matsumoto, Ber. 11, 126 (1878).
9. F. Tiesmann, K. U. Matsumoto, Ber. 9, 937 (1876).
10. F. Tiesmann, Ber. 8, 1130 (1875); Graebe, Borgmann, Lieb. Ann. 158, 284 (1871).
11. St. Kostaneski, I. Tambor, Ber. 39, 4023 (1906).
12. B. Z. Vanzetti, P. Dreyfuss, Gazz. chim. 64, 381 (1934).

УДК 542.955.5 + 547.724 + 547.723

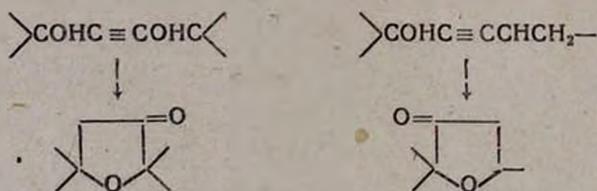
С. А. Вартамян, Л. Г. Григорян и В. Н. Жамагорцян

Синтез и превращения некоторых 3-циантетрагидрофуран-3-олов

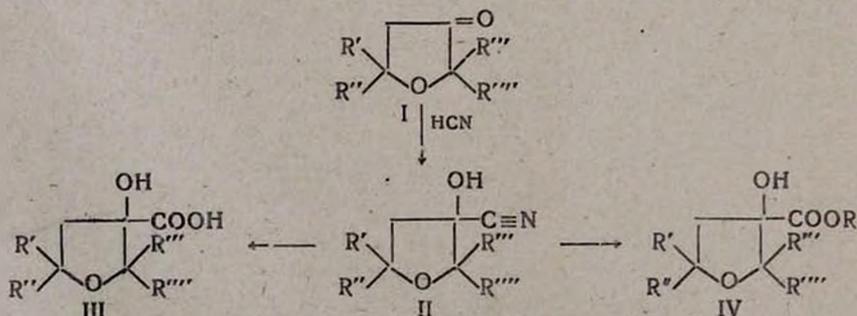
С целью изыскания новых возможностей использования ацетилена для синтеза труднодоступных соединений гетероциклического ряда нами изучались разнообразные превращения тетрагидропиран-4-онов [1]. Было показано, что конденсацией синильной кислоты с тетрагидропиран-4-онами и последующим гидролизом полученных оксинитрилов с хорошими выходами получают тетрагидропиранкарбоновые кислоты [2].

В настоящей работе приводятся результаты, полученные при осуществлении синтеза тетрагидрофуранкарбоновых кислот, их нитрилов и эфиров.

Для получения этих соединений конденсировали синильную кислоту с тетрагидрофуранонами. Последние получены гидратацией соответствующих гликолей и винилацетиленовых спиртов [3]:



Оказалось, что фуранидоны (I) легко конденсируются с синильной кислотой, образуя соответствующие оксинитрилы (II):



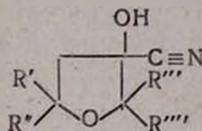
При нагревании с дымящей соляной кислотой на кипящей водяной бане в течение 4—5 часов оксинитрилы (II) подвергаются гидролизу и образуют оксикарбоновые кислоты тетрагидрофуранового ряда (III). При насыщении спиртового раствора соответствующего нитрила (II) хлористым водородом проведен алкоголиз оксинитрилов (II).

При этом получают эфиры соответствующих оксикарбоновых кислот (IV).

Экспериментальная часть

Получение оксинитрилов (II). В закрытой системе при интенсивном перемешивании к смеси 25 мл воды, 9,5 г (0,19 моля) цианистого натрия и 25 г (0,17 моля) 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-она через капельную воронку в течение 6 часов прибавлено 60 г 30%-ного раствора серной кислоты. Температура реакции поддерживалась в пределах 16—20°. Реакция закончилась в течение 15—16 часов. Образовавшийся маслянистый слой отделен, к нему прибавлен эфирный экстракт водного слоя. Эфирный раствор высушен сульфатом магния, после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Остальные оксинитрилы получены аналогично. Константы синтезированных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1



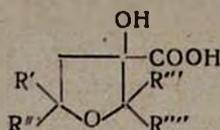
R'	R''	R'''	R''''	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		N в %	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	CH ₃	CH ₃	62,3	92—93/9	C ₇ H ₁₁ O ₂ N	1,4470	1,0772	34,98	35,31	9,97	9,92
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	60,7	92/2*	C ₈ H ₁₃ O ₂ N	1,4530	1,0542	39,75	39,93	9,08	9,03
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	67,5	т. пл. 85° (из бензола)				—	—	8,74	8,28 [4]
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	53,3	115—116/2	C ₉ H ₁₅ O ₂ N	1,4530	0,9892	53,83	53,78	7,28	7,10
C ₂ H ₅	57,3	117—118/1	C ₁₁ H ₁₉ O ₂ N	1,4595	0,9770	63,01	63,02	6,26	6,22			
тетраметилен	H	H	H	53,4	140—141/2	C ₁₃ H ₂₃ O ₂ N	1,4790	1,1212	42,24	42,35	8,10	8,38

* Т. пл. 81—82° (из бензола).

Получение оксикарбоновых кислот (III). Смесь 5 г оксинитрила и 15 мл дымящей соляной кислоты нагревалась при 80—85° на водяной бане в течение 4 часов. После охлаждения реакционной массы продукт разбавлен 15 мл воды, экстрагирован, эфирный экстракт промывает насыщенным раствором поваренной соли и высушен сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Полученные оксикарбоновые кислоты, константы которых приведены в таблице 2, представляют собой густые жидкости.

Получение эфиров оксикарбоновых кислот (IV). Через раствор 3 г нитрила 2,2,5,5-тетраметил-3-окситетрагидрофуран-3-карбоновой

Таблица 2

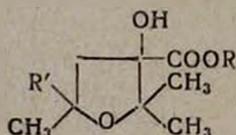


R'	R''	R'''	R''''	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	С в %		Н в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	70,52	*	C ₈ H ₁₆ O ₄	57,02	57,44	8,68	8,51 [4]
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	65,83	129—130/3	C ₈ H ₁₄ O ₄	55,02	55,17	8,07	8,04
C ₂ H ₅	69,41	130—132/1	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	64,43	63,97	9,67	9,83			

* Т. пл. 152—153° (из изооктана).

кислоты в 10 мл сухого этилового спирта при охлаждении (~ -10°) в течение 3 часов пропущен ток сухого хлористого водорода. Смесь экстрагирована эфиром, разбавлена 10 мл воды, водный остаток нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром. Эфирные экстракты соединены, промыты водой, высушены сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Полученные эфиры бесцветные жидкости; при стоянии некоторые закристаллизовались. Константы полученных эфиров приведены в таблице 3.

Таблица 3



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		С в %		Н в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	57,15	79—80/5*	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	1,4640	1,0862	51,33	51,00	59,68	59,40	9,42	8,91 [4]
CH ₃	H	50,08	100—101/5	C ₉ H ₁₆ O ₄	1,4630	1,0982	47,16	46,38	56,96	57,44	8,20	8,51
C ₂ H ₅	CH ₃	39,36	84—85/5**	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	1,4620	1,0592	56,07	55,62	60,92	61,11	9,32	9,25
C ₂ H ₅	H	55,54	97—98/3	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	1,4600	1,0732	51,56	51,00	60,04	59,40	8,68	8,91

* Т. пл. 56—57° (из хлороформа).

** Т. пл. 43—44° (из спирта).

3-Циан-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-ол и продукты его гидролиза и алкоголиза в метиловом спирте известны. Константы полученных нами соединений совпали с приведенными в литературе [4].

Выводы

Тетрагидрофураноны конденсируются с синильной кислотой, образуя соответствующие оксинитрилы тетрагидрофуранового ряда (II). Гидролизом и алкоголизом некоторых оксинитрилов получены соответственно 3-окситетрагидрофуран-3-карбоновые кислоты (III) и их сложные эфиры (IV).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 IV 1964

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

ՄԻ ՔԱՆԻ 3-ՑԻԱՆՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՑՈՒՐԱՆ-3-ՈՒՆԵՐԻ
ՍԻՆԵՏՐԵ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ ֆուրանիդոնները (I) կոնդենսվում են ցիանջրածնական թթվի հետ, առաջացնելով օքսինիտրիլներ (II): Վերջիններս եռացող ջրալին բաղնիքի վրա ծխացող աղաթթվի հետ տաքացվելիս ենթարկվում են հիդրոլիզի, առաջացնելով տետրահիդրոֆուրանալին շարքի օքսիկարբոնաթթուներ (III): Այս թթուների էսթերները (IV) ստացվել են համապատասխան ցիանֆուրանոլները ակոհոլիզի ենթարկելով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

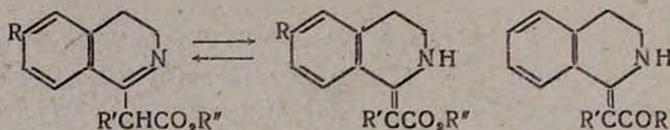
1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 133 (1960); И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 21, 374 (1951); С. А. Вартамян, А. С. Нораян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 436 (1964); С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян, там же 17, 682 (1964).
2. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 399 (1963).
3. J. Dupont, Ann. Chim. (8), 30, 485 (1913); И. Н. Назаров, С. Г. Мацюян, ЖОХ 27, 2951 (1957); С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, Р. А. Меликян, Ш. А. Бабаян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 45 (1962).
4. Richet, Ann. Chim. (12), 3, 317 (1948); И. К. Коробицына, К. К. Повницкий, ЖОХ 30, 4008 (1960).

УДК 543.422.4 + 547.833.3

С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсесян и А. В. Мушегян

Об ИК-спектрах 3,4-дигидроизохинолинов, замещенных в положении 1

Согласно спектральным данным [1], этиловый эфир 6-метокси-3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты (Ia) содержит экзоциклическую двойную связь. Нами показано, что эфиры 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной (Iб) и 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-алкил)-уксусных кислот (Iв) также находятся в таутомерной форме с экзоциклической двойной связью [2]. Аналогичное строение имеют некоторые кетоны 3,4-дигидроизохинолинового ряда [3]:



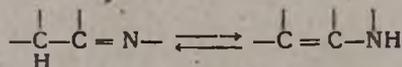
Ia. R = OCH₃, R' = H, R'' = C₂H₅

б. R = H, R' = H, R'' = CH₃, C₂H₅

в. R = H, R' = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, R'' = CH₃, C₂H₅

Нельсон и сотрудники [1] пытались объяснить эту таутомеризацию тенденцией к переходу β-иминокарбонильных соединений в таутомерную β-амино-α,β-ненасыщенную форму. Однако спектральное излучение синтезированных нами эфиров 3,4-дигидроизохинолин-1-валериановой и -энантовой кислот показало, что они также содержат экзоциклическую двойную связь [4].

Согласно данным Опеншоу и Уиттакера, 1-цианметил-3,4-дигидроизохинолин также находится в таутомерной форме [5]. Следовательно, склонность к таутомеризации 1-замещенных-3,4-дигидроизохинолинов объясняется какими-то другими причинами, вероятнее всего свойствами азометивовой связи. При восстановлении изохинолинового ядра до 3,4-дигидроизохинолинового теряется ароматический характер гетероцикла и группа —C=N— в положении 1,2 приобретает свойства внутреннего кетимина [6]. Можно полагать, что этот кетимин может подвергнуться прототропной таутомеризации с образованием соответствующего енамина (кетимин-енаминная таутомеризация):



Ряд авторов ранее предполагал для некоторых алкалоидов и родственных соединений, ацилирующихся по азоту, наличие вторичной енаминной группировки [7]. Позже для психотрина Опеншоу предложил кетиминную структуру [8]. Билс и Ноллер на основании изучения УФ-спектров показали, что 1-бензил- и 1-метил-3,4-дигидроизохинолины, замещенные в 6 и 7 положениях, содержат эндоциклическую двойную связь [9].

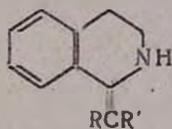
Чтобы установить, в какой мере таутомеризация характерна для производных 3,4-дигидроизохинолина и как она зависит от природы

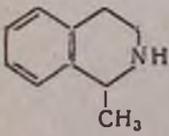
заместителя в положении 1, мы изучили ИК-спектры 1-алкил-3,4-дигидроизохинолинов. Установлено, что при переходе от α, β -ненасыщенных аминов (енаминов) к их солям, сопровождаемом структурными преобразованиями: $\text{>C=C-N}< \longrightarrow \text{>CH-C=N}^{\oplus}<$ происходит

смещение поглощения в сторону высших частот приблизительно на $20\text{--}50\text{ см}^{-1}$ [10]. Леонард с сотрудниками на ряде примеров показали, что эта закономерность сохраняется у енаминов сложной структуры (бидциклических и трициклических) [11].

Рассмотрение ИК-спектров синтезированных нами 1-метил-, 1-этил- и бензил-3,4-дигидроизохинолинов и их хлоргидратов показало, что они в виде оснований содержат полосы поглощения, характерные для двойной связи енаминов ($1628\text{--}1633\text{ см}^{-1}$). При переходе к хлоргидратам происходит смещение в сторону высших частот приблизительно на $30\text{--}40\text{ см}^{-1}$ (табл.). Для сравнения приводятся также спектры 1-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина и его хлоргидрата, в

Таблица

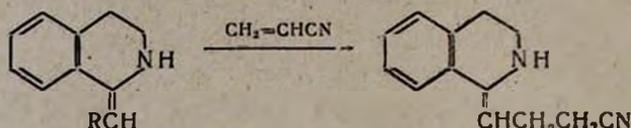


R	R'	Валентные колебания в см^{-1}			
		ν_{NH}	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-N}}$ (в хлоргидрате)
H	H	3226 сл.	1628 сильн.		1660 сильн.
CH_3	H	3188—3243 сильн.	1633 сильн.		1659 сильн.
C_6H_5	H	3204 сл.	1630 средн.		1664 средн.
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	H	3236 сл.	1622 сильн.		1654 средн.
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	CH_3	3295 сл.	1630 сильн.		1660 средн.
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	C_6H_5	3295 средн.	1627 сильн.		—
$(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5^*$	H	3121—3361	1632 сильн.	1661 сл.	
$(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5^*$	H	3235—3308 средн.	1632 сильн.	1663 средн.	
$\text{COOC}_2\text{H}_5^*$	CH_3	3250 средн.	1629 сильн.	1651 сильн.	
COOCH_3	C_2H_5	3240—3254 средн.	1628 сильн.		
COOC_2H_5	C_2H_5	3326 средн.	1635 средн.		
$\text{COOC}_2\text{H}_5^*$	C_6H_5	3279 средн.	1630 средн.	1649 сильн.	
		3243 средн.			

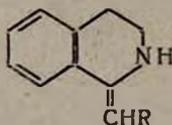
* В этих веществах наряду с частотами, характеризующими углерод—углеродную связь, наблюдаются также валентные колебания в интервале $1649\text{--}1664\text{ см}^{-1}$, наличие которых, по-видимому, свидетельствует о таутомерном равновесии.

которых совершенно отсутствуют частоты, характеризующие енаминную двойную связь. Подтверждением наличия енаминной структуры 1-алкил-3,4-дигидроизохинолинов являются реакции их алкилирования различными электрофильными олефинами.

Подробные данные об алкилировании 1-алкил-3,4-дигидроизохинолинов будут опубликованы в отдельном сообщении. В данной статье описывается алкилирование 1-метил-, 1-этил- и 1-бензил-3,4-дигидроизохинолинов акрилонитрилом. Эти соединения цианэтилируются по β -углероду, что характерно для енаминов [12]. Образовавшиеся продукты моноцианэтилирования имеют в ИК-спектрах полосы поглощения, характерные для двойной связи енаминов. В хлоргидратах происходит смещение в сторону высших частот:



Все эти факты со всей несомненностью доказывают присутствие в 1-алкил-3,4-дигидроизохинолинах енаминной структуры:



Наши опыты показали, что 1-метил-3,4-дигидроизохинолин ацилируется уксусным ангидридом по азоту с образованием N-ацил-1-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина; этот факт, по нашему мнению, свидетельствует о том, что N-ацилирование исходного енамина (1-метил-3,4-дигидроизохинолина) идет легче, чем C-ацилирование в β -положение. Аналогично при алкилировании енаминов галоидными алкилами в отдельных случаях происходит преимущественно N-алкилирование с образованием четвертичных солей [13].

Экспериментальная часть

1-Метил- и 1-бензил-3,4-дигидроизохинолины получены циклизацией соответствующих нитрильных солей, а 1-этил-3,4-дигидроизохинолин—алкилированием литиевого производного 1-метил-3,4-дигидроизохинолина нодистым метилом [14].

Цианэтилирование. К 0,1 моля соответствующего 1-алкил-3,4-дигидроизохинолина добавляли 0,1 моля акрилонитрила, смесь оставляли при комнатной температуре на 48 часов. Затем абсолютным эфиром осаждали кристаллические продукты, эфирные экстракты упаривали в вакууме водоструйного насоса, а остаток перегоняли в вакууме.

Нитрил 3,4-дигидроизохинолин-1-масляной кислоты, т. кип. $175^\circ/1$ мм; выход 10,1 г (48,5%); n_D^{20} 1,5650; d_4^{20} 1,0069. M_{RD} найдено 58,37; вычислено 59,65. Найдено %: С 78,10; Н 7,40; N 13,71. $C_{13}H_{14}N_2$. Вычислено %: С 78,20; Н 7,11; N 14,12.

Хлоргидрат, белое гигроскопическое вещество с т. пл. 125—127°.

Пикрат, кристаллы желтого цвета с т. пл. 128—129°. Найдено %: N 15,90. $C_{19}H_{17}N_5O_7$. Вычислено %: N 16,38.

Нитрил 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-метил)-масляной кислоты перегонялся при 162—165°/3—4 мм. Выход 14,6 г (68,9%); n_D^{20} 1,5550; d_4^{20} 1,0802. M_{RD} найдено 63,06; вычислено 64,26. Найдено %: C 79,31; H 7,40; N 13,15. $C_{14}H_{16}N_2$. Вычислено %: C 79,20; H 7,59; N 13,20.

Пикрат, желтые кристаллы с т. пл. 110—112°. Найдено %: N 15,62. $C_{20}H_{19}N_5O_7$. Вычислено %: N 15,86.

Нитрил 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-фенил)-масляной кислоты — белые кристаллы, которые после перекристаллизации из этилового спирта плавятся при 99—100°. Выход 11,2 г (82%). Найдено %: C 82,95; H 6,63; N 10,30. $C_{19}H_{15}N_2$. Вычислено %: C 83,18; H 6,62; N 10,21.

Хлоргидрат гигроскопичен.

N-Ацетил-1-метилен-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин. Смесь 14,5 г (0,1 моля) 1-метил-3,4-дигидроизохинолина и 5,1 г (0,05 моля) уксусного ангидрида в 30 мл абсолютного диоксана оставили при комнатной температуре на 2 дня. Диоксан отогнали в вакууме водоструйного насоса, а остаток разогнали в вакууме. N-Ацетильное производное перегналось при 150—160°/2—3 мм. При стоянии образовались кристаллы с т. пл. 74° (из петролейного эфира). Выход 7,8 г. Найдено %: C 76,81; H 6,20; N 7,41. $C_{13}H_{13}NO$. Вычислено %: C 76,98; H 7,00; N 7,48.

Выводы

Изучением ИК-спектров 1-метил-, 1-этил- и 1-бензил-3,4-дигидроизохинолинов и их хлоргидратов показано наличие в них енаминной группировки.

Данные спектрального анализа подтверждены цианэтированием этих соединений, идущим по β -углероду енаминов.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 24 III 1964

Ս. Գ. Շղթալյան, Լ. Ս. Ներսիսյան և Ս. Վ. Մուսեղյան

1-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 3,4-ԴԻԶԻԴՐՈՒԶՈՒԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻՐ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ա Վ

Տեղակալիչի բնույթից 1-տեղակալված 3,4-դիհիդրոիզոխինոլինի տառամբրացման կախումը հալոնաբրեյու համար մենք ուսումնասիրեցինք 1-ալկիլ-3,4-դիհիդրոիզոխինոլինների ինքնակտրոնները:

1-Մեթիլ-, 1-էթիլ- և 1-բենզիլ-3,4-դիհիդրոիզոլինոլինների ԻՎ-սպեկտրների ուսումնասիրությունը ցույց է տրված, որ նրանք պարունակում են ամինների կրկնակի կապի համար բնորոշ կլանման շերտերը (1623—1633 սմ⁻¹): Ենամինային լամբավորման առկալությունը հաստատված է նրանց քլորհիդրատների ԻՎ-սպեկտրների ուսումնասիրությամբ, որտեղ նկատվել է բնորոշ շերտում դեպի բարձր հաճախականությանը մոտավորապես (30—40 սմ⁻¹): Սպեկտրալ անալիզի տվյալները հաստատված են այդ միացությունների ցիանէթիլման ռեակցիայով, որն ընթանում է Զ-ածխածնի հաշվին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. A. Nelson, R. S. P. Hsi, J. Org. Chem. 28, 3086 (1961); N. A. Nelson, K. O. J. Tanura, K. O. Gellofe, J. Org. Chem. 28, 2592 (1961).
2. С. Г. Агбальян, А. О. Ншанян, Л. А. Нерсисян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 75 (1963); С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян, А. О. Ншанян, там же 18, 33 (1965).
3. С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 562 (1964).
4. С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 441 (1964).
5. H. T. Openshaw, N. Whittaker, J. Chem. Soc. 1961, 4939.
6. I. Gardent, Bull. Soc. Chim. 1957, 1260.
7. M. M. Janot, R. H. F. Manske, H. L. Holmes, The Alkaloids 3, N.-Y., 1953, 363.
8. H. T. Openshaw, H. C. S. Wood, J. Chem. Soc. 1952, 391.
9. J. L. Bills, C. R. Noller, J. Am. Chem. Soc. 70, 957 (1948).
10. N. J. Leonard, V. W. Gash, J. Am. Chem. Soc. 76, 2781 (1954).
11. N. J. Leonard, C. K. Steinhardt, C. Lee, J. Org. Chem. 27, 4027 (1962); N. J. Leonard, D. Thomas, V. W. Gash, J. Am. Chem. Soc. 77, 1552 (1955).
12. G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkoviez, J. Terrell, J. Am. Chem. Soc. 85, 277 (1963).
13. G. Opitz, H. Mildenerger, H. Suhr, Lieb. Ann. 649, 47 (1960); 650, 115 (1961).
14. M. Lora-Tamayo, R. Madronero, G. G. Munoz, Ber. 93, 289 (1961).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 543.272.73 + 66.062.183 + 66.071.7

Г. В. Мовсисян, М. С. Саркисян и Э. А. Аракелян

Абсорбция ацетилена жидким аммиаком и десорбция его газообразным аммиаком при низких температурах

Для широкого использования в химических процессах сильно разбавленного (8—10% в пирогазе) ацетилена, получаемого пиролизом углеводородов, необходимо выделить его из газовой смеси в чистом виде.

Наиболее распространенным методом очистки газов с целью получения ацетилена высокой степени чистоты является абсорбция жидким избирательным растворителем. В качестве растворителей для выделения ацетилена из смеси газов пиролиза в промышленности применяются в основном метанол, диметилформамид, ацетон и жидкий аммиак [1].

Наиболее перспективным способом выделения ацетилена считается процесс низкотемпературной абсорбции ацетилена жидким аммиаком (ввиду дешевизны и доступности растворителя) и десорбции его из насыщенного раствора газообразным аммиаком. Абсорбция ацетилена жидким аммиаком изучена достаточно широко [2, 3].

Однако литературные данные по десорбции ацетилена газообразным аммиаком отсутствуют. Это явилось причиной постановки настоящей работы по изучению процессов десорбции ацетилена газообразным аммиаком и абсорбции жидким аммиаком при низких температурах.

Экспериментальная часть

Исследование проведено на установке, схема которой изображена на рисунке 1.

Все аппараты и линии установки изолированы торфом, что максимально снижает потери холода. Абсорбер, десорбер и конденсатор аммиака были помещены в кожухи, между которыми циркулировал охлажденный ацетон. В нижней части абсорбера и десорбера снабжены уровнемерами и байпасной линией для отбора пробы. В верхних частях абсорбера и десорбера установлены манометры для измерения давления.

Принцип работы установки заключается в следующем. Аммиак из баллона после осушки в колонке (9), заполненной щелочью (KOH), через ротаметр подается в конденсатор (3), где при температуре -43°C конденсируется и самотеком поступает в верхнюю часть абсорбера и распределяется по насадке. В нижнюю часть абсорбера поступает охлажденный в змеевике (4) до -43° ацетилен.

В абсорбере происходит абсорбция ацетилена жидким аммиаком, а непоглотившиеся газы с парами аммиака выпускаются из верхней части абсорбера в атмосферу. Насыщенный ацетиленом аммиак самотеком поотупает в верхнюю часть десор-

бера путем дросселирования раствора от 1,35 до 0,95 атм и повышения температуры от -43° до -36° . Десорбентом служит нагретый до 35° газообразный аммиак, поступающий в нижнюю часть десорбера под слой насадки. Десорбция происходит за счет поглощения тепла раствором от десорбента. В верхней части десорбера получается газовая смесь аммиак—ацетилен. Тоший абсорбент из куба колонны после нагревания выпускается в атмосферу.

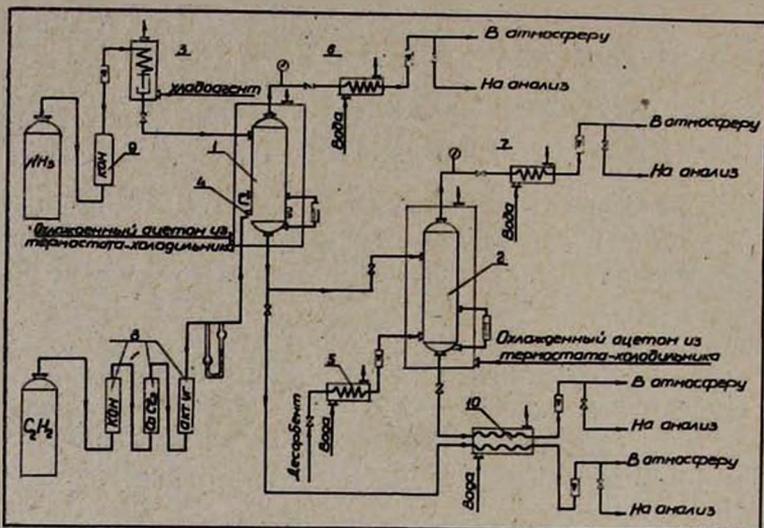


Рис. 1. Схема пилотной установки. 1—абсорбер, 2—десорбер, 3—конденсатор аммиака, 4—холодильник ацетилена, 5—подогреватель десорбента, 6—7—подогреватели для отходящих из абсорбера и десорбера газов, 8—осушитель для ацетилена, 9—осушитель для аммиака, 10—универсальные термостаты.

Постоянство температуры было достигнуто циркуляцией охлажденного ацетона между колонками и кожухами. Для достижения и регулирования температуры -45° был использован ультратермостат УЗ, холодильный приемник и клапанное реле. В качестве хладагента применялся сухой лед. Точность регулирования температуры $\pm 0,5^{\circ}$.

Абсорбция ацетилена жидким аммиаком изучалась при постоянных температуре и давлении, соответствующих промышленным условиям концентрирования ацетилена из пиролизных газов различных составов [2].

Размеры и режим работы абсорбера: высота абсорбера 0,50 м; диаметр (внутренний) 0,026 м; фиктивная скорость газа 0,023 м/сек; давление — 1,35 атм; температура -43° ; поверхность насадки $-0,324 \text{ м}^2$; плотность орошения $-0,922 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$.

Насадка была приготовлена из проволочных спиралей с характеристикой: свободный объем $0,46 \text{ м}^3/\text{м}^3$, удельная поверхность $2000 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Расход аммиака во всех опытах равнялся 312 л/час (0,311 кг/час). Расход ацетилена изменяли в широком интервале от 21,6 до 34,8 л/час. Результаты приведены в таблице 1 и на рисунке 2.

Таблица 1

Состав отходящих из абсорбера газов в зависимости от расхода ацетилена
Температура в абсорбере -43° , давление 1,35 атм.

Расход аммиака на абсорбцию		Расход ацетилена на абсорбцию		Соотношение аммиак-ацетилена на абсорбцию в %		Состав отходящих из абсорбера газов в %				Количество анализов
л/час	кг/час	л/час	кг/час	объем.	вес.	аммиак		ацетилен		
						вес.	объем.	вес.	объем.	
312,2	0,311	34,8	0,0527	9,0	5,90	89,8	93,0	10,2	7,0	8
312,2	0,311	30,9	0,0486	10,1	6,40	96,0	97,7	4,0	2,3	16
312,2	0,311	25,5	0,0386	12,2	8,06	98,8	99,2	1,2	0,8	19
312,2	0,311	23,2	0,0351	13,4	8,86	99,2	99,5	0,8	0,5	27
312,2	0,311	21,6	0,0327	14,5	9,51	99,9	99,93	0,1	0,07	28

Десорбция ацетилена газообразным аммиаком с целью получения концентрированной газовой смеси аммиак—ацетилен проводилась в насадочной колонке. При этом абсорбер работал на оптимальном режиме. Размеры и режим работы десорбера: высота — 0,80 м; внутренний диаметр — 0,026 м; давление — 0,95 атм; средняя температура десорбции -36° ; температура десорбента — от 12 до 35° .

Результаты приведены в таблице 2 и на рисунке 3.

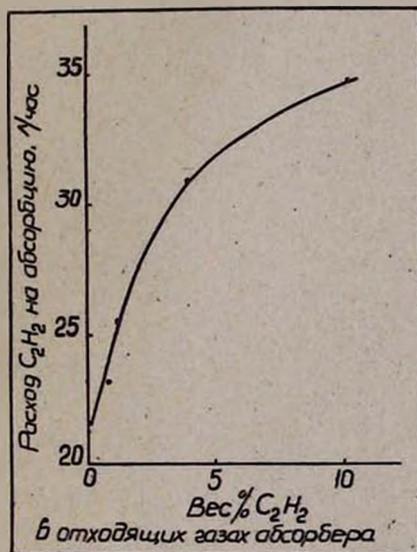


Рис. 2. Данные по абсорбции ацетилена жидким аммиаком.

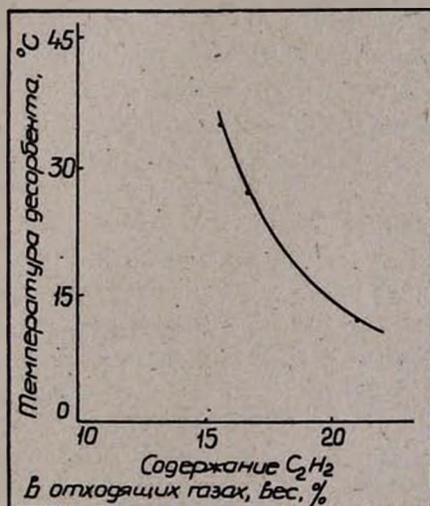


Рис. 3. Данные по десорбции ацетилена газообразным аммиаком.

Таблица 2

Результаты экспериментов по десорбции ацетилена аммиаком при оптимальных режимах различных температур.

Температура в десорбере -36° , давление 0,95 атм.

Т. десорбента в $^{\circ}\text{C}$	Расход на абсорбцию в кг/час		Оптимальный расход аммиака на десорбцию при 0,95 атм.		Весовое отношение аммиака на абсорбцию и десорбцию	Весовое отношение аммиака к ацетилену на десорбцию	Состав отходящих газов десорбента в вес. %		Количество анализов
	аммиака	ацетилена	л/час	кг/час			аммиак	ацетилен	
12	0,311	0,0327	209,9	0,1473	2,11	4,50	79	21	19
27	0,311	0,0327	194,6	0,1296	2,40	3,96	83,3	16,7	13
35	0,311	0,0327	183,0	0,1188	2,62	3,63	84,4	15,6	9

Обсуждение результатов

Как видно из данных таблицы 1 и рисунка 2, пропуск ацетилена из абсорбера начинается при расходе ацетилена 21,6 л/час (0,0327 кг/час). При увеличении расхода ацетилена до 34,8 л/час состав жидкости куба абсорбера не меняется и излишек ацетилена уходит с отходящими газами (содержание ацетилена в этих газах до 10,2 вес. %). Уменьшение же расхода ацетилена не влияет на состав отходящих газов, а содержание ацетилена в кубе уменьшается.

Следовательно, оптимальным для работы абсорбера является режим, при котором расход ацетилена на абсорбцию составляет 21,6 л/час, а его содержание в отходящих газах не превышает 0,1 вес. % (0,07% по объему). При этом содержание ацетилена в кубе абсорбера в среднем составляет 10,6 вес. %.

Как показывают данные по десорбции ацетилена, с повышением температуры десорбента его расход для полной десорбции ацетилена уменьшается. Уменьшается, однако, и содержание ацетилена в отходящих газах, что невыгодно для процесса десорбции. При изменении температуры десорбента от 35 до 12° содержание ацетилена в отходящих газах увеличивается от 15,6 до 21 вес. %.

Следовательно, десорбцию ацетилена, растворенного в жидком аммиаке, целесообразнее проводить при более низкой температуре десорбента.

Полученные данные показывают, что содержание ацетилена в отходящих из десорбера газах составляет в среднем 21 вес. %, или 14,9 объем. %, а в кубе 0,1 вес. %, или 0,07 объем. %. При этом весовое отношение расхода аммиака к ацетилену на десорбцию составляет 4,50. С другой стороны, весовое отношение расхода аммиака на абсорбцию и десорбцию одинакового количества ацетилена в наших исследованиях составляет 2,11.

Выводы

Изучена абсорбция ацетилена жидким аммиаком на пилотной установке при температуре -43° и давлении 1,35 атм. Содержание ацетилена в кубовой жидкости в этих условиях составляет 10,6 вес. %.

Изучена десорбция ацетилена из жидкого аммиака на пилотной установке при температуре -36° и давлении 0,95 атм. Показано, что применением в качестве десорбента газообразного аммиака можно добиться полной десорбции растворенного ацетилена. При температуре десорбента 12° содержание ацетилена в отходящих из десорбента газах составляет 21 вес. %.

Научно-исследовательский и проектный институт химии—АриНИИХимпроект

Поступило 21 II 1964

Հ. Վ. Մովսիսյան, Մ. Ս. Սարգսյան և Է. Ս. Առաքելյան

ՑԱՄԻ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ ԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ԱԴՍՈՐԲՈՒՄԸ ՇԵՂՈՒԿ ԱՄՈՆԻԱԿՈՎ ԵՎ ՆՐԱ ԴԵՍՈՐԲՈՒՄԸ ԳԱԶԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻԱԿՈՎ

Ա մ փ ն փ ն ռ ի մ

Ածխաջրածինների պիրոլիզով ստացված գազային խառնուրդից ացետիլենի անջատման համար ընտրողաբար կլանող հալտնի լուծիչներից շատ հեռանկարային է համարվում հեղուկ ամոնիակը:

Մենք ուսումնասիրել ենք ացետիլենի լուծելիությունը հեղուկ ամոնիակում — 43° -ում և 1,35 մթն. ճնշման տակ: Ացետիլենի պարունակությունը հեղուկ ամոնիակում այդ պայմաններում հասնում է 10,6 կշռային տոկոսի: Ցույց է տրված, որ օգտագործելով գազային ամոնիակ — 36° և 0,95 մթն. ճնշում, կարելի է ամոնիակ-ացետիլեն լուծույթից ացետիլենը լրիվ պետրբել: Ստացված ամոնիակ-ացետիլեն գազային խառնուրդում ացետիլենի պարունակությունը հասնում է 21 կշռային տոկոսի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. G. Barry, G. M. Fox, S. S. Grover, F. Braconier, Chem. Eng. Progr. 56, 39 (1960); Экспресс-информация. Химия и переработка нефти и газа 34, 6 (1960) [Petrol. Refiner 38, 204 (1959)]; Gy. Honti, Magyar Kémikusok lapja 13, 221 (1958).
2. Франц. патент 1.232.803, 1/X 1960 [Zbl. 133, 17923 (1962)].
3. С. М. Ходеева, ЖФХ 35, 628 (1961).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

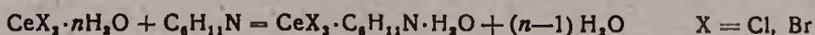
УДК 541.49 + 54.655.3

М. В. Дарбинян, С. Н. Авакян и С. С. Алян

Комплексные соединения трехвалентного церия
с 1-диметиламинобутином-2

Координационные соединения редкоземельных элементов изучены явно недостаточно. Для редкоземельных элементов наиболее устойчивы комплексные соединения с кислородсодержащими лигандами. Менее выражена их склонность к образованию координационных соединений с аммиаком и аминами. Однако с гетероциклическими третичными аминами получены некоторые соединения [1]. Неизвестны комплексные соединения редкоземельных элементов с аминокетиле-новыми лигандами.

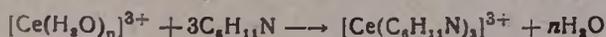
Ранее нами был получен ряд устойчивых координационных соединений некоторых переходных элементов с ненасыщенными аминами [2]. Интересно было попробовать получить подобные соединения для редкоземельных ионов, в частности осуществить реакцию присоединения галогенидов церия к аминокетиленовым лигандам. При взаимодействии галогенидов церия с 1-диметиламинобутином-2 получаются:



Полученные соединения в обычных условиях достаточно устойчивы; плохо растворимы в метаноле, бензоле, нерастворимы в *n*-гептане, хорошо растворимы в минеральных и органических кислотах. Сравнение ИК-спектров показало, что частоты валентных колебаний ацетиленовой связи и аминогрупп комплексных соединений, по сравнению с аминокетиленовым лигандом, значительно смещены. Это и появление дополнительных частот в области между ацетиленовой и двойной связью свидетельствует о значительной перестройке ацетиленовых и аминных группировок при образовании комплексных соединений.

Изучен также процесс комплексообразования хлорида церия с $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ в водном растворе. При этом использован высокочастотный бесконтактный титрометр типа 930 системы Пунгора. Концентрация аминокетиленового лиганда в несколько десятков раз превышала концентрацию хлорида церия. По изменению электропроводности раствора в процессе комплексообразования определен состав полученного соединения. Перегибы кривых титрования соответствуют образо-

ванию соединения с отношением металла к лиганду 1:3. Вероятно, в растворе протекает реакция:



$\text{CeCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$. К 1,5 г частично обезвоженного кристаллогидрата хлорида церия при 20° и энергичном перемешивании прибавлялся небольшой избыток диметиламинобутана. Реакционная смесь сильно разогревалась. Вещество промывалось спиртом, сушилось до постоянного веса. Полученное соединение представляет собой светло-желтое мелкокристаллическое вещество. Найдено %: Ce 38,16; C 19,14; N 3,16. Вычислено %: Ce 38,74; C 19,95; N 3,87.

Комплекс $\text{CeCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ при нагревании разлагается в твердом состоянии.

$\text{CeBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$. К 2,3 г безводной соли бромиды церия при 20° прибавлялся избыток органического лиганда. Реакционная смесь разогревалась. После выделения избытка $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ вес соединения равнялся 2,88 г, что соответствует присоединению одной молекулы лиганда. При хранении в открытом виде продукт поглощает из воздуха пары воды, превращаясь в $\text{CeBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Найдено %: Ce 27,96; C 14,02; N 3,05. Вычислено %: Ce 28,28; C 14,54; N 2,83.

Ереванский государственный университет
Кафедра неорганической химии

Поступило 5 XI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева, ДАН СССР 51, 267 (1964); J. Koppel, Z. anorg. Chem. 18, 305 (1893); Н. И. Лобанов, В. А. Смирнова, ЖНХ 8, 2206 (1963).
2. С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Р. С. Эминян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 124 (1963); С. Н. Авакян, там же 16, 205 (1963); С. Н. Авакян, Р. А. Захарян, ЖОХ 33, 3364 (1963); С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 535 (1963); ЖНХ 9, 1803 (1964).

А. А. Абрамян и С. М. Аташян

Новый поглотитель галогенов (Cl, Br и J) при совместном микроопределении углерода, водорода и галогенов

Ранее мы показали [1], что при совместном микроопределении углерода, водорода и галогенов в качестве поглотителя галогенов можно применять металлическую сурьму, которая при комнатной температуре количественно поглощает хлор, бром и йод.

Можно было предположить, что висмут, находящийся также в 5 группе периодической системы, обладает аналогичной поглотительной способностью. Однако оказалось, что при комнатной температуре висмут количественно не присоединяет галогенов. Лишь при повышении температуры до 90—110° он количественно поглощает хлор, бром и йод.

Висмут в виде гранул помещают в стеклянный аппарат Прегля. Температуры плавления образующихся при поглощении галогенидов висмута выше (BiCl_3 плавится при 447°, BiBr_3 — при 218° и BiI_3 — при 408°), чем температура поглощения галогенов; поэтому поглотительный аппарат не подвергается коррозии.

Органическое вещество подвергается термическому разложению в кварцевых пробирках, вставленных в кварцевую трубку для сжигания, в токе кислорода, в присутствии платинового контакта. Трубку сжигания нагревают двумя электропечами: короткой (типа МА-г/6р) для сжигания вещества (температура 900—950°) и длинной (типа МА—С Н/11) для нагревания платинового контакта (температура 850—900°). Продукты сжигания улавливают в поглотительных аппаратах. Непосредственно к трубке сжигания присоединяют аппарат Прегля для поглощения воды, затем короткий аппарат Прегля (длина 90 мм, внутренний диаметр 10—12 мм) для поглощения галогенов, заполненный тампоном из асбеста длиной 10 мм и слоем мелкозернистого висмута длиной 50 мм* в тампоне из асбеста длиной 10 мм. Двуокись углерода и вода поглощаются как обычно. Для количественного поглощения галогенов поглотительный аппарат нагревают электропечами типа МА—Г/6р при 90—110°.

* Поглотитель галогенов измельчают, просеивают и берут гранулы величиной 0,2—0,25 мм. Поглотительный аппарат наполняют так, чтобы вес его с висмутом и асбестом не превышал 17—18 г. Обычно вес висмута колеблется в пределах 14—16 г.

Таблица 1

Вещества	Навеска в мг	С в %			Н в %			Галоген в %		
		вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница
CICH ₂ COOH	4,977	25,39	25,60	+0,21	3,03	3,25	+0,22	37,53	37,59	+0,06
	3,707		25,46	-0,07		3,31	+0,28		37,50	-0,03
	4,429		25,31	-0,08		3,15	+0,12		37,68	+0,15
CCl ₄	3,160	7,81	8,10	+0,29	—	—	—	92,19	91,90	-0,29
	3,787		8,08	-0,27		—	—		92,32	+0,13
C ₂ H ₄ Cl ₂	5,035	24,24	24,17	-0,07	4,04	3,80	-0,24	71,71	72,00	+0,29
	5,155		24,48	+0,25		3,79	-0,25		71,80	+0,09
	3,488		24,50	+0,26		3,90	-0,14		71,70	-0,01
C ₆ H ₄ Cl ₂	4,571	49,97	49,26	+0,19	2,72	2,44	-0,28	48,29	48,03	-0,26
	3,425		49,04	+0,07		2,41	-0,31		48,17	-0,12
	3,652		49,04	-0,07		2,59	-0,13		48,40	+0,11
BrC ₆ H ₄ COOH	2,810	41,79	41,91	+0,12	2,48	2,58	+0,10	39,75	39,50	-0,25
	3,635		41,81	+0,02		2,23	-0,25		40,06	+0,31
	4,090		41,90	+0,11		2,73	+0,25		39,86	+0,11
CH ₂ CClBrCHBrCH ₂ CH ₂ COOH	4,235	23,33	23,41	+0,08	2,91	3,15	+0,24	63,37	63,50	+0,13
	3,790		23,45	+0,12		2,80	-0,11		63,33	-0,04
	3,754		23,27	-0,06		3,05	-0,14		63,60	+0,23
C ₆ H ₅ Br	3,370	45,85	45,76	-0,09	3,18	3,17	-0,01	50,95	51,05	+0,10
	3,675		45,82	+0,03		3,03	-0,15		50,67	-0,28
	4,041		46,01	+0,16		3,33	+0,15		51,27	+0,32
(C ₂ H ₄) ₄ NJ	4,770	37,36	37,50	+0,14	7,31	7,40	+0,09	49,39	49,60	+0,21
	4,267		37,26	-0,10		7,13	-0,18		49,19	-0,20
	4,585		37,51	+0,15		7,60	+0,29		49,51	+0,12

При анализе соединений, содержащих азот, между аппаратами для поглощения галогенов и двуокиси углерода помещают поглотительный аппарат для окислов азота. Перед началом работы, когда электропечи нагреты до нужной температуры, присоединяют поглотительные аппараты для воды, галогенов и двуокиси углерода и проводят холостой опыт; все три аппарата взвешивают и вновь присоединяют к трубке для сжигания. Навеску вещества (3—5 мг) в кварцевой пробирке вдвигают в трубку сжигания. Короткую электропечь помещают у открытого конца пробирки с навеской и постепенно продвигают ее к закрытому концу. Навеску сжигают в течение 20—25 минут при скорости тока кислорода 25 мл/мин; продолжительность анализа 45—50 минут. После окончания сжигания поглотительные аппараты взвешивают, отсчет весов поглотительных аппаратов для воды производят на 13 минуте, для двуокиси углерода — на 16 минуте и для галогенов — на 19 минуте. Полученные результаты приведены в таблице.

Практика показала, что такой поглотительный аппарат может поглощать 170—180 мг хлора, брома и йода. Аппарат пригоден для 110—120 микроанализов. Точность определения углерода, водорода и галогена $\pm 0,3\%$.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 5 I 1965

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. *Абрамян*, С. М. *Аташян*, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 401 (1961); 15, 521 (1962).

УДК 543-1.063 + 543.272.5

Р. А. Мегроян и С. Н. Томаканян

Микроопределение серы в органических соединениях

I. Вариант количественного метода микроопределения серы в галогенсодержащих сероорганических соединениях

Наиболее распространенным методом определения серы в органических соединениях является метод Кариуса. Описаны и другие методы [1]. Однако эти методы определения серы длительны. Ранее [2] мы дали подробную методику количественного микроопределения серы в органических соединениях, содержащих С, Н, О, N, S. Изменив некоторые детали в проведении анализа, мы распространили этот метод и на соединения, содержащие галоид в сероорганических соединениях. Определение серы в соединениях, принадлежащих к различным классам органических веществ, показало, что вариант описанного нами ранее метода дает вполне удовлетворительные результаты.

Аппаратура и техника выполнения анализа подробно описаны ранее [2]. В присутствии иода в приемник наливают кроме раствора H_2O_2 , 1 мл 1,0 н. раствора едкого натра. После сожжения навески анализируемого вещества и поглощения продуктов горения содержимое приемника осторожно сливают в коническую колбу, приемник промывают несколько раз небольшими порциями дистиллированной воды (всего 25 мл), прибавляют 2 капли раствора фенолфталеина и раствор нейтрализуют 1 н. раствором едкого натра до слабо-фиолетового цвета. Смесь упаривают до объема в 10 мл и охлаждают. К охлажденному раствору приливают 20 мл этилового спирта и 2—3 мл разбавленной (1:2) уксусной кислоты и раствор титруют 0,01 н. раствором $Ba(NO_3)_2$ в присутствии смешанного индикатора, приготовленного по видоизмененным прописям Вагнера [3] и Инглиса [4] (2 капли 0,2%-ного раствора торона и 2 капли 0,0125%-ного раствора метилового синего), до перехода окраски от светло-зеленоватой к светло-розовой. Некоторые анализы приведены в таблице. Точность определения $\pm 0,35\%$ *

Институт тонкой органической химии
 АН АрмССР

Поступило 10 VII 1964

* Не имея органических веществ, содержащих одновременно серу и иод, мы искусственно готовили смеси органических веществ, содержащих в отдельности серу и иод.

Таблица

Определение серы в органических соединениях, содержащих С, Н, О,
N, S, Cl, Br, J, Na

Вещества	Навеска в мг	% серы		Разница в %	
		найдено	вычислено		
$C_{17}H_{18}O_8N_2Cl_2SNa$ натриевая соль этилмеркаптосукцината левомецитина	3,870	6,33	6,26	-0,07	
	4,760		6,17	-0,16	
$C_{22}H_{21}O_8N_2Cl_2SNa$ натриевая соль бензилмеркаптосукцината левомецитина	7,230	5,64	5,86	+0,22	
	4,960		5,94	+0,30	
$C_{15}H_{16}O_8N_2Cl_2SNa$ натриевая соль моноэфира тиодиксусной кислоты левомецитина	3,250	6,71	6,83	+0,12	
	4,950		6,72	+0,08	
$C_{14}H_{20}O_2N_2S \cdot HCl$ хлоргидрат S-(3-карбметокси-4-бутоксиди- бензил)-тиомочевины	5,760	9,63	9,50	-0,13	
	9,420		9,61	-0,02	
$C_{10}H_{14}ON_2S \cdot HCl$ хлоргидрат S-(4-этоксидибензил)-тиомочевины	4,650	12,95	12,74	-0,21	
	4,570		13,11	+0,26	
$C_8H_{12}N_2S \cdot 2HCl$ дихлоргидрат γ -диметиламинопропил- β -ди- метиламиноэтил сульфида	4,570	12,17	12,35	+0,18	
	6,480		12,20	+0,03	
$C_8H_{12}O_2N_2ClS$ тиосемикарбазон этилового эфира хлор- ацетоуксусной кислоты	4,200	13,48	13,30	-0,18	
	4,270		13,40	-0,08	
$C_8H_{10}O_2NBrS$ этилолуолсульфонат 2-бромбензидиметил- амина	4,730	7,73	7,83	+0,10	
	4,360		7,72	-0,01	
$C_{11}H_{14}O_2BrS$ 3-бром-4-этоксидибензилмеркаптоуксусная кислота	4,000	10,50	10,17	-0,33	
	4,210		10,37	-0,13	
I. сульфаниловая кислота $C_6H_7O_2N$	6,560	9,60	3,440	9,60	—
			3,120		
II. йодистый триметил-(2-хлор-3-метилбу- тен-2-ил)-аммоний $C_8H_{17}NClI$	5,340	9,37	2,690	9,38	+0,01
			2,650		
I. хлористоводородная соль этадидизо- тиомочевины $C_8H_{16}N_4S_2 \cdot 2HCl$	5,060	11,73	2,330	11,65	-0,08
			2,730		
II. йодистый триметил-(2-хлор-3-метилбу- тен-2-ил)-аммоний $C_8H_{17}NClI$	4,530	12,49	2,220	12,66	+0,17
			2,310		

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Фридрих, Практика количественного органического микроанализа. ГНТИ, Москва—Ленинград, 1939, 142; J. Lysys, J. Zarembo, Anal. Chem. **30**, 428 (1958); М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа. Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1949; А. Н. Лебедева, И. В. Новожилова, ЖАХ **14**, 223 (1961).
2. Р. А. Мегроян, С. Н. Тонакян, Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 33 (1962).
3. Н. Wagner, Mikrochim. Acta **1957**, 19.
4. А. S. Inglis, Mikrochim. Acta **1958**, 1834.

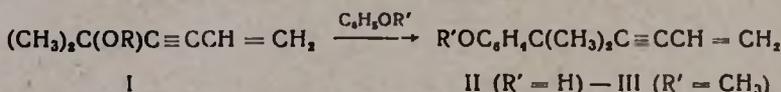
УДК 542.95 + 547.379 + 547.564

С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян и Ш. О. Бадаян

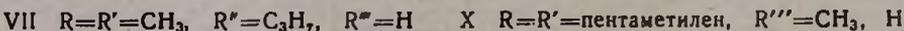
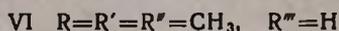
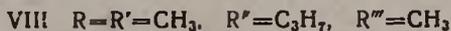
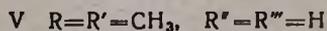
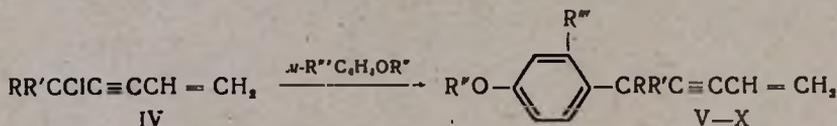
Алкилирование фенолов и их эфиров винилацетиленовыми эфирами и хлоридами

Фенолы и фенолоэфиры в присутствии фосфорной кислоты алкилируются различными винилацетиленовыми спиртами с образованием винилацетиленовых фенолов и их эфиров [1—5].

Представлялось интересным изучить возможность алкилирования вышеуказанных соединений винилацетиленовыми эфирами и хлоридами. Оказалось, что при нагревании метилового и бутилового эфиров, а также ацетата диметилвинилэтинилкарбинола (I) с фенолами и анизолом в присутствии фосфорной кислоты при 50—60° в течение 15—20 часов получают соответствующие винилацетиленовые фенол (II) или его метиловый эфир (III):



Аналогично протекает алкилирование эфиров фенола, а также *m*-крезола винилацетиленовыми хлоридами (III) в присутствии хлористого алюминия; причем в данном случае реакция завершается при комнатной температуре в течение 10—15 часов:



Алкилирование фенола и анизолола винилацетиленовыми эфирами (I). В круглодонную колбу помещалось 0,2 моля фенола (или анизолола), 7 мл фосфорной кислоты (d=1,71) и при перемешивании по каплям добавлялось 0,2 моля соответствующего эфира диметилвинилэтинилкарбинола. Смесь перемешивалась при 50—70° в течение 20—30 часов. По окончании реакции продукт экстрагировался эфиром, промывался водой, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1

Исходные соединения		Полученные соединения	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	Литературные ссылки
эфир (I)	фенол или анизол					
CH ₃	фенол	II	32,2	134—136/3	1,5561	[4]
CH ₃	анизол	III	31,3	118/3	1,5410	[4]
C ₆ H ₅	фенол	II	41	133—135/3	1,5580	[4]
C ₆ H ₅	анизол	III	28,9	120/3,5	1,5418	[4]
COCH ₃	анизол	II	25,6	110—112	1,5418	[4]

Алкилирование фенолоэфиров винилацетиленовыми хлоридами (IV). В колбу помещалось 0,5 моля фенолоэфира и 2 г хлористого алюминия. Затем при охлаждении льдом добавлялось по каплям 0,5 моля винилацетиленового хлорида (IV). Смесь перемешивалась при 20° в течение 10—15 часов, обрабатывалась эфиром, промывалась раствором поташа и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице 2.

Таблица 2

Исходные соединения				Полученные соединения	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	Литературные ссылки
хлорид (IV)		фенолоэфир						
R	R'	R''	R'''					
CH ₃	CH ₃	H	H	V	30,6	135—138/8	1,5600*	[4]
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	VI	23,6	115—116/4	1,5400	[4]
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H	VII	26	130—132/3	1,5301	[2]
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	VIII	41,3	133—136/3	1,5370**	
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	IX	19	131—132/4	1,5412	[5]
пентаметилен		CH ₃	H	X	16,3	144—145/2	1,5620	[1]

* Реакция проводилась в бензольном растворе.

** d₄²⁰ 0,9538. Найдено %: С 84,30; Н 9,52. С₁₇Н₂₂О. Вычислено %: С 84,29; Н 9,09.

Получение 1-хлор-1-винилэтинилциклогексана. В 45 г циклогексилвинилэтинилкарбинола в условиях охлаждения пропущено 10,92 г газообразного хлористого водорода. Органический слой отделен, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 45 г (94,6%) 1-хлор-1-винилэтинилциклогексана, т. кип. 76—77°/6 мм; n_D²⁰ 1,5138. Найдено %: Cl 20,98 C₁₀H₁₃Cl. Вычислено %: Cl 21,06.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- . С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 251 (1960).
- . С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 419 (1960).
- . С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, ЖОХ 32, 3188 (1962).
- . И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 431.
- . И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН_1942, 392.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.49 + 546.23 + 547.496.3

Тиомочевинный комплекс селена

До настоящего времени взаимодействие селенистой кислоты с тиомочевинной интерпретировалось как окислительно—восстановительный процесс, приводящий к выделению элементарного селена [1].

Нашими исследованиями установлено, что тиомочевина не только восстанавливает селенистую кислоту до элементарного селена, но и растворяет последний, причем в тем большей степени и тем быстрее, чем выше концентрация тиомочевины и кислоты (HCl и H_2SO_4). При определенной кислотности исследуемого раствора выделение элементарного селена вовсе не наблюдается. Растворение элементарного селена в тиомочевине, а также факт отсутствия образования твердой фазы (элементарного селена) при соответствующей кислотности раствора, как подтверждают наши экспериментальные данные, является

результатом образования селено-тиомочевинного комплексного соединения. Реальность существования подобного комплексного соединения подтверждена полярографическим и спектрофотометрическим методами. При полярографическом исследовании обнаружен сдвиг потенциала полувольты селенистой кислоты (при добавлении тиомочевины) в более отрицательную сторону значений потенциала. Обнаруженное нами новое комплексное соединение селена с тиомочевинной может быть также охарактеризовано

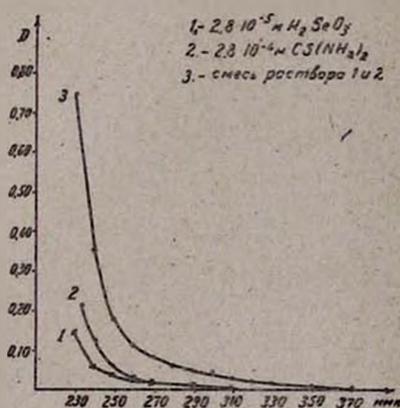


Рис. 1.

максимумом светопоглощения при длине волны 230 мкм и кажущимся коэффициентом молярного светопоглощения, равным 26.500, резко отличающимся от соответствующих величин для растворов чистой селенистой кислоты и раствора тиомочевины. Иначе говоря, в растворе, содержащем смесь упомянутых компонентов, наблюдается сильное отклонение от аддитивности (см. рис. 1). Работы по исследованию свойств и состава комплексного соединения селена с тиомочевинной нами продолжаются. Одновременно выясняется возможность использования

этой реакции комплексообразования для спектрофотометрического определения селена, а также селена в присутствии теллура.

Е. Н. Овсепян
В. М. Тараян
Г. Н. Шапошникова

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 31 XII 1964

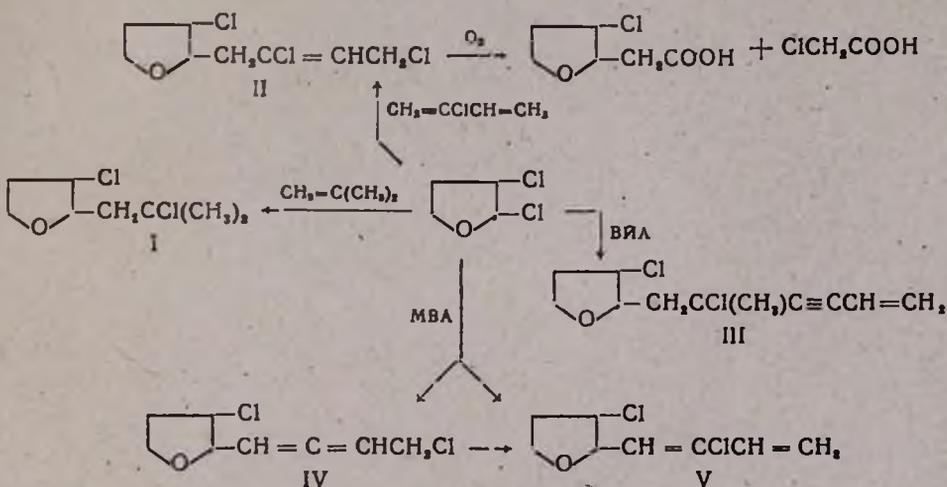
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. E. A. *Werner*, *Analyst*. 65, 286 (1940); M. K. *Joshi*, *Chem. Listy* 50, 1928 (1956); G. S. *Deshmuk*, K. M. *Sankaranarayanan*, *J. Sci. Research. Banaras Hindu Univ.* 3, 5 (1952—1953); A. *Sitaramachandramurthy*, M. S. *Chandrasekharlah*, *Current Sci.* 30, 334 (1961).

УДК 542.955 + 547.31 + 547.722.4

Присоединение α,β -дихлортetraгидрофурана к изобутилену, хлоропрену, винилацетилену и винилизопропенилацетилену

α -Хлор- и α,β -дихлоралкилэфирь в присутствии кислых катализаторов в растворе сухого эфира присоединяются к олефинам [1], диолефинам [1, 2], винилацетиленовым [3] и дивинилацетиленовым [4] системам. Нами впервые установлено, что в присутствии хлористого цинка в растворе сухого эфира α,β -дихлортetraгидрофуран аналогично α -хлорэфирам вступает в реакцию с изобутиленом, хлоропреном, винилацетиленом (МВА) и винилизопропенилацетиленом (ВИА) с образованием соответствующих хлоридов по схеме:



Хлорид (V), по-видимому, может образоваться или изомеризацией хлорида (IV), или же присоединением α,β -дихлортetraгидрофурана к винилацетилену в положении 3,4. Указанное в схеме строение полученных хлоридов (II—V) принято на основании ИК-спектров и по аналогии с литературными данными [1—4].

Кроме того, окислением α -(1,3-дихлор-2-бутенил)- β -хлортetraгидрофурана (II) получены хлоруксусная и β -хлортetraгидрофурилуксусная кислоты. Выходы и константы полученных соединений (I—V) приведены в таблице.

Таблица

Вещества	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Cl в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	67,6	93— 95/1	C ₉ H ₁₄ OCl ₂	1,4803	1,2819	47,67	48,32	36,20	36,04
II	84,7	111—113/1	C ₉ H ₁₁ OCl ₂	1,5140	1,3121	52,64	52,72	46,50	46,40
III	35,4	100—103/1	C ₁₁ H ₁₄ OCl ₂	1,5055	1,2121	57,17	59,70	29,93	30,47
IV	79,0	75— 77/1	C ₉ H ₁₀ OCl ₂	1,5150	1,2508	46,44	47,39	36,78	36,78
V	21,0	63— 65/1	C ₈ H ₁₀ OCl ₂	1,4990	1,2101	46,81	47,39	37,10	36,78

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 13 I 1965

С. А. Вартамян, А. О. Тосунян,
Л. Г. Месропян, Р. А. Куроян

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Straus, W. Thiel, Lieb. Ann. 525, 151 (1936).
2. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР 4, 427 (1946); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 105 (1957).
3. Н. В. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. 58, 1747 (1936); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 337 (1962); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, С. А. Мелкоян, там же 17, 184 (1964).
4. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 139 (1961); С. А. Вартамян, Л. Г. Месропян, А. О. Тосунян, там же 16, 137 (1963).

ԼԵՎՈՆ ԱԼԵԲՍԱՆԴՐԻ ՌՈՏԻՆՅԱՆԹ

1964 թ. դեկտեմբերի 30-ին, Երևանում, կյանքի 86-րդ տարում վախճանվեց ականավոր ֆիզիկա-քիմիկոս, Սովետական Հայաստանում բարձրագույն քիմիական կրթության հիմնադիրներից մեկը, Հայկական ՍՍՐ Գիտության և տեխնիկայի վաստակավոր գործիչ, քիմիական գիտությունների դոկտոր, պրոֆեսոր Լևոն Ալեքսանդրի Ռոտինյանցը:



1903 թ. Ս. Պետերբուրգի համալսարանի քիմիական ֆակուլտետի ֆիզիկա-մաթեմատիկական բաժանմունքն ավարտելուց հետո Ռոտինյանցին հրավիրում են Ս. Պետերբուրգի հենց նոր բացված Պոլիտեխնիկական ինստիտուտ՝ ֆիզիկական քիմիայի ամբիոնի ասիստենտի պաշտոնին:

Այդ ինստիտուտում Վ. Ա. Կիստյակովսկին կազմակերպել էր ֆիզիկական քիմիայի լաբորատորիա, որտեղ Ռուսաստանում առաջին անգամ կազմակերպվել էին ուսանողների համար գործնական աշխատանքներ: Գործի նորություն պատճառով հսկայական ջանքեր պահանջած այդ թարապույունքները կազմակերպելու գործին Ռոտինյանցը ամենակտիվ մասնակցություն ենեցավ՝ Ֆ. Է. Դրեյբերի հետ միասին նա գրեց ֆիզիկական քիմիայի գործնական պարամունքների ուսերեն լեզվով առաջին ձեռնարկը, որի մեջ զգալի ուշադրություն էր դարձված ուս գիտնականների ստեղծած էքսպերիմենտների մեթոդներին (հեղուկների փոխադարձ լուծվելիության որոշումն ըստ Ալեքսեևի, մազանոթային բարձրացման կրիտիկական ջերմաստիճանի որոշումն ըստ Կիստյակովսկու, ռեակցիաների արագությունների որոշումն ըստ Մենշուտկինի):

Պոլիտեխնիկական ինստիտուտում աշխատած տարիներին Ռոտինյանցի գիտական հետաքրքրության օբեկտը հիմնականում հանդիսանում է անհատա-

կան միացութիւնների և բարդ սիստեմաների ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրութիւնը: Ֆ. Ֆ. Ռոտարսկու հետ միասին կատարած իր առաջին աշխատութեամբ նա մանրամասն ուսումնասիրեց սոզոքսիանիզոլ-սոզոքսիֆենետոլ սիստեմը և ցույց տվեց, որ հակառակ խոշոր գիտնականներ՝ Լ. Գատերմանի և Ռ. Շենկի կարծիքին, տվյալ սիստեմը հանդիսանում է երկու նյութերի խառնուրդ, և ոչ քիմիապես անհատական միացութիւն:

Լալյն ճանաչում գտաւ հարված ծծումբի մածուցիկութեան վերաբերյալ Ռոտինյանցի հետազոտութիւնը որի մեջ առաջին անգամ հաստատված էր, որ հեղուկ ծծումբի մածուցիկութեան մաքսիմումը և՛ իր մեծութեամբ, և՛ իր ջերմաստիճանով կախված է տաքացման և, առանձնապես, սառեցնելու արագութիւնից, ինչպես և այն ջերմաստիճանից, մինչև որը նախապես տաքացվել էր ծծումբը: Ծծումբի այդպիսի բանումալ վարքը Վ. Օստվալդի համար հանդիսացաւ նախադրւաներից մեկը՝ կառուցվածքային մածուցիկութեան տեսութիւնն ստեղծելիս:

Ոչ պակաս չափով հայտնի են Վ. Ա. Սուխոդսկու հետ համատեղ Ռոտինյանցի կատարած սնդիկի, ալյումինի և անտիմոնի հալոգենային աղերի կրիտիկական ջերմաստիճանները որոշելու վերաբերյալ աշխատանքները, որոնցում առաջին անգամ և մեծ ճշտութեամբ որոշված էին միացութիւնների կրիտիկական այնքան բարձր ջերմաստիճանները, որոնք այն ժամանակ համարվում էին անհասանելի՝ կրիտիկական վիճակն ուսումնասիրելիս: Ստացված տվյալները լրիվ հաստատեցին այլ հետազոտողներ և մինչև այժմ բերվում են համաշխարհային բոլոր տեղեկատուներում:

Երկու աշխատանք նվիրված է սնդիկի գոլորշիների առաձգականութեան և անտիմոնի հալոգենային միացութիւնների որոշմանը: Նրանցից առաջինում բերված է տվյալների սիստեմատիկ մշակումը ամենացածր ջերմաստիճանից մինչև 1000°C, կազմված է գոլորշու առաձգականութեան ինտերպրետացիոն աղյուսակ, հաշված են սնդիկի կրիտիկական հաստատունները և առաջին անգամ նշված է, որ հայտնի բոլոր նյութերից սնդիկն ամենից լավ է ենթարկվում Վան-դեր-Վաալսի հավասարմանը: Ավելի ուշ նույնպիսի եզրակացութեան հանգեց նաև Վան-Լաարը:

Հիշատակութեան արժանի է նաև հեղուկների գոլորշիացման թափնային ջերմութիւնը արագ և բավականաչափ ճշգրիտ որոշելու համար առաջարկված նոր պարզ և հաշող սարքի նկարագրութիւնը պարունակող աշխատութիւնը:

1918—1920 թթ. Ռոտինյանցը դասավանդել է քիմիա Թիֆլիսի համալսարանում, իսկ Հայաստանում սովետական կարգեր հաստատվելուց հետո փոխադրվում է Հայաստան, աշխատելով նախ Ալավերդու պղնձաձուլական գործարանում որպես կենտրոնական լաբորատորիայի ղեկավար, իսկ 1923—1930 թթ. Երևանի Գետական համալսարանում, Հոգեժողովմատի և Ժողտնտեսորհի կենտրոնական միացյալ լաբորատորիայում որպես անօրգանական բաժնի վարչ, իսկ 1930—1938 թթ. — Երևանի Գոլտեխնիկական ինստիտուտում: Այդ շրջանում Ռոտինյանցը, շատ մեծ աշխատանք է կատարել Երևանում ընդհանուր, անալիտիկ և ֆիզիկական քիմիայի առաջին ուսումնական և գիտահետազոտական լաբորատորիաները և այդ առարկաների գասսավանդումը բուհերում կազմակերպելու, երիտասարդ գիտնական քիմիկոսների կադրեր ստեղծելու և համախմբելու, ինչպես և Ռեսպուբլիկայում առաջին քիմիական

արդյունարերական օջախներ ստեղծելուն անհրաժեշտ օգնութիւն ցույց տալու ուղղութիւնը:

Այդ շրջանում Ն. Ն. Նազոբնովի հետ միասին Ռոտինյանցը հրապարակել է ցիկլոնէքսանի թծանցյալների ֆիզիկական հատկութիւնների և ցիկլոնէքսանի մակերեսային միճակի մասին ֆունդամենտալ հետազոտութիւններ: Վերջին աշխատութիւնը կարելի է դասել իր ժամանակի համաշխարհային գիտութեան նմանօրինակ լավագույն հետազոտութիւնների դասը:

Հայաստանի բաղամպիսի քարտեսակների անսպառ պաշարները կյանքի կոչեցին քարերի ձուլման արդյունաբերութիւն ստեղծելու փորձերը: Գործնական պահանջմունքների կապակցութեամբ Ռոտինյանցն իր աշակերտների՝ Մ. Գ. Սանվիլյանի, Յ. Ս. Վանդրովսկու, Յ. Գ. Հարութլունյանի, Ա. Վ. Աբրահամյանի և ուրիշների հետ միասին կատարել է ընդարձակ հետազոտութիւններ հալված բաղալուների բլուրեղացման պայմանները որոշելու ուղղութեամբ, որոնք հնարավորութիւն ավեցին հաղթահարելու այդ գործում չբացահայտված դժվարութիւնները:

Ռոտինյանցը կատարել է մի շարք այլ հետազոտութիւններ, որոնք նպաստել են Հայաստանում ցեմենտի, պղնձի, կարբիդի և ցիանամիդի արդյունաբերութեան ստեղծելուն ու զարգացնելուն:

Ռոտինյանցն ակտիվ մասնակցութիւն է ունեցել 1935 թ. ՍՍՌՄ ԳԱ Հայկական ֆիլիալի քիմիական ինստիտուտի կազմակերպման գործում և ղեկավարել է այդ ինստիտուտի ֆիզիկա-քիմիական սեկտորը: Անհատի պաշտամունքի շրջանի իրադարձութիւնները Ռոտինյանցին մի քանի տարով զրկեցին ստեղծագործական բեղմնավոր աշխատանքից, որին նա ձեռնամուխ եղավ նորից 1943 թ. նախ Կիրովականի քիմիական կոմբինատում, ապա Կիրովաբադի և Չերոկսարիի գլուղաստեղծական ինստիտուտներում, իսկ 1957 թ.՝ Հայկական ՍՍՌ ԺՏՆ Գիմիալի գիտահետազոտական ինստիտուտում, զլխավորելով ֆիզիկական քիմիայի բաժինը: Այստեղ Ռոտինյանցը կատարել է երկու խումբ հետազոտութիւններ՝ հետերոգեն հալասարակշռութիւնների տեսութեան բնագավառից (բաշխման օրենքի քննարկումը թերմոդինամիկայի տեսակետից) և բաշխման օրենքի կիրառութիւնը եռակի հեղուկ սիստեմի լուծելիութիւն իզոթերմիկ դիագրամի ուսումնասիրութեան համար, որոնցում օրիգինալ կերպով դուրս են բերված բաշխման օրենքը և այն հավասարումները, որոնք իրար են կապում մի ֆազում լուծված նյութի կոնցենտրացիաները, կոնիդենների երկարութիւնները և այն անկումները, որոնք գոյացնում են կոնիդենները կոնցենտրացիոն եռանկյան կողմերով: Հետազոտութիւնների մյուս խումբը նվիրված է կրկնակի կոպիտ-գիսպերս (փոշի) սիստեմների կազմ-հատկութիւն գիտաբանների ուսումնասիրութեանը, որը, դժբախտաբար, մնացել է չավարտված: Ռոտինյանցի գրչին է պատկանում շուրջ երեք տասնյակ տպագրված աշխատութիւն:

Իր գիտական, մանկավարժական և հասարակական գործունեութեան վեց տասնամյակների ընթացքում Լևոն Ալեքսանդրի Ռոտինյանցը խոշոր և շնորհակալ գործ է կատարել Սովետական կառավարութիւնը բարձր է գնահատել նրա գործունեութիւնը: պարգևատրելով նրան Հայաստանի Գնարոնական գործադիր կոմիտեի պատվոգրով, շնորհելով նրան Հայկական ՍՍՌ Գիտութեան և տեխնիկայի վաստակավոր գործչի պատվավոր կոչում: Նրա հիշատակը կապրի բոլոր նրան ճանաչողների սրտերում: