

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԸՆԳԿՈՒՄ և Ֆիզիկական Բիւհիս

| | |
|--|-----|
| 4. Տ. Հովհաննիսյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — Պրոպիլային և բուտիլային ալկոհոլների չև ատոմական ջրածնի ռեակցիաների արագութեան հաստատունների որո- շումը | 237 |
| Ա. Հ. Ալլուջան, Մ. Հ. Մանտիկյան, Մ. Մ. Հախվերդյան — Հիդրման ադսորբցիոն խառը կատալիզատորների ուսումնասիրութեանը VI. Սիլիկատի վրա ադսորբ- ցված Pd—Ni խառը կատալիզատորների ուսումնասիրութեանը | 244 |

Անօրգանական և անալիտիկ Բիւհիս

| | |
|--|-----|
| Մ. Վ. Դարբինյան, Է. Ե. Ղափանցյան — Ոսկու անջատումը անոնիտներով | 248 |
|--|-----|

Օրգանական Բիւհիս

| | |
|---|-----|
| Յ. Թ. Բաբայան, Կ. Յ. Թահմազյան, Է. Ա. Անանյան — Հետազոտութեաններ ամին- ների և ամոնիումային միացութեանների բնագավառում. XXVII. 1,5-երկ- (ետալիլամոնիում)-պենտին-2-ների հիմնային ճեղքումը | 252 |
| Ա. Թ. Բաբայան, Կ. Յ. Թահմազյան, Է. Ա. Անանյան — Հետազոտութեաններ ամին- ների և ամոնիումային միացութեանների բնագավառում. XXVIII. 1,3-երկ- (ետալիլամոնիում) պենտեն-2-ների հիմնային ճեղքումը | 262 |
| Ա. Հ. Վարդանյան, Յ. Հ. Դանցյան — Վինիլացետիլենի քիմիան. LVIII. 2-Պրոբեր- ների միացումը ալիլվինիլացետիլենին և վինիլպրենիլացետիլենին և ստաց- ված քլորիդների մի քանի փոխարկումները | 269 |
| Ա. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոսունյան, Լ. Մ. Կոստանյան — Վինիլացետիլենի քիմիան. LIX. Բլոբմեթիլմեթերի միացումը Δ'-ցիկլոհեքսենիլացետիլենին և ստացված քլորիդների մի քանի փոխարկումները | 274 |
| Մ. Գ. Զալիյան, Մ. Տ. Դանցյան — Մի քանի ալկոքսիմեթիլ-γ-քլորպրոտիլբացա- թաթթուների ստացումը | 278 |
| Գ. Տ. Թաղևոսյան, Ա. Գ. Թերյան Մ. Հ. Մելիքյան — Վինիլային տիպի քլորիդների ծծմբաթթվազան հիդրոլիզի ռեակցիայի մեխանիզմի մասին | 282 |
| Ա. Հ. Դուրբաբայան, Ա. Հ. Աղունյան — Բենզոլ պերօքսիդի և անալի տետրաքլոր- իդի ազդեցութեան տակ ստիբիլի ու 1) Յ-դիքլորբուտեն-2-ի միջև տեղի ունե- ցող ռեակցիայի ուսումնասիրութեանը | 290 |
| Ա. Լ. Մնոցյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Լ. Զ. Ղազարյան, Ս. Խ. Գևորգյան, Ն. Ե. Հա- կոբյան, Լ. Խ. Խեչումյան — Հետազոտութեաններ բենզոլպերօքսանի ածանցյալ- ների բնագավառում. I. 1,4-Բենզոլպերօքսան-2-կարբոնաթթվի մի քանի ամի- նաէթերներ | 297 |
| Վ. Վ. Դովաբայան, Է. Ն. Համբարձումյան — Հեքսիցիդների սինթեզ. XV. Դեալիլա- մինաալիլիլ-N-արիլ կարբամատների սինթեզն ու հերթիցիդային չափազ- այնությունները | 304 |
| Հ. Տ. Սալյան, Է. Ն. Հովհաննիսյան, Է. Լ. Ասոյան — Դիսուլֆոքլորիդների փոխար- կումները. II. Մի քանի դիսուլֆոթթուների 4-մեթիլ-7-կումարիլային և 8-իսոնիլային էսթերների սինթեզ | 309 |

Քիմիական սեխնուզիա

Ա. Հ. Ալշուզան, Ա. Ա. Կոլլարյան, Կ. Գ. Սերոպյան, Մ. Ս. Աշիկյան — Սվաբանցի երկաթ-օլիգինիտային հանքաքարի մագնիսական զոմամբ հարստացման պոլիմերի բիմիական վերամշակում. III. Գոչերի ազաթթվային լուծույթների վերամշակումը ածուխում-մագնեդիում-կարբոնատային եղանակով 313

Կարճ հաղորդումներ

Վ. Վ. Կոլլարյան, Գ. Ա. Կոստանյան — Արիթմիքաշախաթթուների պոլիզինիլային էսթերներ 323

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Կ. Կ. Օգանյան, Ա. Բ. Ուլբանյան — Определение констант скорости реакций атомарного водорода с пропиловыми и бутиловыми спиртами 237

Ա. Ա. Ալշուջան, Մ. Ա. Մանտիկյան, Մ. Մ. Ախերոյան — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. VI. Исследование смешанных Pd—Ni катализаторов на силикагеле 244

Неорганическая и аналитическая химия

Մ. Վ. Դարբինյան, Յ. Ե. Կապույան — Извлечение золота аннонитами 248

Органическая химия

Ա. Կ. Բաբայան, Կ. Շ. Կարամյան, Յ. Ս. Անանյան — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXVII. Щелочное расщепление 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентенов-2 252

Ա. Կ. Բաբայան, Կ. Շ. Կարամյան, Յ. Ս. Անանյան — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXVIII. Щелочное расщепление 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентенов-2 262

Շ. Ա. Վարդանյան, Փ. Վ. Դանյան — Химия винилацетилена. LVIII. Присоединение α -хлорэфиров к аллилвинилацетилену и винилпренилацетилену и некоторые превращения полученных хлоридов 269

Շ. Ա. Վարդանյան, Ա. Օ. Կոստանյան, Լ. Մ. Կոստոյան — Химия винилацетилена. LIX. Присоединение хлорметилового эфира к Δ^1 -циклогексенилацетилену и некоторые превращения полученных хлоридов 274

Մ. Գ. Զախարյան, Մ. Կ. Դանյան — Получение некоторых алкоксиметил- γ -хлоркритилуксусных кислот 278

Գ. Կ. Կոստանյան, Ա. Գ. Կոստանյան, Մ. Օ. Մելիկյան — К вопросу о механизме реакции серноокислотного гидролиза хлоридов винильного типа 282

Ա. Ա. Դարբինյան, Ա. Օ. Կոստանյան — Исследование реакции стирола с 1,3-дихлорбутеном-2 под действием перекиси бензоила и четыреххлористого олова 290

Ա. Լ. Մանուկյան, Վ. Գ. Աբրահամյան, Լ. Յ. Կարամյան, Շ. Խ. Կոստանյան, Ն. Ե. Այվազյան, Լ. Խ. Կոստանյան — Исследования в области синтеза производных бензодioxана. I. Некоторые аминозэфиры 1,4-бензодioxан-2-карбоновой кислоты 297

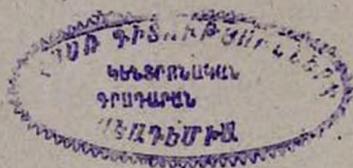
Վ. Վ. Կոստանյան, Յ. Ն. Արարատյան — Синтез гербицидов. XV. Синтез и гербицидные свойства дивалкиламиноалкил-N-арилкарбаматов 304

Գ. Կ. Կոստանյան, Յ. Ե. Օգանյան, Յ. Լ. Ասոյան — Превращения дисульфохлоридов. II. Синтез 4-метил-7-кумариловых и 8-хинолиловых эфиров некоторых дисульфокислот 309

- А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзадян, К. Г. Месропян, М. А. Ашикян — Химическая переработка хвостов сваранцской железо-оливинитовой руды, полученных обогащением магнитной сепарацией. III. Переработка солянокислых растворов хвостов аммоний-магний-карбонатным способом 313

Краткие сообщения

- В. В. Довлатян, Д. А. Костанян — Поливиниловые эфиры арилоксиуксусных кислот 325



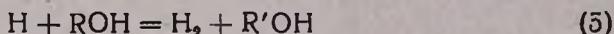
ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127.1+546.11+547.263+547.264

К. Т. Оганесян и А. Б. Налбандян

Определение констант скорости реакций атомарного водорода с пропиловыми и бутиловыми спиртами

В настоящей работе приводятся результаты измерений констант скорости реакций атома водорода со следующими спиртами: *n*-C₃H₇OH, *изо*-C₃H₇OH, *n*-C₄H₉OH и *трет*-C₄H₉OH, полученные методом пределов воспламенения [1, 2]. Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют данные по реакциям атомарного водорода со спиртами; имеется лишь несколько работ, в которых изучалось взаимодействие атома водорода с метиловым спиртом. Метод пределов воспламенения основан на том, что добавки водосодержащих веществ, реагируя с активными центрами, ведущими цепь окисления водорода, приводят к образованию малоактивных радикалов, неспособных в заметной мере продолжать цепь. Общепринятый механизм горения водорода [3] при низких давлениях в присутствии небольших количеств спиртов можно записать в следующем виде:



где R = *n*-C₃H₇, *изо*-C₃H₇, *n*-C₄H₉ и *трет*-C₄H₉, R'OH — соответствующие малоактивные радикалы.

Ранее методом ЭПР нами было показано [4], что отрыв атома водорода происходит главным образом от группы CH₃ метилового спирта. Поэтому такой же механизм отщепления принимается для изученных в настоящем сообщении спиртов (см. реакцию 5).

Из условия самовоспламенения [5] для смесей 2H₂ + O₂ + xROH с учетом зависимости коэффициента диффузии активной частицы от давления и температуры можно получить для первого предела воспламенения следующее выражение:

$$P \cdot P_{\text{O}_2} = \frac{(k_4^0)_{\text{ROH}} \cdot T^{2.5}}{2k_2 \cdot 10^{18}} \left[1 + \frac{k_5 \cdot 10^{18}}{(k_1^0)_{\text{ROH}} \cdot T^{2.5}} \cdot P \cdot P_{\text{ROH}} \right] \quad (1)$$

DA-5938

где k_i — константы скорости соответствующих реакций, P — общее давление на пределе, P_{O_2} и P_{ROH} — парциальное давление кислорода и спирта соответственно. $(k_4^0)_{ROH} = \frac{23,2 \cdot 760}{d^2 \cdot (273)^{1,5}} \cdot D_{760}^{273}$ — величина, постоянная для данного сосуда и состава смеси [2]. D_{760}^{273} — коэффициент диффузии атомарного водорода при нормальных условиях в данной смеси.

Значение $(k_4^0)_{H_2} \approx (k_4^0)_{ROH}$ равно $0,09 \text{ мм/сек} \cdot \text{град}^{1/2}$.

Согласно уравнению (I), первый предел воспламенения с ростом содержания спирта должен повышаться. Из линейной зависимости $P \cdot P_{O_2} - P \cdot P_{ROH}$ легко определить тангенс угла наклона прямой $\text{tg } \alpha$ и отрезок „а“, отсекаемый ею на оси ординат:

$$\text{tg } \alpha = k_5/2k_2 \quad (II) \quad a = \frac{(k_4^0)_{ROH} \cdot T^{2,5}}{2k_2 \cdot 10^{19}} \quad (III)$$

Для выражение (II) на (III), получаем:

$$\lg \frac{\text{tg } \alpha \cdot T^{2,5}}{a} = \lg \frac{k_5^0 \cdot 10^{19}}{(k_4^0)_{ROH}} - \frac{E_5}{2,303RT} \quad (IV)$$

Уравнение (IV) дает возможность рассчитать энергию активации реакции (5) и предэкспоненциальный множитель k_5^0 . Измерения первых пределов воспламенения в интервале температур $590\text{--}690^\circ\text{C}$ проводились в цилиндрическом сосуде из кварца ($d = 80 \text{ мм}$, $l = 195 \text{ мм}$), покрытом окисью магния для увеличения эффективности гетерогенной

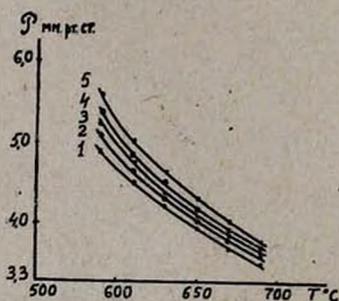


Рис. 1. Зависимость первых пределов воспламенения смесей $2H_2 + O_2 + x \text{ н-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ от температуры. Значения x в %: 1—0,0; 2—0,1; 3—0,2; 4—0,3; 5—0,4.

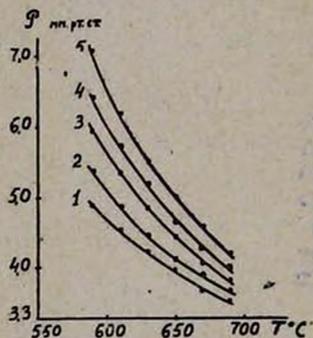


Рис. 2. Зависимость первых пределов воспламенения смесей $2H_2 + O_2 + x \text{ изо-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ от температуры. Значения x в %: 1—0,0; 2—0,1; 3—0,2; 4—0,3; 5—0,4.

рекомбинации атомов Н на стенке. Такое покрытие обеспечивает диффузионный характер гибели реакционных цепей [1, 2]. Схема установки и методика измерений описаны ранее [1, 2]. На рисунках 1—4 представлены первые пределы воспламенения смесей $2H_2 + O_2$, содержащих различные количества добавленных спиртов ROH. Во

всех случаях для сравнения приводится кривая первого предела воспламенения чистой смеси $2H_2 + O_2$.

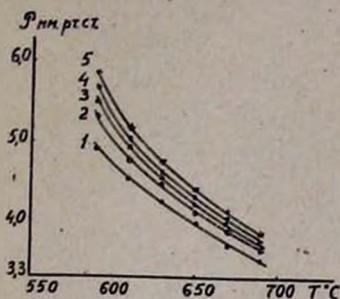


Рис. 3. Зависимость первых пределов воспламенения смесей $2H_2 + O_2 + x n-C_4H_9OH$ от температуры. Значения x в %: 1—0,0; 2—0,05; 3—0,075; 4—0,10; 5—0,125.

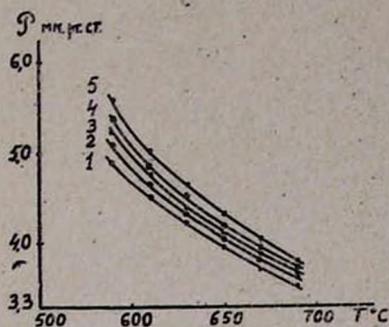


Рис. 4. Зависимость первых пределов воспламенения смесей $2H_2 + O_2 + x \text{ трет-}C_4H_9OH$ от температуры. Значения x в %: 1—0,0; 2—0,05; 3—0,075; 4—0,10; 5—0,15.

Из приведенных данных следует, что в соответствии с выражением (I) увеличение содержания спирта приводит к повышению предела. В координатах $P \cdot P_{O_2} - P \cdot P_{RON}$ получены 4 серии прямых при различных температурах (см. рис. 5—8). Используя отрезки, отсекаемые этими

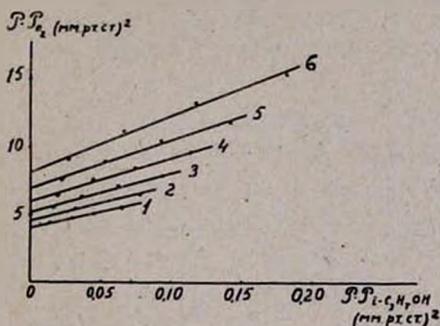


Рис. 5. Зависимость $P \cdot P_{O_2}$ от $P \cdot P_{n-C_4H_9OH}$ для смесей $2H_2 + O_2 + x n-C_4H_9OH$ при температурах: 1—690, 2—670, 3—650, 4—630, 5—610, 6—590°.

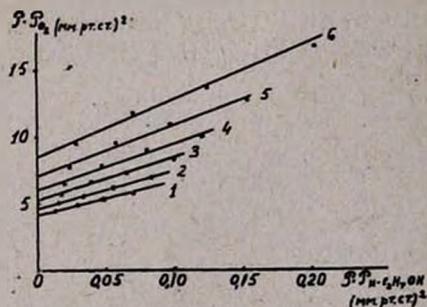


Рис. 6. Зависимость $P \cdot P_{O_2}$ от $P \cdot P_{\text{изо-}C_3H_7OH}$ для смесей $2H_2 + O_2 + x \text{ изо-}C_3H_7OH$ при температурах: 1—690, 2—670, 3—650, 4—630, 5—610, 6—590°.

прямыми на оси ординат, и величины $\text{tg } \alpha$, можно определить зависимость $\lg \frac{\text{tg } \alpha \cdot T^{2.5}}{a}$ от $\frac{1}{T}$, которая, согласно (IV), носит линейный характер (рис. 9, 10). Из наклона полученных прямых и отрезков „а“

найлены следующие значения энергий активации и предэкспоненциальные множители соответствующих реакций.

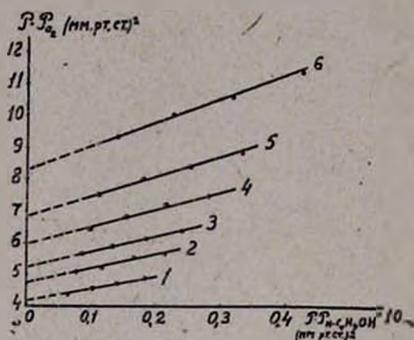


Рис. 7. Зависимость $P \cdot P_{O_2}$ от $P \cdot P_{n-C_4H_9OH}$ для смесей $2H_2 + O_2 + x n-C_4H_9OH$ при температурах: 1—690, 2—670, 3—650, 4—630, 5—610, 6—590°.

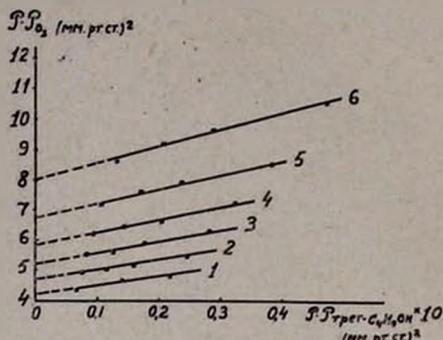


Рис. 8. Зависимость $P \cdot P_{O_2}$ от $P \cdot P_{трет-C_4H_9OH}$ для смесей $2H_2 + O_2 + x трет-C_4H_9OH$ при температурах: 1—690, 2—670, 3—650, 4—630, 5—610, 6—590°.

Таблица 1

| Реакция | $K \cdot 10^{10}$ в $см^3/мол \cdot сек$ | E в ккал/моль |
|---|---|--------------------|
| $H + n-C_4H_9OH = H_2 + n-C_4H_9OH$ | $0,46 \pm 0,10$ | 6500 ± 500 |
| $H + \text{изо-}C_4H_9OH = H_2 + \text{изо-}C_4H_9OH$ | $0,41 \pm 0,08$ | 6400 ± 500 |
| $H + n-C_4H_9OH = H_2 + n-C_4H_9OH$ | $0,33 \pm 0,09$ | 5100 ± 600 |
| $H + \text{трет-}C_4H_9OH = H_2 + \text{трет-}C_4H_9OH$ | $0,28 \pm 0,09$ | 5300 ± 500 |

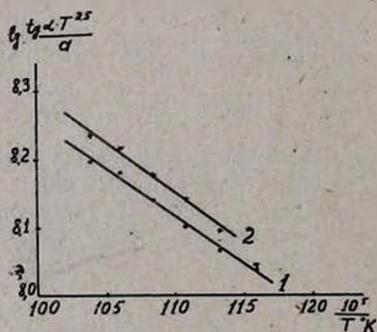


Рис. 9. Зависимость $\lg \operatorname{tg} \alpha \cdot T^{2,5}/a$ от $1/T \cdot K$ для смесей: 1— $2H_2 + O_2 + \text{изо-}C_4H_9OH$; 2— $2H_2 + O_2 + n-C_4H_9OH$.

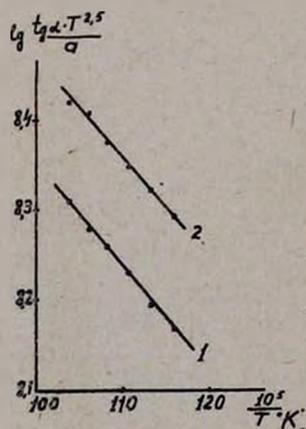


Рис. 10. Зависимость $\lg \operatorname{tg} \alpha \cdot T^{2,5}/a$ от $1/T \cdot K$ для смесей: 1— $2H_2 + O_2 + \text{трет-}C_4H_9OH$; 2— $2H_2 + O_2 + n-C_4H_9OH$.

Рассмотрим, как выполняется граничное условие уравнения (1). В соответствии с теорией метода пределов воспламенения отрезки „а“ должны быть равны:

$$a = p_{H_2}^{H_2} \cdot p_{O_2}^{H_2} \cdot \frac{(D_H)_{ROH}}{(D_H)_{H_2}} \quad (1)$$

где p^{H_2} — общее давление на пределе воспламенения смеси $2H_2 + O_2$, $p_{O_2}^{H_2}$ — парциальное давление кислорода на том же пределе. $(D_H)_{H_2}$ и $(D_H)_{ROH}$ — коэффициенты диффузии атома Н в смесях $2H_2 + O_2$ и $2H_2 + O_2 + xROH$. Так как максимальное содержание ROH не превышает 0,5% и это изменение состава водородо-кислородной смеси очень слабо сказывается на величине коэффициента диффузии активной частицы, принимаем $(D_H)_{ROH} \approx (D_H)_{H_2}$. В таблице 2 приведены значения „а“ и произведения $p_{H_2}^{H_2} \cdot p_{O_2}^{H_2}$ при различных температурах.

Таблица 2

| Т. в °С | $p_{H_2}^{H_2} \cdot p_{O_2}^{H_2}$ мм ² | а, мм ² | | | |
|------------|--|--|--|--|---|
| | | Н + н-С ₃ H ₇ OH | Н + изо-С ₃ H ₇ OH | Н + н-С ₄ H ₉ OH | Н + трет-С ₄ H ₉ OH |
| 590 | 8,0 | 8,5 | 8,1 | 8,3 | 8,0 |
| 610 | 6,8 | 7,1 | 7,0 | 6,8 | 6,7 |
| 630 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 5,8 |
| 650 | 5,3 | 5,3 | 5,2 | 5,2 | 5,2 |
| 670 | 4,6 | 4,6 | 4,5 | 4,7 | 4,7 |
| 690 | 4,2 | 4,1 | 4,1 | 4,2 | 4,2 |

Как видно из таблицы, данные хорошо согласуются. Из температурной зависимости „а“ можно определить энергию активации реакции разветвления k_2 и предэкспоненциальный множитель k_2^0 . Среднее значение найденной таким образом величины оказалось равным:

$$k_2 = (1,28 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} e^{\frac{-15800 \pm 700}{RT}} \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек.}$$

Оно находится в хорошем согласии с имеющимися в литературе величинами [1, 6]. Таким образом, выполнение граничного условия уравнения (1) в пределах погрешностей эксперимента и точности расчета коэффициента диффузии свидетельствует о правильности принятого механизма горения водорода на первом пределе воспламенения в присутствии небольших количеств спирта. Как и следовало ожидать, энергия активации реакции (5) для бутиловых спиртов, оказалась меньше, чем для пропиловых. Небольшая разница, найденная в энергиях активации изомерных спиртов (100—200 кал/моль) находится в пределах точности примененного метода. Закономерности в реак-

ционной способности простых спиртов гомологического ряда по отношению к атому водорода будут рассмотрены в следующей публикации.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 2 IX 1964

Կ. Ց. Հովհաննիսյան և Ա. Բ. Նալբանդյան

ՊՐՈՊԻԼԱՅԻՆ ԵՎ ԲՈՒՏԻԼԱՅԻՆ ԱԼԿՈՂՈԼՆԵՐԻ ՇԵՏ ԱՏՈՄԱԿԱՆ ՋՐԱԾՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Բռնկման առաջին սահմանների չափման միջոցով ուսումնասիրված են առումական ջրածնի ռեակցիաները պրոպիլալին և բուտիլալին ալկոհոլների հետ՝ փոքր քանակներով նշված ալկոհոլները պարունակող ջրածնի և թթվածնի ստեխիոմետրիկ խառնուրդում: Չափումները կատարվել են 570—690° ջերմաստիճանային տիրույթում, կվարցե անոթում, որը ներսից պատված է եղել մաքնեզիումի օքսիդով՝ շղթաների հետերոգեն խզումը դիֆուզիոն մարդում ապահովելու համար:

Ալկոհոլի մոլեկուլներն այրման պրոցեսի համար հանդիսանում են ինհիբիտորներ, որը պայմանավորված է $H + ROH = H_2 + R'OH$ ռեակցիայով: Համապատասխան ռեակցիաների արագությունների չափված հաստատունները հավասար են՝

$$K_{H+1-C_3H_7OH} = (0,46 \pm 0,10) \cdot 10^{-10} e^{(-6500 \pm 500/RT)} \text{ սմ}^3/\text{մոլ} \cdot \text{վարկ.}$$

$$K_{H+1-C_4H_9OH} = (0,41 \pm 0,08) \cdot 10^{-10} e^{(-6400 \pm 500/RT)}$$

$$K_{H+1-C_2H_5OH} = (0,33 \pm 0,09) \cdot 10^{-10} e^{(-5100 \pm 600/RT)}$$

$$K_{H+1,1-C_2H_5OH} = (0,28 \pm 0,09) \cdot 10^{-10} e^{(-5300 \pm 500/RT)}$$

Բուտիլալին ալկոհոլների դեպքում ակտիվացման էներգիաները, ինչպես և ենթադրվում էր, ավելի փոքր են, քան պրոպիլալին սպիրտների դեպքում: Իզոմերային սպիրտների ակտիվացման էներգիաների միջև եղած ոչ մեծ տարբերությունը գտնվում է կիրառված մեթոդի ճշգրտության սահմաններում: Ստացված մեծությունների ճշտությունն ստուգելու նպատակով որոշել ենք ճյուղավորման ռեակցիայի՝ $H + O_2 = OH + O$ արագության հաստատունը $K_2 = (1,28 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} e^{(-15800 \pm 700/RT)}$ սմ³/մոլ·վարկ., որը մոտ է գրականության մեջ եղած տվյալներին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ 2, 340 (1961).
2. В. В. Азатян, Канд. диссертация. Москва, 1963.

3. *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1958; *А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский*, Механизм окисления и горения водорода. АН СССР, Москва—Ленинград, 1948. *B. Lewis, G. von Elbe*, Combustion Flames and Explosion of Gases. N.-Y., 1951.
4. *В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, К. Т. Оганесян*, ДАН СССР 157, 930 (1964).
5. *Н. Н. Семенов*. Цепные реакции. ГХТИ, Москва, 1934.
6. *G. L. Schott, J. L. Kinsey*, J. Chem. Phys. 29, 1174 (1958).

УДК 541.128+542.941.7+546.74+5-6.98

А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян и М. М. Ахвердян

Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования

VI. Исследование смешанных Pd—Ni- катализаторов на силикагеле

Нами описаны результаты изучения каталитической активности Pd—Ag/SiO₂ [1], Pd—Au/SiO₂ [2], Pd—Pt/SiO₂ [3] и Pt—Ag/SiO₂ [4] адсорбционных катализаторов в отношении реакции гидрирования бензола. Кроме изучения активности указанных катализаторов, содержащих диамагнитные (серебро и золото) и парамагнитный (платина) металлы в паре с парамагнитным металлом (палладий) на поверхности силикагеля, определенный интерес представляло гидрирование бензола на катализаторах, содержащих парамагнитный металл (палладий) в паре с ферромагнитным, в обычных условиях, металлом (никель). Это тем более интересно, так как для данной реакции оба они каталитически активны.

Методика экспериментов

Каталитическая активность смешанных Pd/SiO₂, Ni/SiO₂ и Pd—Ni/SiO₂ адсорбционных катализаторов изучалась на примере гидрирования бензола, осуществленного струйным методом в цельнопаяной аппаратуре. Активность катализаторов выражалась в процентах гидрирования бензола в циклогексан. Аппаратура, исходные вещества, носитель и метод приготовления смешанных катализаторов совместной адсорбцией палладия и никеля на силикагеля аналогичны описанным ранее [1].

Условия гидрирования бензола при изучении активности катализаторов были одинаковы: температура 175°, объемное соотношение H₂:C₆H₆=4:1 и скорость струи водорода v_{H_2} =1,75 л/час. Общее давление водорода, паров бензола и циклогексана 680 мм.

Катализаторы. Исходными веществами для приготовления Pd—Ni/SiO₂-катализаторов служили аммиакат палладия [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ и муравьинокислый никель.

Титр раствора аммиаката палладия, приготовленного по описанному методу [1], равнялся T_{Pd} —0,00296 г/мл.

Раствор соли никеля получали растворением чистого муравьинокислого никеля в бидистилляте. Его титр определяли весовым методом, применяя в качестве осадителя спиртовый раствор диметилглиоксима. Из 20 мл раствора муравьинокислого никеля было осаждено 0,0583 г никеля в виде красного осадка диметилглиоксима никеля, что составляло 0,00291 г никеля в одном мл раствора.

Все испытанные адсорбционные катализаторы (№№ 75—79) содержали $6,15 \cdot 10^{-5}$ г-ат. палладия и переменные количества никеля. Катализатор № 75 содержал только палладий, а №№ 76—79, приготовлены совместным нанесением палладия и никеля на силикагель, соответственно от 20,0 до 66,7 ат. % никеля от суммы палладия и никеля. Был испытан также катализатор № 80, содержащий только $6,15 \cdot 10^{-5}$ г-ат. никеля. Подробные данные относительно состава и устойчивой активности всех изученных катализаторов приведены в таблице. Навески катализаторов во всех случаях брались из расчета на 3 г силикагеля. Степень заполнения поверхности SiO_2 находилась в пределах от 0,00158 до 0,005074. Последняя определялась из величины поверхности силикагеля ($380 \text{ м}^2/\text{г}$), размеров атомов палладия ($d = 2,75 \text{ \AA}$) и никеля ($d = 2,49 \text{ \AA}$), принимая одноатомное распределение вещества на поверхности.

Таблица

Состав и активность Pd—Ni/SiO₂ адсорбционных катализаторов

| № катализаторов | Состав (% к SiO ₂) | | | | Соотношение атомов Pd и Ni | Степень заполнения $\alpha \cdot 10^3$ | Устойчивая активность катализаторов в % гидрирования |
|-----------------|--------------------------------|-------|----------------------------|-------|----------------------------|--|--|
| | палладий | | никель | | | | |
| | вес. % от SiO ₂ | ат. % | вес. % от SiO ₂ | ат. % | | | |
| 75 | | 100,0 | — | — | — | 1,914 | 18,5 |
| 76 | | 80,0 | 0,03 | 20,0 | 4:1 | 2,309 | 10,0 |
| 77 | 0,22 | 57,0 | 0,09 | 43,0 | 4:3 | 3,099 | 6,5 |
| 78 | | 50,0 | 0,12 | 50,0 | 1:1 | 3,494 | 6,0 |
| 79 | | 33,3 | 0,24 | 66,7 | 1:2 | 5,074 | 3,0 |
| 80 | — | — | 0,12 | 100,0 | — | 1,580 | 1,0 |

Результаты и их обсуждение

Как показывают кривые 1—6 рисунка 1, катализаторы №№ 75—80 практически сразу приобретали устойчивую активность. Согласно данным рисунка 2, по мере увеличения процентного содержания никеля в этих катализаторах активность их непрерывно уменьшается. Таким образом, установлено, что под влиянием никеля происходит подавление активности палладиевого катализатора, хотя чистый никель в количествах, содержащихся в смешанных катализаторах, почти не проявляет активности (катализатор № 80).

Палладий и никель образуют непрерывный ряд твердых растворов [5]. Палладий, растворяясь в никеле до 20%, не изменяет момента насыщения никеля. Это объясняют тем, что палладий в данном случае обладает, как никель, магнитным моментом, равным 0,6 борновским магнетонам. Увеличение концентрации палладия влечет за собой уменьшение магнитного момента, что можно объяснить уменьшением однозарядных ионов никеля Ni^+ в сплаве [6]. Так или иначе,

видимо, при образовании Ni—Pd-сплавов происходит частичное спаривание d-электронов этих металлов, сопровождающееся уменьшением магнитного момента сплава.

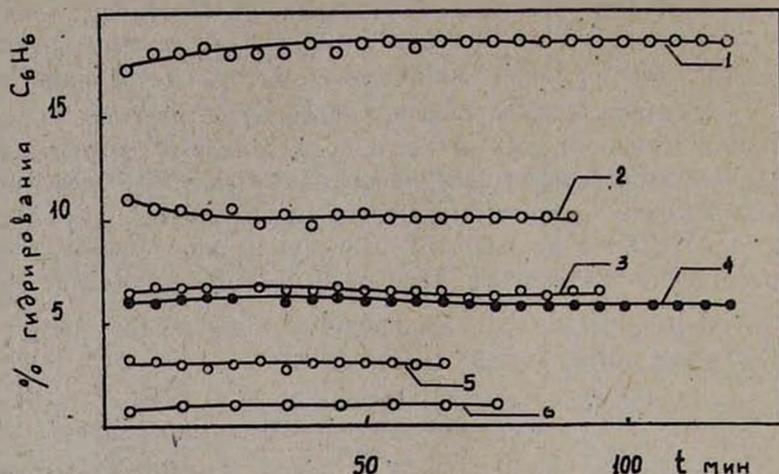


Рис. 1. Зависимость каталитической активности Pd—Ni/SiO₂ адсорбционных катализаторов от времени. 1—6 катализаторы №№ 75—80 соответственно.

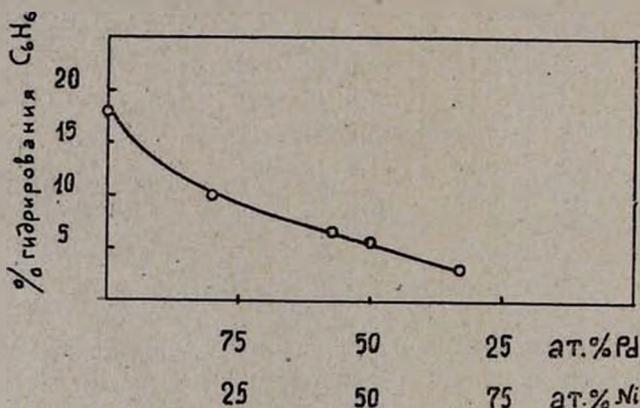


Рис. 2. Зависимость каталитической активности Pd—Ni/SiO₂ адсорбционных катализаторов №№ 75—79 от состава.

Так как размеры частичек никеля, нанесенного на носитель в виде разряженных слоев, не могут быть настолько большими, чтобы содержать устойчивые домены, в таком состоянии никель не должен обладать ферромагнетизмом и обладает так называемым сверхпарамагнетизмом [7]. Возможно, что в случае нанесения палладия и никеля на SiO₂ имеет место электронное взаимодействие между ними и неспаренные d-электроны палладия переходят на d-уровни никеля. В этом случае, по мере увеличения содержания никеля в Pd—Ni/SiO₂-катализаторах, активность последних должна уменьшаться, как нами и было установлено. При этом принимается, что катализ связан с не-

спаренными d-электронами. Это малоизученная область катализа, исследование которой даст возможность выяснить, почему в обычных условиях ферромагнитное вещество может подавить каталитическую активность парамагнитного вещества.

В ы в о д ы

Исследованы каталитические свойства сложных адсорбционных катализаторов, состоящих из парамагнитного палладия и ферромагнитного в обычных условиях никеля, нанесенных на SiO_2 .

Несмотря на то, что палладий и никель активны в отношении гидрирования бензола, активность Pd—Ni/ SiO_2 -катализаторов по мере увеличения содержания никеля снижается.

Предполагается, что это явление связано со спариванием d-электронов никеля и палладия.

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса
Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 6 VI 1964

Ս. Հ. ՅԼԻՆՉՅԱՆ, Մ. Հ. ՄՊԵՏԻԿՅԱՆ և Մ. Մ. ՀԱԽՎԻՐՅԱՆ

ՀԻԴՐՄԱՆ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԽԱՌԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՌԵՍՈՒՆԱՍԻՐՈՒՅՑՈՒՆԸ

VI. Սիլիկազեի վրա ադսորբցված Pd—Ni խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ո լ ո մ

Ուսումնասիրված են սիլիկազեի վրա ադսորբցված պարամագնիսական պալադիում և սովորական պայմաններում ֆերոմագնիսական նիկել պարունակող խառը ադսորբցիոն կատալիզատորների հատկությունները:

Ցույց է տրված, որ բենզոլի հիդրման պրոցեսում նիկելի քանակության աճմանը զուգընթաց Pd—Ni/ SiO_2 կատալիզատորների ակտիվությունը նվազում է, մինչդեռ հայտնի է, որ ինչպես պալադիումը, այնպես էլ նիկելը, լավ կատալիզատորներ են տվյալ պրոցեսի համար: Ենթադրվում է, որ Pd—Ni/ SiO_2 կատալիզատորների ակտիվության փոփոխության նման ընթացքը նիկելի և պալադիումի d-էլեկտրոնների զուգակցման հետևանք է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ 33, 780, 1691 (1959).
2. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 153 (1959).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 307 (1960).
4. А. А. Алчуджан, А. М. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 233 (1959).
5. F. Heinrich, Z. anorg. Chem. 83, 322 (1913); А. Т. Григорьев, Изв. института платины АН СССР 9, 13 (1932); С. Sadron, Ann. Phys. 17, 416 (1932); L. Neel, Ann. Phys. 18, 94 (1932); С. Язлев, ЖНХ 5, 2446 (1960).
6. С. Sadron, Ann. Phys. 17, 371 (1932); E. C. Stoner, Magnetism and Matter. Methuen and Co., London, 1934.
7. L. Neel, C. r. 228, 664 (1949); С. P. Bean, J. Appl. Phys. 26, 1381 (1955); П. Селвуд, Магнетохимия. ИЛ, Москва, 1958, 403.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544.6+546.59

М. В. Дарбинян и Э. Е. Капанцян

Извлечение золота анионитами

Значительные количества золота в виде солей золотохлористоводородной кислоты $H[AuCl_4]$ содержатся во многих водах и в ряде отходов золотодобывающей и золотообрабатывающей промышленности.

Ввиду малой концентрации золота в этих растворах (до 10—20 мг/л) извлечение его обычными методами не представляется возможным. Поэтому большое внимание уделяется поглощению золота из разбавленных растворов с помощью ионитов.

Первые работы проводились на природных сорбентах и катионитах, что однако, не дало удовлетворительных результатов [1]. Впервые в 1945 г. [2] для этих целей был применен анионит. Извлечение золота из солянокислых растворов с помощью анионитов НО, ТМ подробно изучали Даваиков и Лауфер [3]. До настоящего времени извлечение золота из производственных отходов не имеет широкого применения. Это отчасти обусловлено тем, что сорбционные свойства подавляющего большинства искусственных смол в отношении золота не изучены.

Одной из важнейших характеристик ионитов является их обменная емкость. Цель настоящей работы — сравнительное изучение обменной емкости поглощения золота некоторыми анионитами отечественной марки (НО, АВ-27, АВ-17, АВ-16, АН-2Ф) для нахождения оптимальных условий извлечения и концентрирования золота.

Изучение динамической обменной емкости анионитов велось при рН раствора ≈ 3 , так как ранее установлено, что почти на всех указанных анионитах сорбция золота при рН $\approx 2,0$ — $3,0$ высокая (90—95%) [3—5].

Для изучения поглотительной способности анионитов НО, АВ-16, АВ-17, АВ-27 и АН-2Ф по отношению к комплексным анионам золотохлористоводородной кислоты брались растворы, содержащие 20 мг/л золота. Контроль полноты поглощения золота анионитами из растворов осуществляли с помощью цветной реакции с 0,05%-ным раствором бензидина в 10%-ной уксусной кислоте. Полученные данные приведены в таблице 1.

Расчет обменной емкости производился по известному методу [6]. Из данных таблицы видно, что наибольшую поглотительную способность по золоту имеет анионит АН-2Ф.

Полученные данные были сопоставлены с данными статической обменной способности этих анионитов по 0,1 н. HCl.

Полученные результаты очень близки к литературным данным по статической обменной емкости, вычисленным по отношению к 0,1 н. HCl. Чем выше обменная емкость анионитов по 0,1 н. HCl, тем

Таблица 1

Извлечение золота из золотохлористоводородной кислоты анионитами в динамических условиях (количество воздушно-сухой смолы 2 г, концентрация золота 20 мг/л, рН раствора ≈ 3 , скорость фильтрования раствора 8 мл/мин)

| Аниониты | Концентрация | | Объем израсходованного раствора золота до проскока в л | Обменная емкость | | Обменная емкость анионитов по 0.1 н. HCl в мг-экв г |
|----------|--------------|------------|---|------------------|------------|---|
| | в мг/л | в мг-экв/г | | в % | в мг-экв г | |
| НО | 20,0 | 0,3 | 19,0 | 19,0 | 2,85 | 4,1 |
| АВ-27 | 20,0 | 0,3 | 27,2 | 27,2 | 4,08 | 4,0 |
| АВ-17 | 20,0 | 0,3 | 37,6 | 37,6 | 5,64 | 4,3 |
| АВ-26 | 20,0 | 0,3 | 45,0 | 45,0 | 6,75 | 9,8 |
| АН-2Ф | 20,0 | 0,3 | 73,2 | 73,2 | 10,97 | 10,6 |

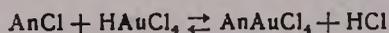
выше и обменная емкость по золоту. После поглощения аниониты сжигались, и колориметрически [5] определялось золото, выход которого составлял 99—100%. Несколько завышенные значения обменной емкости анионитов, вероятно, можно объяснить частичным восстановлением золота на анионите.

Дальнейшие исследования были проведены на анионите АН-2Ф в Cl^- -форме, так как обменная емкость его по сравнению с другими анионитами самая высокая. Была изучена также обменная емкость указанного анионита с более концентрированными растворами (100 мг/л Au); оказалось, что 1 г АН-2Ф в Cl^- -форме поглощает до проскока 580 мг золота, в то время как из разбавленных растворов такое же количество анионита поглощает 732 мг золота. Таким образом, более эффективно поглощение происходит из разбавленных растворов, что совпадает с литературными данными.

В следующей серии опытов изучалась обменная емкость анионита АН-2Ф в Cl^- - и OH^- -форме. 1 г воздушно-сухого анионита в Cl^- -форме поглощает 730 мг золота, а в OH^- -форме — 992 мг. Такая разница обменной емкости в зависимости от формы анионита, вероятно, объясняется тем, что при фильтровании слабых растворов через анионит в гидроксильной форме реакция обмена протекает наиболее полно вследствие образования малодиссоциированных молекул воды согласно реакции:



а в Cl^- -форме обменная емкость уменьшается вследствие накопления водородных ионов согласно реакции:



Поглощенное золото (1,984 г) вытесняли смесью эфира и 6 н. HCl (1:1), фильтраты собирали в 500 мл колбах, затем отгоняли эфир, и золото определяли колориметрическим методом после растворения

остатка в малом объеме царской водки. Выход золота: I порции фильтрата — 95 мг, II порции — 5,0 мг, III порции — 0,0 мг.

Как показывают опыты, при элюировании смесью эфира и 6 н. HCl (1:1) из анионита извлекается очень мало золота (выход $\approx 5\%$). Остальное количество полностью извлекается только после сжигания анионита (выход 95%). Это, вероятно, можно объяснить тем, что большая часть золота накапливается на анионите в виде металла (вследствие восстановления), который не извлекается элюированием.

Таким образом, исходя из вышеизложенного, для концентрирования золота предлагается применять анионит АН-2Ф в OH^- -форме при pH раствора $\approx 2-3$. Извлечение золота из анионита следует производить не элюированием, а сжиганием анионита.

В ы в о д ы

Изучена динамическая обменная емкость анионитов АН-2Ф, НО АВ-16, АВ-27, АВ-17 в Cl^- -форме при pH ≈ 3 .

Для извлечения и концентрирования золота рекомендуется анионит АН-2Ф, который обладает наибольшей поглощательной способностью.

Изучение зависимости динамической обменной емкости от формы анионита и от концентрации раствора золота показало, что анионит следует применять в OH^- -форме, а поглощение эффективнее вести из разбавленных растворов.

Изучение вопроса вытеснения золота из анионита показало, что анионит следует сжигать, так как элюированием смесью эфира и 6 н. HCl (1:1) поглощенное золото полностью вытеснить из анионита невозможно.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 24 IX 1964

Մ. Վ. Դարբինյան և Է. Ե. Ղափանցյան

ՈՍԿՈՒ ԱՆՁԱՏՈՒՄԸ ԱՆԻՈՆԻՏՆԵՐՈՎ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Գրականությունից հայտնի են կատիոնիտների և անիոնիտների վրա ոսկու անջատման մասին մի շարք մանրամասն ուսումնասիրություններ: Սակայն արտադրական ջրերից անիոնիտներով ոսկու անջատումը լայն կիրառություն չի գտել պրակտիկայում: Այդ մասամբ պայմանավորված է նրանով, որ շատ անիոնիտների կլանողական ընդունակությունը դեռ մանրամասն ուսումնասիրված չէ:

Մենք ուսումնասիրեցինք մի շարք հայրենական անիոնիտների կլանողական ընդունակությունը ոսկու աղի լուծույթի հանդեպ: Ուսումնասիրել ենք

հայրենական անիոնիտներ HO, AB-27, AB-16, AB-17 և AH-2Ф փոխանակային տարողութիւնն ըստ ոսկու Պարզված է, որ ամենարարձր փոխանակային տարողութիւնն ունի AH-2Ф անիոնիտը: Այն առաջարկում ենք ոսկու անջատման և կոնցենտրացման համար: Ուսումնասիրել ենք փոխանակային տարողութիւն կախումը անիոնիտի ձևից և ոսկու լուծույթի կոնցենտրացիայից: Պարզված է, որ կլանումը հարմար է կատարել նոսր լուծույթներից՝ վերցնելով անիոնիտ OH^- -ձևի: Ուսումնասիրված է անիոնիտից ոսկու դուրս մղման հարցը: Պարզված է, որ անիոնիտը պետք է այրել, քանի որ ողջ ոսկին լվացմամբ դուրս մղել հնարավոր չէ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Сасман, Ф. Наход, Ионный обмен. ИЛ, Москва, 1951, 245; R. Gans, Chem. Ind. 32, 197 (1909); Патент США 2162936 [С. А. 33, 7717 (1939)].
2. E. Bauer, Helv. Chim. Acta 25, 1202 (1942); S. Susman, F. Nachod, W. Wood, End. Chem. 37, 618 (1945).
3. А. Б. Даванков, В. М. Лауфер, Научные доклады высшей школы. Химия и хим. технология 1, 202 (1959); Исследования в области промышленного применения сорбентов. АН СССР, Москва, 1961, 197; Материалы совещания по применению ионного обмена в цветной металлургии. ЦНИИцветмет, Москва, 1957, 73.
4. М. В. Дарбинян, Э. Е. Капанцян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 18 (1965).
5. Н. А. Езерская, Н. В. Маркова, ЖНХ 30, 1071 (1957).
6. Е. С. Перемислова, Канд. диссертация. ВНИИ „Водгео“, Москва, 1952.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

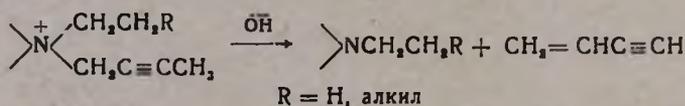
УДК 541.124+547.415.1

А. Т. Бабаян, К. Ц. Такмазян и Э. С. Ананян

Исследования в области аминов
 и аммониевых соединений

XXVII. Щелочное расщепление 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентинов-2

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с другими предельными группами также и этильную, под действием водной щелочи подвергаются 1,2-отщеплению преимущественно за счет этильной группы. При наличии в аммониевом комплексе β,γ-непредельной группы, имеющей водород в δ-положении к азоту, реакция протекает за счет непредельной группы и приводит к 1,4-отщеплению с образованием соединения с сопряженными кратными связями [1]:



Предпочтительное 1,4-отщепление в этих солях согласуется с представлением о том, что в реакциях отщепления непредельного соединения из четвертичного аммониевого комплекса решающим фактором является склонность к протонизации соответствующего водородного атома. В названных солях в алкильной группе протонизации β-Н способствует лишь отрицательный индукционный эффект положительного заряда аммониевого азота, в то время как в β,γ-непредельной группе протонизация δ-Н облегчается как действием этого же эффекта, передаваемого через кратную связь, так и отрицательным индукционным эффектом самой кратной связи.

Интересно было выяснить, какой из этих путей—1,2 или 1,4-окажется предпочтительным при прочих равных условиях. С этой целью в качестве объекта исследования мы выбрали соли 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентина-2, в которых аммонийные азоты обоих положений отличаются своими алкильными группами.

Строение общей группы в этих солях обеспечивает возможность отщепления по обоим путям за счет протонизации одного и того же водородного атома:

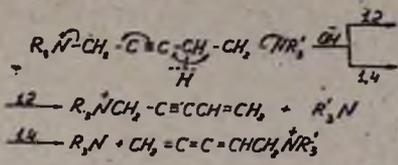


Рис. 1.

Различие отщепляющихся третичных аминов дает возможность судить о том, по какому пути происходит расщепление. С целью учета возможного влияния природы отщепляющихся третичных аминов нами была синтезирована и подвергнута расщеплению соль (I), в которой этильные и метильные группы имеют расположение, обратное расположению этих групп в остальных солях.

Строение выбранных нами солей обеспечивало еще одно необходимое условие. Можно было уверенно сказать, что щелочное расщепление будет протекать ступенчато и что отщепление первой молекулы третичного амина произойдет при значительно более мягких условиях, чем отщепление второй. И действительно, реакция этих солей с водной щелочью хорошо и гладко протекает при комнатной температуре и практически останавливается после отщепления первой молекулы третичного амина. Результаты расщепления приведены в таблице. Как видно из полученных данных, основным направлением первой стадии расщепления является 1,2-отщепление.

Результаты расщепления солей (I) и (II) ясно свидетельствуют об определенном влиянии природы и положения аммониевых групп на направление реакции. Наличие диэтилметиламмониевой группы в положении I способствует в некоторой степени 1,4-отщеплению. Замена в аммониевых группах одной метильной группы на аллильную (соль III) или бензильную (соль IV), по-видимому, уменьшает разницу между влиянием аммониевых групп и поэтому расщепление этих солей, несмотря на то, что этильные группы находятся у азота положения I, приводит почти к исключительному 1,2-отщеплению.

Вторую стадию реакции расщепления изучаемых солей проводили при 100—115°. Полученные данные также приведены в таблице. Как видно из сопоставления данных, аминный состав продуктов второй стадии расщепления находится в соответствии с данными по первой стадии.

В продуктах первой стадии реакции расщепления, как и следовало ожидать, найдены только амины, безазотистых продуктов не найдено.

Согласно данным Кофмана [2], расщепление гидроокиси 1-три-метиламмонийпентен-4-ина-2 приводит к образованию смолы и небольшого количества углеводорода состава примерно C₅H₄, являющегося, по мнению автора, пентатетраеном. Нетрудно заметить, что в результате первой стадии 1,2-расщепления соли (I) должно образоваться именно это монсаммониевое соединение. В качестве безазотистых

Рис. 1

продуктов второй стадии расщепления соли (I), а также (II) были получены нерастворимое полимерное соединение (85—87%) состава $(C_8H_8O)_n$ и небольшое количество ацетиленового углеводорода, в чистом виде нами не выделенного. Углеводород этот, по-видимому, является метилдиацетиленом, дает желтый осадок с раствором Илосвая, по данным ИК-спектра, содержит как моно-, так и дизамещенную ацетиленовые группы. В спектрах не найдены частоты, характерные для алленовых или кумуленовых систем кратных связей. Полимерное соединение, согласно данным ИК-спектра, содержит ассоциированные гидроксильные группы.

Чтобы удостовериться в том, что в результате первой стадии 1,2-отщепления из соли (I) действительно образуется 1-триметиламмонийпентен-4-ин-2, нами была проведена реакция дийодметилата 1-диметиламино-5-диэтиламинопентина-2 с эквимолекулярным количеством водной щелочи; была выделена образовавшаяся моноаммониевая соль в чистом виде и установлена ее идентичность с йодистым триметиламмонийпентен-4-ином-2, полученным по прописи [2].

Во второй стадии расщепления солей (I) и (II), по-видимому, в основном имеет место реакция нуклеофильного замещения с отщеплением третичного амина и образованием быстро полимеризующегося в условиях реакции пентен-4-ин-2-ола-1.

Наряду с этой основной реакцией параллельно происходит отщепление непредельного углерода в незначительном количестве:

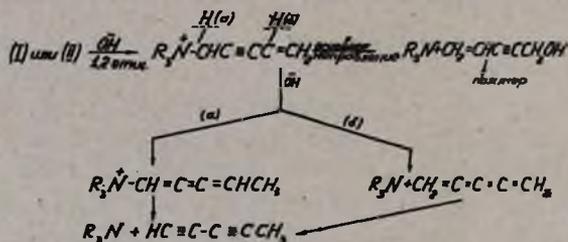


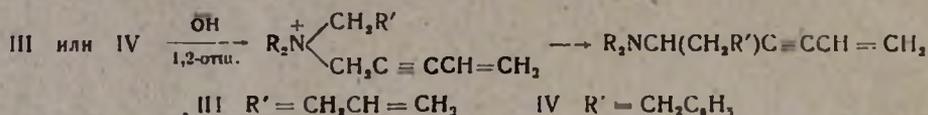
Рис. 2.

Согласно схеме (а), отщеплению углеводорода предшествует изомеризация с образованием α -кумуленовой системы кратных связей. Если это предположение справедливо, то расщепление соли (III), содержащей аллильные группы, должно привести к образованию хотя бы небольшого количества карбонильного соединения за счет обеих непредельных групп и вторичного амина в результате реакции перегруппировки—расщепления [3]. Действительно, при расщеплении соли (III) образуется карбонильное соединение $(C_8H_{16}O)$, в котором число углеродных атомов равно сумме чисел углеродных атомов обеих непредельных групп. Однако выход вторичного амина значительно превышает выход карбонильного соединения. Строение карбонильного соединения окончательно не установлено.

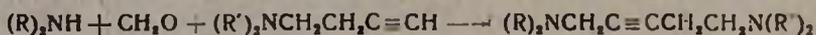
Аминные продукты расщепления 1,5-диаммониевых солей под действием 25%-ного водного раствора едкого кали при 20—25° и далее при 100—115°

| Исходная аммониевая соль | Результаты I стадии расщепления | | Результаты II стадии расщепления | |
|--|---|--|---|--|
| | общий выход аминов в молях на моль соли | амины (%-ное содержание в смеси) | общий выход аминов в молях на моль соли | амины (%-ное содержание в смеси) |
| $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{Br} \quad \quad \quad \text{I} \quad \quad \quad \text{Br} \end{array}$ | 0,92 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (100) | 1,03 | $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (90) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (10) |
| $\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Br} \quad \quad \quad \text{II} \quad \quad \quad \text{Br} \end{array}$ | 0,86 | $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (76) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (24) | 0,94 | $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (33) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (67) |
| $\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Br} \quad \quad \quad \text{III} \quad \quad \quad \text{Br} \end{array}$ | 0,83 | $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (95) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (5) | 0,85 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (20) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (11) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (13) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$ (56) |
| $\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{IV} \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array}$ | 0,93 | $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (96) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (4) | 0,78 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (15) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (34) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$ (51) |

Во второй стадии расщепления солей (III) и (IV) основным направлением является, как и следовало ожидать [4], реакция стивенсовской перегруппировки с миграцией аллильной и соответственно бензильной группы в α -положение пентенильной группы:



Исходные диамины были получены по реакции Манниха [5] по схеме



1-Диалкиламинобутины-3 в свою очередь были получены изомеризацией 1-диалкиламинобутинов-2 действием металлического натрия [6]*.

Экспериментальная часть

Общее описание реакции расщепления дичетвертичных аммониевых солей. I стадия. Смесь испытуемой соли с четырехкратным молярным количеством 25%-ного водного раствора едкого кали оставалась на ночь при комнатной температуре. Продукты расщепления отгонялись в небольшом вакууме при 25—30° в приемник с титрованным раствором соляной кислоты. Остаток в реакционной колбе промывался эфиром. Эфирный экстракт прибавлялся в приемник с соляной кислотой. Общее количество образовавшегося амина определялось обратным титрованием содержимого приемника. В случае солей (I) и (II) выпариванием и высушиванием пробы солянокислого раствора получили хлористоводородные соли аминов, которые анализировались. Подщелачиванием солянокислого раствора и экстрагированием извлекались свободные амины. Идентификация аминов проводилась определением температур плавления, их пикратов и проб смешения с известными образцами.

II стадия. Продолжение реакции расщепления проводилось при 100—115°. Отгон собирался в титрованный раствор соляной кислоты. Эфирный экстракт реакционного остатка промывался солянокислым раствором из приемника. Эфирный слой, содержащий неаминные продукты, отделялся, сушился и перегонялся. Определение общего количества аминов и их идентификация проводились аналогично описанному в I стадии. Вторичные амины отделялись от третичных взаимодействием с акрилонитрилом. Полимер извлекался из реакционной колбы, многократно промывался водой до отрицательной реакции на ионный галонд и анализировался.

* Синтез ацетиленовых диаминов будет подробно описан в одном из последующих сообщений.

Расщепление дибромметилата 1-диметиламино-5-диэтиламинопептина-2. I стадия. Из 10,5 г (0,282 моля) соли (I) получено 0,026 моля (92%) амина. Выпариванием содержимого приемника получено 3,1252 г сильно гигроскопичной хлористоводородной соли с т. пл. 120—125°. Найдено %: С 48,15; 47,90; Н 10,72; 10,56; N 11,25; 11,69; Cl' 28,60. Вычислено для хлористоводородной соли диэтилметиламина %: С 48,57; Н 11,33; N 11,33; Cl' 28,74.

2,19 г (0,0182 моля) этой соли в эфире подщелачены, перегонкой эфирного слоя получены: фракция, кипящая при 30—33°, с содержанием 0,0061 моля амина, т. пл. *пикрата* без перекристаллизации 179—180°; в смеси с *пикратом* диэтилметиламина т. пл. 180—182°. Фракция, кипящая при 34—45°, содержит 0,011 моля амина; *пикрат* плавится без перекристаллизации при 181—182° и не дает депрессии плавления в смеси с *пикратом* диэтилметиламина.

II стадия проводилась при 100—110° в течение 4 часов. Получено 0,029 моля амина. Подщелачиванием, экстрагированием и отгонкой эфира получено до 31° 0,026 моля триметиламина с т. пл. *пикрата* 213° и при 31—34° 0,0027 моля диэтилметиламина; т. пл. *пикрата* 183°. В эфирном экстракте нейтральных продуктов обнаружено наличие небольшого количества ацетиленового углеводорода, дающего с раствором Илосвая желтый осадок. По данным ИК-спектра, в углеводороде имеется монозамещенная (3300 см⁻¹) и дизамещенная (2221, 2304 см⁻¹). ацетиленовые группы. Из реакционной колбы выделено 2 г (87%) полимерного соединения. Найдено %: С 73,00; 72,70; Н 7,10; 7,42. (C₂H₂O)_n. Вычислено %: С 73,17; Н 7,32.

Данные ИК-спектров свидетельствуют о наличии ассоциированных гидроксильных групп (3000, 3300 см⁻¹). В спектрах отсутствуют частоты, характерные для карбонильных групп.

Расщепление дибромметилата 1-диэтиламино-5-диметиламинопептина-2. I стадия. Из 18,7 г (0,05 моля) соли (II) получено 0,043 моля (86%) амина, выделенного после выпаривания солянокислого раствора в виде хлористоводородной соли с т. пл. 228—230° в количестве 4,435 г. Найдено %: С 40,95; 40,74; Н 10,58; 10,77; N 13,59; 13,62; Cl' 34,9. Для смеси хлористоводородных солей, состоящей из 76% соли триметиламина и 24% диэтилметиламина, вычислено %: С 40,95; Н 10,70; 13,58; Cl' 34,74.

Раствор 3,1 г (0,0301 моля) этой соли подщелочен и извлечен эфиром; при перегонке эфира получены: фракция, кипящая при 27—33°; найдено 0,0215 моля амина, *пикрат* которого плавится при 213° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с *пикратом* триметиламина. Во фракции, кипящей при 35—60°, найдено 0,0068 моля амина с т. пл. *пикрата* 183°; не дает депрессии температуры плавления в смеси с *пикратом* диэтилметиламина.

II стадия. Реакционная смесь нагревалась при 100—110°. Получено 0,047 моля (94%) амина. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром выделены свободные амины. Эфирный экстракт высушен и

отогнан. В отогнавшемся эфире, фракция до 31° , найдено 0,0152 моля амина с т. пл. *пикрата* 213° , не давшего депрессии температуры плавления в смеси с *пикратом* триметиламина. Во фракции, кипящей при $33-45^\circ$, найдено 0,031 моля амина с т. пл. *пикрата* 183° , не давшего депрессии температуры плавления в смеси с *пикратом* диэтилметиламина.

В эфирном экстракте нейтральных продуктов содержится небольшое количество ацетиленового углеводорода, дающего характерный желтый осадок с раствором Илосвая. Согласно данным ИК-спектра, этот углеводород содержит монозамещенную ацетиленовую группу (3308 см^{-1}) и дизамещенную ацетиленовую группу (2223 см^{-1}) с пониженной частотой, указывающей на наличие сопряжения. Установлено отсутствие поглощения в области частот, характерных для алленовой и кумуленовой систем. Из реакционной смеси выделено 3,4 г (85%) полимерного вещества. Найдено %: С 74,11; 73,80; Н 7,35; 7,00. $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})_n$. Вычислено %: С 73,17; Н 7,31.

Расщепление дибромаллилата 1-диэтиламино-5-диметиламинопептина-2. I стадия. Из 85 г (0,2 моля) соли (III) получено 0,166 моля (83%) амина, состоящего на 95% из диметилаллиламина с т. кип. $60-63/680 \text{ мм}$; $M-87$, т. пл. *пикрата* 100° и около 0,9 г диэтилаллиламина с т. кип. $94-95^\circ$, $M-110$; n_D^{20} 1,4150; d_4^{20} 0,7780.

II стадия. Реакционная смесь нагревалась при $110-115^\circ$. Обратной титрацией взятой кислоты найдено 0,171 моля (85%) амина. После подщелочения и экстрагирования амина эфиром экстракт подвергнут перегонке. Собрана фракция, кипящая при $33-66^\circ$, состоящая из смеси аминов в эфире: 2,5 г (13%) диэтиламина с т. кип. $94-96/680 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4140; d_4^{20} 0,7800; $M-118$ и 16,5 г (56%) амина состава $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}$ с т. кип. $94-96/7 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,505; d_4^{20} 0,904, Найдено %: С 81,33; 81,60; Н 10,55; 10,50; N 8,07; 8,02. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}$. Вычислено %: С 81,35; Н 10,73; N 7,91; *пикрат* плавится при $114-115^\circ$.

К фракции, кипящей при $33-60^\circ$, прибавлено 5 г акрилонитрила. Через четыре дня смесь разогнана, отгон $33-60^\circ$ по титрации содержал 0,013 моля (11%) амина, *пикрат* которого плавится при $98-100^\circ$ и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, 4,1 г (20%) диэтил- β -цианэтиламина с т. кип. $183-185^\circ$; n_D^{20} 1,4310. Т. пл. *пикрата* $88-89^\circ$ и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Из нейтральных продуктов выделено 1,95 г (8%) альдегида состава $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ с т. кип. $71-72/35 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4682; d_4^{20} 0,9485; т. пл. 2,4-динитрофенилгидрзона $136-137^\circ$. Найдено %: С 54,55; 54,77; Н 4,88; 4,61; N 18,30. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено %: С 55,62; Н 4,63; N 18,54. Получено 3 г полимерного соединения и следы ацетиленового углеводорода, дающего желтый осадок с раствором Илосвая.

Расщепление дихлорбензилата 1-диэтиламино-5-диметиламинопептина-2. I стадия. Из 65 г (0,15 моля) соли (IV) получено

0,139 моля (93%) амина, состоящего на 96% из диметилбензиламина с т. кип. 65—70°/27 мм, $M=133$, т. пл. *пикрата* 95°; не дает депрессии температуры плавления с известным образцом и всего около 1 г (4%) диэтилбензиламина с т. кип. 100—110°/27 мм; $M=165$; т. пл. *пикрата* 110°; не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

II стадия. Реакционная смесь нагревалась при 110—120°. Получено 0,1172 моля (78%) смеси аминов, состоящей на 15% из диэтиламина, выделенного в виде диэтил- β -цианэтиламина, 26% диэтилбензиламина с т. кип. 85—90°/7 мм; $M=167$, т. пл. *пикрата* 110°; не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом и 13,3 г (51%) 1-диэтиламино-1-бензилпентин-2-ен-4, с т. кип. 138—143°/7 мм; n_D^{20} 1,5280; d_4^{20} 0,9242. Найдено %: С 84,80; 84,49; Н 9,12; 8,82; N 6,09; 5,90. $C_{16}H_{21}N$. Вычислено %: С 84,58; Н 9,28; N 6,17. Т. пл. *пикрата* 104°. Найдено %: С 57,16; 57,05; Н 5,36; 5,05; N 12,25; 12,27. $C_{21}H_{24}N_4O_7$. Вычислено %: С 57,87; Н 5,26; N 12,28.

Данные ИК-спектра свидетельствуют о наличии бензольного кольца (1603, 1490 cm^{-1}), незамещенной винильной группы (3084 cm^{-1}), дизамещенной ацетиленовой группы (2200 cm^{-1}), а также сопряженной винильной группы (1611 cm^{-1}).

В качестве неаминного продукта получено 1,5 г полимерного соединения и небольшое количество ацетиленового углеводорода, дающего желтый осадок с раствором Илосвая.

Выделение промежуточной моноаммониевой соли—йодистого 1-триметиламмонийпентен-4-ина-2. Смесь эквимолекулярных количеств дийодметилата 1-диметиламино-5-диэтиламинопентина-2 и 25%-ного водного раствора едкого кали перемешивалась в течение 10 часов при 30—40°. Отщепившийся амин улавливался титрованным раствором соляной кислоты. Из реакционной смеси отогнана вода, остаток высушен и экстрагирован абсолютным спиртом. Эфиром осаждена аммониевая соль. После многократной перекристаллизации получен белый кристаллический порошок с т. пл 183—184°. В смеси с известным [2] йодистым 1-триметиламмонийпентен-4-ином-2 не дает депрессии температуры плавления.

В ы в о д ы

Показано, что в результате взаимодействия четвертичных солей аммония—1,5-ди-(диалкиламино)-пептинов-2 с водной щелочью при комнатной температуре протекает реакция 1,2-отщепления с образованием триалкиламмонийпентен-4-инов-2; сделан вывод, что при прочих равных условиях 1,2-отщепление протекает легче, чем 1,4-отщепление.

Установлено, что природа алкильных групп, входящих в состав аммонийного комплекса, имеет определенное влияние на направление

реакции расщепления несимметрично построенных солей 1,5-ди- (три-алкиламмоний)-пентинол-2.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 24 IV 1964

Ա. Թ. Բաբայան, Կ. Ծ. Թախմազյան և Է. Ս. Անանյան

ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՍՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVII. 1,5-երկ-(բուալկիլամոնիում)-պենտին-2-ցերի հիմնային ճեղքումը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Այն ամոնիումային աղերը, որոնց ալկիլային խմբերի թվում կա էթիլ խումբ, հիմքի ջրային լուծույթի ազդեցությամբ ենթարկվում են 1,2-պոկման հիմնականում էթիլ խմբի հաշվին: Պատկերը փոխվում է, երբ ամոնիումային կոմպլեքսը պարունակում է β, γ -չհագեցած խումբ, որը ազոտի նկատմամբ δ -դիրքում ունի ջրածին: Այս դեպքում ռեակցիան ընթանում է ի հաշիվ չհագեցած խմբի և ստացվում է զուգորդված չհագեցած կապերով միացություն: Վերոհիշյալ ամոնիումային աղերում 1,4-պոկման գերակշռումը 1,2-նկատմամբ բացատրվում է համապատասխան ջրածինների (β, δ) տարբեր պրոտոնացման հնարավորություններով:

Հետաքրքիր էր պարզել, թե հավասար պայմանների դեպքում նշված ուղիներից որը կգերակշռի: Արդ նպատակով ուսումնասիրեցինք պենտին-2 ընդհանուր խումբ պարունակող մի շարք 1,5-երկամոնիումային աղեր, որտեղ 1 և 5 դիրքերի ամոնիումային խմբերը միմյանցից տարբերվում են: Ընդհանուր խմբի կառուցվածքն ապահովում է նշված երկու ուղղություններով պոկման հնարավորությունը՝ ի հաշիվ միեւնույն ջրածնային ատոմի պրոտոնացման, ինչպես նաև ռեակցիայի աստիճանական ընթացքը:

Ամոնիումային խմբերի հնարավոր ազդեցության մասին գաղափար կազմելու համար ուսումնասիրված է նաև (I) աղի ճեղքումը, որտեղ ամոնիումային խմբերն ունեն հակառակ դասավորություն համեմատած (II) աղի հետ (աղյուսակ):

Ռեակցիան կատարելով մեղմ պայմաններում, ի վիճակի ենք լինում իրականացնել ճեղքման միայն առաջին աստիճանը և պոկված երրորդային ամինի բնույթով գաղափար կազմել պոկման ռեակցիայի ուղղության մասին:

Ստացված արդյունքները թույլ են տալիս եզրակացնելու, որ այլ հավասար պայմանների դեպքում 1,2-պոկումն ավելի հեշտ է ընթանում, քան 1,4-ը և, որ ամոնիումային կոմպլեքսում պարունակվող խմբերը ռեակցիայի ուղղության վրա ունեն որոշակի ազդեցություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, И. Я. Зурабов, Изв. АН АрмССР, Ф.МЕТН 9, 25 (1956).

2. *D. D. Coffman*, J. Am. Chem. Soc. **57**, 1978 (1935).
3. *А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян*, Tetrahedron **20**, 1371 (1964).
4. *А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова*, ЖОХ **33**, 1773 (1963).
5. *Я. Маршак, Р. Эпштейн*, Bull. soc. chim. France **1953**, 952.
6. *А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартамян*, ЖОХ **26**, 2789 (1956).

УДК 541.124+547.417

А. Т. Бабаян, К. Ц. Такмазян и Э. С. Ананиян

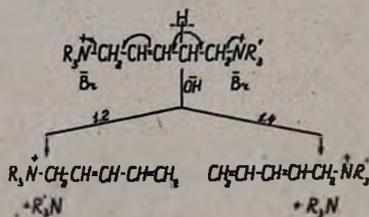
Исследования в области аминов и аммониевых соединений

XXVIII. Щелочное расщепление 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентенов-2

Нами [1] показано, что воднощелочное расщепление 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентенов-2 протекает ступенчато и что отщепление первой молекулы третичного амина, легко происходящее в условиях комнатной температуры, идет почти исключительно по месту 1,2 и лишь в незначительной степени происходит 1,4-расщепление. На основании полученных данных было заключено, что при прочих равных условиях 1,2-отщепление протекает легче 1,4-отщепления.

Однако, как это видно из схемы, приведенной в предыдущем сообщении [1], выбранные нами соли не полностью обеспечивают тождественность условий. Реакции отщепления первой молекулы амина по 1,2 и по 1,4 приводят к моноаммониевым солям, в которых непредельные группы, образующиеся в результате отщепления, имеют разное строение (енин и кумулен соответственно). Можно было считать, что наблюдаемое нами преимущественное отщепление по месту 1,2 связано именно с этим обстоятельством.

Чтобы исключить это различие, нами синтезирован ряд солей 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентена-2, расщепление которых в обоих направлениях должно протекать через промежуточное образование моноаммониевой соли с одной и той же непредельной группой:

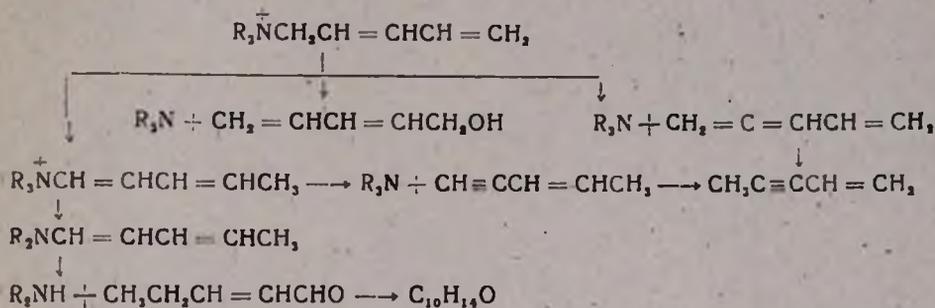


Полученные результаты приведены в таблице. Первая стадия расщепления этих солей, протекающая при 20—25°, согласно результатам, опять идет преимущественно по месту 1,2. Состав аминных продуктов второй стадии расщепления соответствует данным, полученным для первой стадии.

При расщеплении изучаемых нами солей промежуточно образуются моноаммониевые соли, содержащие 2,4-пентадиенильную группу. При термическом расщеплении гидроокиси триметил-2,4-пен-

тадиениламмония Лукеш и Плимл [2] получили триметиламин, диметиламин, пирилен, 2,4-пентадиенол-1 и карбонильное соединение $C_{10}H_{14}O$, не дающее твердых производных с гидроксиламином, семикарбазидом и 2,4-динитрофенилгидразином; при гидрировании над платиновым катализатором соединение это присоединяло восемь атомов водорода. Полагают, что оно является 2-пропенил-2,4-гептадиенолом. Расщепление йодистой соли под действием едкого кали привело к полному осмолению продуктов реакции. К сожалению, в работе не приводятся условия расщепления йодистой соли.

Нами изучались бромистые соли. В нейтральных продуктах второй стадии расщепления солей под действием водного раствора едкого кали наряду с указанными в [2] соединениями был найден также и пентен-2-аль. Реакция расщепления триалкил-2,4-пентадиениламмониев может быть представлена схемой:



Исходные диамины были получены из 1-диалкиламинобутинов-3 по реакции Манниха [3] с последующим гидрированием [4]. В свою очередь 1-диалкиламинобутины-3 получены изомеризацией диалкиламинобутинов-2 под действием натрия [5]*. В качестве растворителя вместо диэтилового эфира применен диоксан.

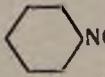
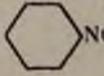
Экспериментальная часть

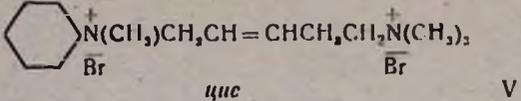
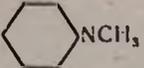
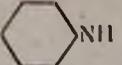
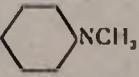
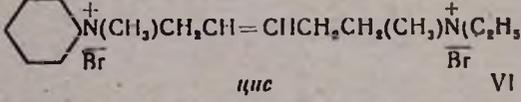
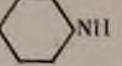
Реакция расщепления. I стадия. Раствор около 0,03 молей испытуемой соли в четырехкратном молярном количестве 25%-ного водного раствора едкого кали оставлялся на ночь при комнатной температуре. Продукты расщепления в небольшом вакууме при 25—30° отгонялись в приемник с титрованным раствором соляной кислоты. Реакционная смесь промывалась эфиром и эфирный экстракт прибавлялся в приемник с соляной кислотой. Общее количество отщепившегося амина определялось обратным титрованием содержимого приемника. Выпариванием и высушиванием солянокислого раствора определялось количество соли. По количеству и по данным элементарного анализа соли определялся состав отщепившихся аминов. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром извлекались свободные амины. Идентифика-

* Синтез этих аминосоединений будет подробно описан в одном из следующих сообщений.

Таблица

Расщепление бромистых солей 1,5-(триалкиламмоний)-пентенов-2 под действием 25%-ного водного раствора едкого кали при 20–25° (I стадия) и далее при 100–110° (II стадия)

| Исходная аммониевая соль | Т. пл. в °С | I стадия | | II стадия | | |
|--|----------------|--|---|--|---|---|
| | | общий выход амина в молях на моль исход- ной соли | отщепившиеся амины (%-ное со- держание в смеси) | общий выход амина в молях на моль взятой соли | отщепившиеся амины (%-ное со- держание в смеси) | неаминные продукты рас- щепления (выход в %) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <p style="text-align: center;"><i>цис</i></p> | 207 | 0,88 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (100) | 0,95 | $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (7) $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (82) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (9) | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ (10) |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <p style="text-align: center;"><i>цис</i></p> | 219 | 0,91 | $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (83) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (17) | 1,02 | $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (8,5) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (32) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (53) | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ (24) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (12) $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$ (4) $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ (4) |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ <p style="text-align: center;"><i>транс</i></p> | 229 | 0,99 | $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (86) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (14) | 0,81 | $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (11) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (7) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (77) | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ (11) |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_{11})$ <p style="text-align: center;"><i>цис</i></p> | 242 | 0,88 |  NCH ₃ (100) | 0,87 | $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (82) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (8)  NCH ₃ (8) | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ (10) |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|-----|------|---|------|--|--|
|  <p style="text-align: center;"><i>цис</i> V</p> | 229 | 0,80 | $(\text{CH}_2)_3\text{N}$ (86)  NCH_3 (14) | 1,14 | $(\text{CH}_2)_3\text{N}$ (16)  NH (12)  NCH_3 (70) | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ (7) |
|  <p style="text-align: center;"><i>цис</i> VI</p> | 210 | 0,93 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2$ (100) | 0,94 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$ (7)  NH (9)  NCH_3 (75) | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ (7) |

ция аминов проводилась определением температур плавления их пикратов и проб смешения с известными образцами.

II стадия. Реакционная смесь нагревалась далее при 100—110°. Отгон собирался в приемник с титрованным раствором соляной кислоты. Эфирный экстракт реакционного остатка промывался солянокислым раствором из приемника. Эфирный слой, содержащий неаминные продукты реакции, отделялся, сушился и перегонялся. Определение общего количества аминов и их идентификация проводились аналогично описанному в первой стадии. Вторичные амины отделялись от третичных взаимодействием с акрилонитрилом. Полученные данные приведены в таблице.

Расщепление дибромметилата цис-1-диэтиламино-5-диметиламинопентена-2. I стадия. Из 71 г (0,19 моля) соли (II) получено 0,1725 моля амина. После выпаривания солянокислого раствора осталось 17,25 г чистой соли. Средний молекулярный вес 100, что соответствует смеси 83% солянокислой соли триметиламина и 17% соли диэтилметиламина. Найдено %: С 39,03; Н 10,60; N 13,60; Cl 35,04; Средний молекулярный вес, высчитанный по данным процентного содержания азота 102, по данным хлора, 101. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром выделены свободные амины. Из первой порции отогнавшегося эфира (30—31°) выделен *пикрат* с т. пл. 213—214°, не давший депрессии температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина. Из высшей фракции (35—40°) выделен *пикрат* с т. пл. 182°; не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диэтилметиламина.

II стадия. Реакционная смесь нагревалась при 100—110°. Обратной титрацией взятой кислоты найдено 0,193 моля амина. После подщелачивания и экстрагирования амина эфиром экстракт подвергнут перегонке. Собрана фракция, кипящая при 30—55°, состоящая из смеси аминов с эфиром, и 0,35 г амина с т. кип. 89—92°/6 мм. n_D^{20} 1,4735; d_4^{20} 0,9119. Молекулярный вес по титрации 152—157. Найдено %: С 69,18; Н 69,90; N 11,30, 11,33; N 9,76, 10,00. Соединение это ближе не изучено.

К фракции (30—55°) прибавлено 5,5 г акрилонитрила и смесь оставлена при комнатной температуре. Через четыре дня смесь разогнана, получена фракция, кипящая при 30—75°, состоящая из эфира и легкокипящих аминов, и 7,5 г (0,06 моля) диэтил-β-цианэтиламина с т. кип. 181—182°; n_D^{20} 1,4315; т. пл. *пикрата* 88—89°; не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Фракцию, кипящую при 30—75°, подвергли перегонке с длинным дефлегматором. Отгон, собранный при 29—31°, по титрации содержал 0,0165 моля амина, *пикрат* которого плавится при 213° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина.

Фракция, кипящая при 34—60°, по титрации содержала 0,1027 моля амина, *пикрат* которого плавится при температуре 182°, не дает

депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диэтилметил-амина.

Из реакционного остатка выделено также 1,95 г полимерного соединения. Найдено %: С 69,84; 70,10; Н 9,37; 9,43; N 5,03; 5,34.

Выделены следующие неаминные продукты:

0,5 г пентен-4-ина-2 с т. кип. 50—55°/680 мм; n_D^{20} 1,4430, что совпадает с литературными данными [2].

3,67 г пентен-2-оля с т. кип. 53—54°/60 мм; n_D^{20} 1,4410; d_4^{20} 0,8576. MR_D найдено 25,86; вычислено 26,18. Найдено %: С 71,29; Н 9,87. C_5H_8O . Вычислено %: С 71,43; Н 9,52. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 145°. Найдено %: С 50,17; Н 4,57; N 21,02. $C_{11}H_{12}N_4O_4$. Вычислено %: С 50,00; Н 4,51; N 21,21. В ИК-спектрах имеется интенсивное поглощение в областях 2706, 1698 и 1636 $см^{-1}$, что характеризует альдегидную группу, сопряженную с винильной группой.

0,65 г пентадиен-2,4-оля-1 с т. кип. 56—58°/11 мм; n_D^{20} 1,4885. В ИК-спектрах поглощение в областях 3343, 3423, 3072, 971, 902, 1600 и 1636 $см^{-1}$, характеризующее гидроксильную группу, монозамещенную и дизамещенную винильные группы, находящиеся в сопряжении.

1,75 г соединения с т. кип. 90—92°/11 мм; n_D^{20} 1,5172; d_4^{20} 0,9469. Найдено %: С 79,95; Н 9,15. $C_{10}H_{14}O$. Вычислено %: С 80,00; Н 9,33. В ИК-спектрах имеются поглощения в области 1670, 1695, 2706, 1568 и 1606 $см^{-1}$, свидетельствующие о наличии карбонильной группы, находящейся в сопряжении с диеновой системой.

В ы в о д ы

Воднощелочное расщепление бромистых солей 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентенов-2 протекает в две стадии. В первой стадии имеет место преимущественно 1,2-отщепление третичного амина за счет азота положения 5. В нейтральных продуктах второй стадии расщепления установлено наличие пентен-2-оля.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 VII 1964

Ա. Ք. Բաբայան, Կ. Մ. Քահմազյան և Է. Ս. Աճառյան

ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՍԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVIII. 1,5-երկ-(եռակլիլամոնիում)-պենտեն-2-ճեքի հիմնային ճեզքումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ աշխատանքում ցույց ենք տվել, որ 1,5-երկ-(եռակլիլամոնիում)-պենտին-2-ճեքի շրահիմնային ճեղքումը կատարվում է աստիճանաբար: Երրորդային ամինի առաջին մոլեկուլի պոկումը, որը հեշտությամբ

տեղի է առնում սինթեզային ջերմաստիճանում, կատարվում է գրեթե բացառապես 1,2-դիրքից և աննշան չափով՝ 1,4-դիրքից: Ստացված արդյունքների հիման վրա արված է այն հետևությունը, որ այլ հավասար պայմաններում 1,2-պոկումը կատարվում է ավելի հեշտ, քան 1,4-ը:

Սակայն ուսումնասիրված օրինակները դեռևս չեն ապահովում լրիվ հավասար պայմաններ վերոհիշյալ երկու ուղղություններով ճեղքման համար: Այսպես, ամինի առաջին մոլեկուլի անջատումը 1,2- կամ 1,4-պոկումը հանգեցնում է տարբեր կառուցվածքի չհազեցած խմբով միջանկյալ ամոնիումային աղերի ստացման (համապատասխանաբար ենինային կամ կումուլենային): Հնարավոր էր, որ նախկինում դիտված 1,2-ուղղությամբ գերակշռող պոկումը արդյունք էր հատկապես այդ հանդամանքի: Ներկա աշխատանքում սինթեզել ենք մի շարք 1,5-երկ-(հուալիլամոնիում)-պենտեն-2-ների աղեր, որոնց ճեղքումը թե՛ 1,2-և թե՛ 1,4-ուղղությամբ կհանգեցնեի միևնույն 2,4-պենտադիենային խմբով միաամոնիումային աղերի ստացման:

Ստացված արդյունքները (աղյուսակ) ցույց են տալիս, որ 1,5-երկ-(հուալիլամոնիում)-պենտեն-2-ների բրոմական աղերի ջրահիմնային ճեղքումը կատարվում է աստիճանաբար: Ճեղքման առաջին աստիճանում գերակշռում է երրորդային ամինի 1,2-պոկումը ի հաշիվ 5-դիրքի ազդեցության:

Ճեղքման երկրորդ աստիճանում ստացված չեզոք պրոդուկտներում հաստատված է պենտեն-2-ալի առկայությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Կ. Բաբայան, Կ. Ս. Կարամյան, Յ. Ս. Անանյան, Изв. АН АрмССР, ХН 18, (1965).
2. R. Lukes, J. Pliml, Coll. Czech. Chem. Commun. 21, 625 (1956).
3. R. Epsztein, M. Olumucki, J. Marszak, Bull. soc. chim. France 2, 952 (1953).
4. J. H. Biel, F. Di pierro, J. Am. Chem. Soc. 80, 4614 (1958).
5. Ա. Կ. Բաբայան, Վ. Գ. Վարդանյան, ЖОХ 26, 2789 (1956).

УДК 542.955+547.317.4+547.431.4

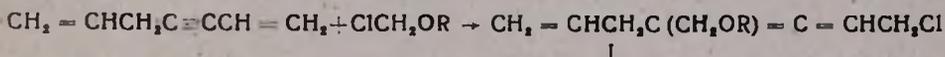
С. А. Вартанян и Ф. В. Дангян

Химия винилацетилена

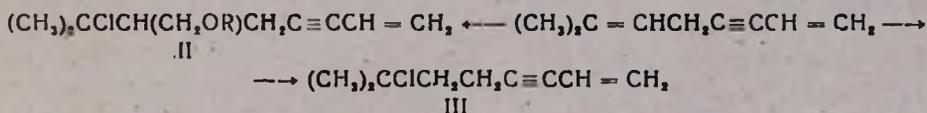
LVIII. Присоединение α -хлорэфиров к аллилвинилацетилену и винилпренилацетилену и некоторые превращения полученных хлоридов

Присоединение α -хлорэфиров к олефинам и диолефинам явилось предметом многих исследований [1]. Показано, что к винилацетиленам α -хлорэфиры присоединяются по винилэтинильному радикалу в положении 1,4 [2], а к дивинилацетиленовым системам в положении 1,2 по замещенной винильной группе [3].

Представляло интерес изучить порядок и направленность присоединения α -хлорэфиров к винилаллилацетиленам. Оказалось, что алкилхлорметилловые эфиры в присутствии хлористого цинка в растворе сухого эфира присоединяются к винилаллилацетилену в положении 1,4 по винилэтинильному радикалу с образованием 1-хлор-4-алкоксиметилгептатриена-2,3,6 (I):

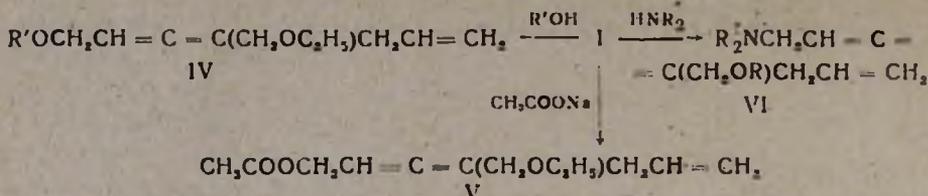


Однако, в описанных условиях это присоединение протекает исключительно по замещенной двойной связи винилпренилацетилена. При этом кроме основного продукта реакции: 2-хлор-2-метил-3-алкоксиметил-7-октен-6-ина (II) — в незначительном количестве образуется также известный хлорид (III), по-видимому, присоединением образовавшегося в условиях реакции хлористого водорода к винилпренилацетилену:

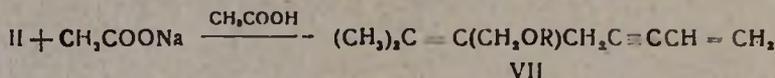


ИК-спектры свидетельствуют в пользу указанного строения хлоридов (I, II). В хлориде (I) обнаружены частоты (1952, 1643 и 3075 cm^{-1}), свидетельствующие о наличии алленовой группировки и незамещенной винильной группы. В хлориде (II) обнаружены частоты поглощения незамещенной винильной группы, сопряженной с тройной связью (2216, 1610, 3072 и 1649 cm^{-1}).

При нагревании хлорида (I) с метиловыми и этиловыми спиртами в присутствии порошкообразного сухого едкого кали образуются соответствующие эфиры (IV). 1-Хлор-4-этоксиметилгептатриен-2,3,6 вступает в реакцию с ацетатом натрия в растворе уксусной кислоты и дает 1-ацетокси-4-этоксиметилгептатриен-2,3,6 (V). При действии аминов на хлорид (I) получают ожидаемые амины (VI):



При попытке провести реакцию замещения хлора в хлориде (II) вместо ожидаемых продуктов всегда получается диенин (VII):



Экспериментальная часть

Исходные углеводороды, константы которых совпали с литературными данными [4], получены известным способом.

Получение хлоридов. К смеси 100 мл сухого эфира, 0,2 моля соответствующего хлорметилового эфира и 1 г свежеплавленного порошкообразного хлористого цинка при комнатной температуре и перемешивании в течение 20 минут по каплям прибавлено 0,2 моля соответствующего углеводорода. После перемешивания в течение 6 часов реакционная масса оставлена на ночь. На следующий день перемешивание продолжалось еще 6 часов. Продукт реакции промыт водой, экстрагирован эфиром, высушен хлористым кальцием и после удаления эфира остаток перегнан в вакууме.

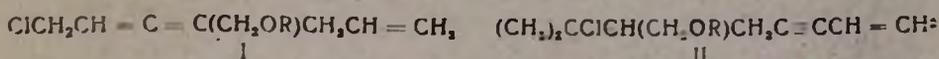
Надо отметить, что при присоединении хлорэфиров к винилпренилацетилену наряду с основным продуктом получается в незначительном количестве также хлорид (III); т. кип. 69°/2 мм; n_D^{20} 1,4830, что совпадает с литературными данными [5].

Константы полученных хлоридов приведены в таблице.

1-Метокси-4-этоксиметилгептатриен-2,3,6. Смесь 6 г хлорида (I, $R=C_2H_5$) и 4 г едкого кали в 50 мл метилового спирта нагревалась в течение 8 часов при кипении смеси (63°). После отгонки основной части метанола смесь экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния. Эфир отогнан и остаток перегнан в вакууме. Получено 3,6 г (58,5%) эфира, т. кип. 82°/10 мм; n_D^{20} 1,4915; d_4^{20} 0,9319. MR_D найдено 56,58; вычислено 54,88. Найдено %: С 72,37; Н 9,96. $C_{17}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 72,52; Н 9,88.

1-Этокси-4-этоксиметилгептатриен-2,3,6 (IV, $R'=C_2H_5$). Из 5 г хлорида, 40 мл этилового спирта в присутствии 3 г едкого кали вышеописанным способом получено 3,2 г (60,9%) эфира, т. кип. 85—86°/9 мм; n_D^{20} 1,4996; d_4^{20} 0,9181. MR_D найдено 62,72; вычислено 59,50. Найдено %: С 73,84; Н 9,94. $C_{18}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 73,47; Н 10,21.

Таблица



| № | R | Выход % | Т. кип. в °С/мм | Молекуляр- ные формулы | n_D^{20} | d_4^{20} | MR_D | | Cl в % | |
|----|-------------------------------|---------|--------------------|-------------------------------------|------------|------------|----------------|--------------|----------------|----------------|
| | | | | | | | вычис- лено | найде- но | вычис- лено | найде- но |
| I | CH ₃ | 37,4 | 80—81/9 | C ₉ H ₁₃ ClO | 1,4962 | 1,007 | 48,87 | 50,05 | 20,57 | 20,23 20,37 |
| I | C ₂ H ₅ | 36,5 | 97—98/10 | C ₁₀ H ₁₅ ClO | 1,4900 | 0,9961 | 53,48 | 54,14 | 19,03 | 19,00 18,66 |
| I | C ₄ H ₉ | 32,8 | 98/2 | C ₁₂ H ₁₉ ClO | 1,4840 | 0,9672 | 62,72 | 63,45 | 16,55 | 17,07 16,54 |
| II | CH ₃ | 54,8 | 86/2 | C ₁₁ H ₁₇ ClO | 1,4832 | 0,9747 | 57,08 | 58,78 | 17,71 | 17,83 17,69 |
| II | C ₂ H ₅ | 53,8 | 93—94/2 | C ₁₂ H ₁₉ ClO | 1,4800 | 0,9690 | 61,66 | 62,91 | 16,55 | 16,60 16,38 |
| II | C ₄ H ₉ | 63,2 | 108/1 | C ₁₄ H ₂₃ ClO | 1,4770 | 0,9469 | 70,89 | 72,38 | 14,64 | 14,47 14,74 |

1-Ацетокси-4-этоксиметилгептатриен-2,3,6 (V). Из 5,5 г хлорида (I), 5 г ацетата натрия и 40 мл уксусной кислоты обычным способом (30 часов при 96—98°) получено 4,7 г (75,9%) ацетата (V), т. кип. 85—86°/1 мм; n_D^{20} 1,4732; d_4^{20} 0,9811. MR_D найдено 60,06; вычислено 59,51. Найдено %: С 68,33; Н 8,40. C₁₂H₁₆O₃. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57.

1-Диметиламино-4-этоксиметилгептатриен-2,3,6 (VI, R=C₂H₅, R''=CH₃). Через смесь 4 г хлорида (I, R=C₂H₅) и 40 мл сухого эфира пропущен газообразный диметиламин (привес 2,5 г). Смесь в закрытом сосуде оставлена на 4 дня. Избыток амина удален в вакууме, раствор подкислен соляной кислотой до кислой реакции, нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Органические основания высалены поташом, экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния и после удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 2 г (47,9%) амина (VI), т. кип. 95—96°/1 мм; n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 0,9417. MR_D найдено 58,21; вычислено 61,79. Найдено %: N 7,18. C₁₂H₂₁NO. Вычислено %: N 7,18.

1-Диэтиламино-4-этоксиметилгептатриен-2,3,6 (VI, R=R''=C₂H₅). Из 16 г хлорида (I, R=C₂H₅) и 2,5 г диэтиламина вышеописанным способом получено 10,5 г (54,7%) амина (VI, R=C₂H₅, R''=C₂H₅), т. кип. 120°/9 мм; n_D^{20} 1,4766; d_4^{20} 0,9710. MR_D найдено 72,26; вычислено 71,03. Найдено %: N 6,38. C₁₄H₂₅NO. Вычислено %: N 6,28.

1-Диметиламино-4-бутоксиметилгептатриен-2,3,6 (VI, R=C₄H₉, R''=CH₃). Из 4 г хлорида (I, R=C₄H₉) и 2 г диметиламина

получено 2,5 г (60%) амина (VI, $R=C_4H_9$, $R''=CH_3$), т. кип. $101^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,4695; d_4^{20} 0,8570. MR_D найдено 72,54; вычислено 71,03. Найдено %: N 6,21. $C_{14}H_{25}NO$. Вычислено %: N 6,28.

1-Фениламино-4-этоксиметилгептаприен-2,3,6 (VI, $R=C_2H_5$, $R''=C_6H_5$). Из 6 г анилина и 5 г хлорида (I, $R=C_2H_5$) получено 4 г (65,1%) амина (VI), т. кип. $145-146^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,5500; d_4^{20} 0,9917. MR_D найдено 78,02; вычислено 76,33. Найдено %: N 6,03. $C_{16}H_{21}NO$. Вычислено %: N 5,75.

Взаимодействие ацетата натрия с 2-метил-2-хлор-3-метоксиметил-7-октен-5-ином. Из 7 г хлорида (II, $R=CH_3$), 6 г ацетата натрия и 50 мл уксусной кислоты известным способом (25 часов, $95-100^\circ$) получено 4 г (70%) 2-метил-3-метоксиметил-2,7-октадиен-5-ина (VII), т. кип. $65^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 0,8760. MR_D найдено 53,01; вычислено 51,70. Найдено %: C 80,00; H 9,59. $C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 80,48; H 9,14.

При попытке получения эфиров и аминов реакция протекает аналогичным образом, продуктом реакции всегда является диенин (VII).

В ы в о д ы

Хлорметилловые эфиры присоединяются к аллилвинилацетилену в положении 1,4 по винилэтинильному радикалу, а в случае винилпрепилацетилена в положении 1,2 по замещенной винильной группе. Взаимодействием хлоридов (I) со спиртами, аминами и ацетатом натрия получены простые и сложные эфиры и третичные амины соответственно.

При попытке заместить хлор в хлориде (II) другими заместителями происходит отщепление хлористого водорода с образованием диенина (VII).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 18 VI 1964

Ս. Հ. Վարգանյան և Ֆ. Վ. Դանգյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LVIII. 2-Գլորբերգերի միացումը ալիլվինիլացետիլենին և վինիլպրեբիլացետիլենին և ստացված քլորիդների մի բանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առիթամանքի նպատակն էր պարզել վինիլալիլացետիլենին և վինիլպրեբիլացետիլենին α -քլորբեթերների միացման կարգը: Պարզված է, որ չոր եթերում ցինկի քլորիդի ներկալուծվածք α -քլորբեթերները վինիլալիլացետիլենին միանում են 1,4-դիրքում, առաջացնելով 1-քլոր-4-ալկոբուիմեթիլհեպ-

տատրին-2,3,6 (I), իսկ վինիլպրենիլացետիլենին միանում են տեղակալված վինիլ խմբի 1,2-դիրքում, առաջացնելով 2-քլոր-2-մեթիլ-3-ալկոքսիմեթիլ-7-օկտեն-5-ին (II):

Ռեակցիայի պայմաններում վինիլպրենիլացետիլենին միանում է քլորաչրածին, առաջացնելով գրականության մեջ հայտնի (III) քլորիդը: Ինֆրակարմիր սպեկտրները խոսում են հոգուտ ստացված (I, II) քլորիդների կառուցվածքի: Ցուլց է տրված, որ (I) քլորիդը մեթիլալկոհոլի և էթիլալկոհոլի լուծույթում կծու կալիումի ներկայությամբ տաքացնելիս առաջանում են համապատասխան եթերներ (IV): Նույն քլորիդը քացախաթթվի լուծույթում ռեակցիայի մեջ մտնելով նատրիումի ացետատի հետ, տալիս է ացետատ (V), իսկ ամինների հետ առաջացնում է համապատասխան ալենալին ամիններ (VI):

Ցուլց է տրված նաև, որ (II) քլորիդը տեղակալման չի ենթարկվում, փորձի պայմաններում նրանից պոկվում է քլորաչրածին, առաջացնելով համապատասխան դիենին (VII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. Straus, W. Till, Lieb. Ann. 525, 151 (1936); Մ. Мамедов, ЖОХ 27, 1499 (1957).
2. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. 58, 1747 (1936); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 337 (1962).
3. С. А. Вартамян, Л. Г. Месропян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 137 (1963).
4. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, К. С. Мингалева, Н. И. Светлова, ЖОХ 31, 3525 (1961).
5. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, ЖОХ 33, 419 (1963).

УДК 542.955+547.317.4+547.431.4

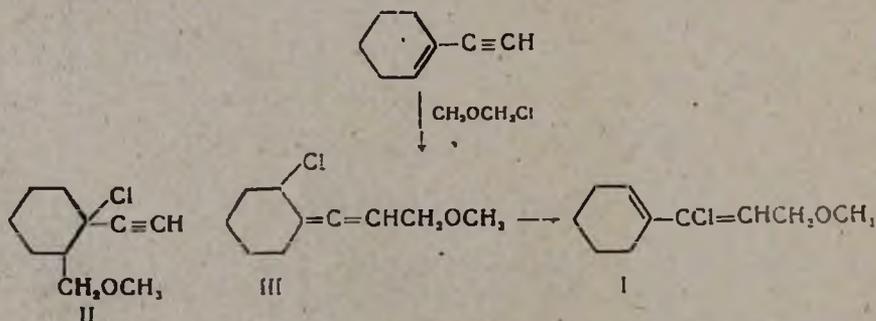
С. А. Вартанян, А. О. Тосунян и Л. М. Косточка

Химия винилацетилену

ЛIX. Присоединение хлорметилового эфира к Δ'-циклогексенилацетилену и некоторые превращения полученных хлоридов

Хлорметиловые эфиры в присутствии хлористого цинка и хлористого висмута присоединяются к винилацетилену в положении 1,4 с образованием алкоксихлоридов алленового ряда, которые в условиях опыта частично изомеризуются в алкоксихлориды диенового ряда [1, 2]. Показано, что хлорметиловые эфиры присоединяются к алкилвинилацетиленам только в положении 1,4 с образованием соответствующих хлоридов алленового ряда, которые не способны изомеризоваться в диеновые хлориды [1, 3]. Установлено также, что в случае изопропенилацетилену присоединение хлорметиловых эфиров протекает в положении 1,4 и 3,4 с образованием смеси трех хлоридов [4].

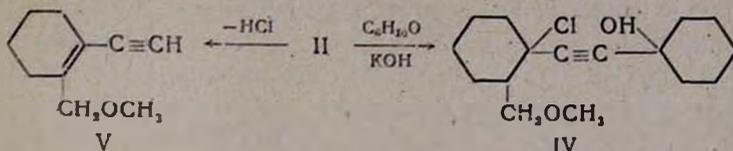
Интересно было изучить порядок и направленность присоединения хлорметилового эфира к Δ'-циклогексенилацетилену. Оказалось, что присоединение приводит к получению смеси хлоридов (I, II). Вероятно, хлорид (I) образуется изомеризацией продукта 1,4-присоединения (III), который в условиях эксперимента полностью превращается в диеновый хлорид (I). Хлориды (I, II), по-видимому, образуются независимо друг от друга, так как отдельным опытом показано, что они в условиях опыта не подвергаются изомеризации. Следовательно хлорид (II) является непосредственным продуктом 3,4-присоединения:



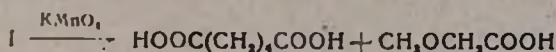
Структуры хлоридов (I и II) доказаны с помощью ИК-спектров и химическим путем. В спектрах поглощения для хлорида (II) найдена характерная частота монозамещенной ацетиленовой связи 3303 см^{-1} , а для хлорида (I) частота сопряженной диеновой связи 1598 см^{-1} .

Хлорид (II) с аммиачным раствором нитрата серебра дает ацетиленид серебра, с циклогексаном в присутствии едкого кали конденса-

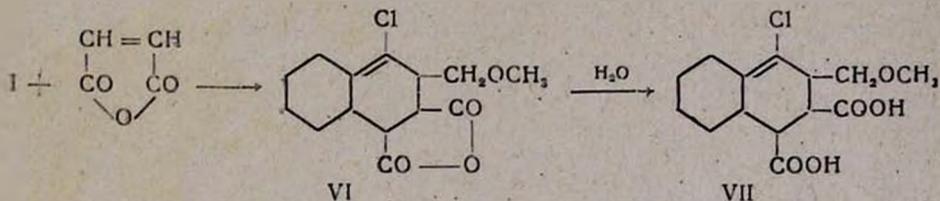
руется, образуя карбинол (IV). Отщеплением хлористого водорода от 1-хлор-2-метоксиметил-1-этинилциклогексана (II) получается 1-этинил-2-метоксиметил-1-циклогексен (V). В спектре поглощения последнего найдены частоты 3286, 2087 и 1586 см^{-1} :



Окислением хлорида (I) перманганатом калия получены адипиновая и метоксиуксусная кислоты:



Хлорид (I) вступает в реакцию Дилса—Алдера с малеиновым ангидридом, давая соответствующий аддукт (VI). Последний легко гидролизуется с образованием 1-хлор-2-метоксиметил-3,4-дикарбокси- $\Delta^{1(9)}$ -окталины (VII):



Экспериментальная часть

Присоединение хлорметилового эфира к Δ' -циклогексенилацетилену. К 28 г Δ' -циклогексенилацетилена [5], растворенного в 50 мл сухого эфира, в присутствии 2 г хлористого цинка и пирогаллола при 10—12 добавлено по каплям 22 г хлорметилового эфира. Реакция велась 12 часов. Смесь дважды промыта водой, высушена сульфатом магния. После удаления растворителя получено 26 г (52,9%) смеси двух хлоридов (I, II). Остаток — 12 г смолы. После вторичной перегонки:

I фракция — 10 г (38,4%) 1-хлор-2-метоксиметил-1-этинилциклогексана (II), т. кип. 54—56°/4 мм; n_D^{20} 1,5180; d_4^{20} 1,0485. M_{RD} найдено 53,85; вычислено 50,69. Найдено %: Cl 19,37. $C_{10}H_{15}ClO$. Вычислено %: Cl 19,03.

С аммиачным раствором азотнокислого серебра дает белый осадок ацетиленида серебра.

II фракция — 16 г (61,6%) 1- Δ' -циклогексенил-1-хлор-3-метоксипропена (I), т. кип. 87—88°/3 мм; n_D^{20} 1,5200; d_4^{20} 1,0652. M_{RD} найдено 53,22; вычислено 51,76. Найдено %: Cl 19,31. $C_{10}H_{15}ClO$. Вычислено %: Cl 19,03.

Окисление 1- Δ' -циклогексенил-1-хлор-3-метоксипропена (I). К смеси 7 г хлорида (I) и 100 мл воды при интенсивном перемешивании добавлено маленькими порциями 23,5 г перманганата калия. Температура смеси поддерживалась в пределах 5—8°. На следующий день продукт отфильтрован, перекись марганца промыта несколько раз горячей водой. Водный слой солей органических кислот выпарен на водяной бане досуха. Соли кислот обработаны концентрированной соляной кислотой до кислой реакции (10 мл). Органические кислоты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После удаления растворителя отогнана метоксиуксусная кислота, т. кип. 95—97°/12 мм; n_D^{20} 1,4181 [6]. После ее отгонки выпали кристаллы адипиновой кислоты, т. пл. 148° (из спирта).

Температура плавления пробы смешения с известным образцом депрессии не дала.

1-Хлор-2-метоксиметил-3,4-дикарбокси- $\Delta^{1(9)}$ -окталин (VII). Смесь 14 г хлорида (I), 10 г малеинового ангидрида и 16 г ацетона нагревалась на водяной бане при 50° в течение 2 часов. После охлаждения ацетон удален в вакууме водоструйного насоса. К остатку добавлено 25 мл воды. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 3 часов. После охлаждения выпали белые кристаллы 1-хлор-2-метоксиметил-3,4-дикарбокси- $\Delta^{1(9)}$ -окталина (VII). Кристаллы отфильтрованы, промыты эфиром. Получено 18 г вещества (79,3%), т. пл. 192°. Найдено %: Cl 11,89; C 55,42; H 6,10. $C_{14}H_{19}ClO_5$. Вычислено %: Cl 11,73; C 55,53; H 6,28.

Конденсация 1-хлор-2-метоксиметил-1-этинилциклогексана (II) с циклогексаноном. К смеси 20 г порошкообразного едкого кали и 12 г хлорида (II) в 150 мл сухого эфира при комнатной температуре добавлено по каплям 7 г свежеперегнанного циклогексанона. Реакционная масса перемешивалась 12 часов. Продукт гидролизован водой (25 мл), экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 10,2 г (55,9%) карбинола (IV), т. кип. 136—138°/3 мм; n_D^{20} 1,5370; при стоянии закристаллизовался, т. пл. 46° (из бензола). Найдено %: C 67,51; H 8,92. $C_{16}H_{25}ClO_2$. Вычислено %: C 67,48; H 8,78.

Отщепление хлористого водорода от 1-хлор-2-метоксиметил-1-этинилциклогексана (II). 12 г едкого кали растворено в 20 мл этилового спирта при нагревании на водяной бане. После охлаждения к смеси добавлено по каплям 7 г 1-хлор-2-метоксиметил-1-этинилциклогексана, причем наблюдалось саморазогревание смеси. Смесь кипятилась на водяной бане при интенсивном перемешивании в течение 10 часов. Хлористый калий отфильтрован, промыт эфиром. Этанол удален под уменьшенным давлением. Остаток экстрагирован эфиром. После обычной обработки получено 3,5 г (62,2%) 1-этинил-2-метоксиметилциклогексана (V), т. кип. 98—99°/7 мм; n_D^{20} 1,4988; d_4^{20} 0,9050. M_{R_D} найдено 48,01; вычислено 45,35. Найдено %: C 80,32; H 9,02. $C_{10}H_{14}O$. Вычислено %: C 80,00; H 9,03.

В ы в о д ы

Хлорметиловый эфир в присутствии хлористого цинка присоединяется к Δ'-циклогексенилацетилену в положениях 1,4 и 3,4 с образованием 1-хлор-2-метоксиметил-1-этинилциклогексана (II) и 1-Δ'-циклогексенил-1-хлор-3-метоксипропена (I). Изучены некоторые превращения этих хлоридов.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 14 V 1964

Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոսունյան և Լ. Մ. Կասպյա

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LIX. Քլորմեթիլէթերի միացումը Δ'-ցիկլոհեքսեցիլացետիլէնին և ստացված քլորիդների մի քանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Հոդվածում ցույց է տրված, որ քլորմեթիլէթերը ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում է Δ'-ցիկլոհեքսեցիլացետիլէնին, առաջացնելով երկու քլորիդների (I և II) խառնուրդ: Ամենայն հավանականությամբ (I) քլորիդը գոյանում է 1,4-միացման պրոդուկտի (III) իզոմերացման հետևանքով, իսկ (II) քլորիդն ստացվում է 3,4-դիրքում քլորմեթիլէթերի միացումով: Ստացված երկու քլորիդների (I և II) կառուցվածքը հաստատված է ինֆրակարմիր սպեկտրների օգնությամբ և քիմիական փոխարկումների միջոցով: Այսպես, (II) քլորիդը արծաթի նիտրատի ամոնիակային լուծույթի հետ գոլացնում է ացետիլլենիդ, իսկ հիմքի ներկայությամբ կոնդենսվում է ցիկլոհեքսանոնի հետ, գոլացնելով համապատասխան (IV) կարբինոլը: 1-Քլոր-2-մեթօքսիմեթիլ-1-էթինիլցիկլոհեքսանից (II) քլորազրթին պոկելիս ստացվում է 1-էթինիլ-2-մեթօքսիմեթիլցիկլոհեքսեն (V): Մյուս կողմից (I) քլորիդը կալիումի պերմանգանատով օքսիդացնելիս ստացվել են ադիպինաթթու և մեթօքսիքացախաթթու: Բացի դրանից, (I) քլորիդը մալեինաՆիդրիդի հետ տալիս է (VI) ադուկտ, որը ջրով հեշտությամբ հիդրոլիզվելով գոլացնում է 1-քլոր-2-մեթօքսիմեթիլ-3,4-դիկարբօքի-Δ¹⁽⁹⁾-օկտալին (VII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 337 (1962).
2. Н. В. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. 58, 1747 (1936).
3. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 499 (1963).
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 184 (1964).
5. S. C. Hamlet, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc. 1951, 2652.
6. Словарь орг. соединений 2. ИЛ, Москва, 1949, 598.

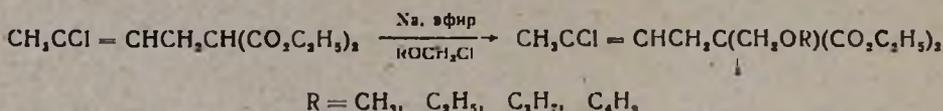
УДК 542.91+547.464.6

М. Г. Залинян и М. Т. Дангян

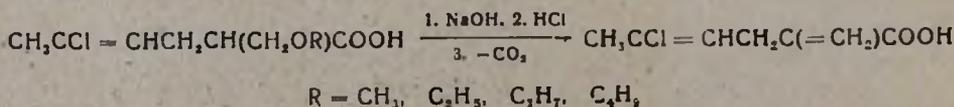
Получение некоторых алкоксиметил-γ-хлоркротилуксусных кислот

С целью изучения влияния алкоксиметильных радикалов на реакцию окисления соответствующих замещенных γ-хлоркротилуксусных кислот и на образование α-замещенных-δ-оксо-γ-капролактонов [1] нами синтезированы и охарактеризованы некоторые диэтиловые эфиры алкоксиметил-γ-хлоркротилмалоновых кислот и соответствующие уксусные кислоты.

Диэтиловые эфиры двузамещенной малоновой кислоты получены взаимодействием алкоксиметилхлоридов с натриевым производным диэтилового эфира γ-хлоркротилмалоновой кислоты [2] в абсолютном эфире по схеме:



Реакция протекает экзотермично и при прибавлении алкоксиметилхлоридов через 1—1,5 часа достигается нейтрализация. Выходы продуктов реакции составляют 42—48% и существенным образом зависят от порядка алкилирования малонового эфира. Введение алкоксиметильных радикалов в первой стадии алкилирования приводит к снижению выхода главного продукта. Диэтиловые эфиры алкоксиметил-γ-хлоркротилмалоновых кислот были гидролизваны водным раствором едкого натра и декарбоксилированы с получением соответствующих уксусных кислот. Декарбоксилирование необходимо проводить под уменьшенным давлением, так как при атмосферном давлении увеличивается выход одного и того же побочного продукта, быстро полимеризующегося в каучукоподобное вещество, которое нами ближе не исследовано. Предполагается, что при декарбоксилировании получается α-(γ-хлоркротил)-акриловая кислота за счет отщепления соответствующего спирта от алкоксигруппы, находящейся в β-положении относительно карбоксильной группы, подобно тому как это имеет место при декарбоксилировании α-алкоксиалкил-γ-хлораллилмалоновых кислот [3]:



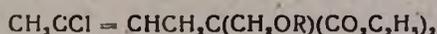
(Экспериментальная часть

Диэтиловые эфиры алкоксиметил-γ-хлоркротилмалоновых кислот. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и длинным обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещалось 150—200 мл абсолютного эфира, 11,5 г мелко нарезанного натрия и 0,5 моля диэтилового эфира γ-хлоркротилмалоновой кислоты. Смесь при перемешивании нагревалась на водяной бане при температуре кипения эфира до полного растворения натрия. После охлаждения при непрерывном перемешивании смеси к ней по каплям прибавлялось 0,5 моля алкоксиметилхлорида. Перемешивание продолжалось до исчезновения щелочной реакции (1—1,5 часа).

От прибавления некоторого количества алкоксиметилхлоридов реакционная смесь краснела, затем снова обесцвечивалась. После окончания реакции соль растворялась в воде, эфирный слой отделялся и высушивался над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме.

Выходы диэтиловых эфиров алкоксиметил-γ-хлоркротилмалоновых кислот, рассчитанные на диэтиловый эфир γ-хлоркротилмалоновой кислоты, константы и данные элементарных анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1



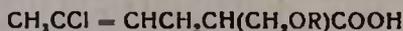
| R | Выход в % | Т. кип. в °С/мм | Молекулярные формулы | n _D ²⁰ | d ₄ ²⁰ | MR _D | | Анализ Сl в % | |
|-------------------------------|-----------|-----------------|---|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|---------------|-----------|
| | | | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| CH ₃ | 44,4 | 145—150/9—10 | C ₁₂ H ₂₁ O ₃ Cl | 1,1026 | 1,4538 | 71,58 | 71,81 | 11,7 | 11,9 |
| C ₂ H ₅ | 42 | 150—160/11 | C ₁₄ H ₂₃ O ₃ Cl | 1,0810 | 1,4512 | 76,38 | 76,43 | 12,32 | 11,5 |
| C ₃ H ₇ | 46,1 | 150—162/10 | C ₁₅ H ₂₅ O ₃ Cl | 1,0660 | 1,4510 | 80,09 | 81,04 | 10,92 | 11,07 |
| C ₄ H ₉ | 48,3 | 153—162/3 | C ₁₆ H ₂₇ O ₃ Cl | 1,0562 | 1,4520 | 85,45 | 85,45 | 10,46 | 10,6 |

Алкоксиметил-γ-хлоркротилуксусные кислоты. Смесь 0,33 моля диэтилового эфира алкоксиметил-γ-хлоркротилмалоновой кислоты и 40 г (1 моль) едкого натра в 40 мл воды при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение 3—4 часов. При этом сначала раствор краснел, затем затвердевал и обесцвечивался. Полученная твердая масса растворялась в воде, неомыленный продукт экстрагировался эфиром, водный слой подкислялся соляной кислотой. Маслянистый слой отделялся от водного, последний трижды экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки присоединялись к основному веществу и высушивались над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток декарбоксилировался на сплаве Вуда при

100—120° в вакууме водоструйного насоса и перегонялся под уменьшенным давлением.

Константы и данные элементарных анализов приведены в таблице 2.

Таблица 2'



| R | Выход в % | Т. кип. в °С/мм | Молекулярные формулы | d_4^{20} | n_D^{20} | MR _D | | Анализ Сl в % | |
|-------------------------------|-----------|-----------------|---|------------|------------|-----------------|-----------|---------------|-----------|
| | | | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| CH ₃ | 57,2 | 137—147/4 | C ₈ H ₁₃ O ₂ Cl | 1,1450 | 1,4710 | 46,98 | 46,72 | 18,31 | 18,44 |
| C ₂ H ₅ | 46 | 135—150/5 | C ₉ H ₁₅ O ₂ Cl | 1,1075 | 1,4665 | 51,36 | 51,33 | 16,80 | 17,18 |
| C ₃ H ₇ | 48,2 | 150—162/5 | C ₁₀ H ₁₇ O ₂ Cl | 1,0848 | 1,4660 | 56,28 | 55,94 | 15,72 | 16,09 |
| C ₄ H ₉ | 42,3 | 158—169/9 | C ₁₁ H ₁₉ O ₂ Cl | 1,0708 | 1,4658 | 60,69 | 60,55 | 14,92 | 15,10 |

Выводы

Взаимодействием алкоксиметилхлоридов с натриевым производным диэтилового эфира γ-хлоркротилмалоновой кислоты в среде абсолютного эфира получены с выходами 42—48% диэтиловые эфиры алкоксиметил-γ-хлоркротилмалоновых кислот.

Гидролизом и декарбоксилированием диэтиловых эфиров алкоксиметил-γ-хлоркротилмалоновых кислот получены алкоксиметил-γ-хлоркротилуксусные кислоты.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 15 V 1964

Մ. Գ. Զալինյան և Մ. Թ. Դանգյան

ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԼԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-Դ-ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼՔՍՍԱԽԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Դ-քլորկրոտիլքացախաթթուների օքսիդացման ռեակցիայի վրա ալկոքսիմեթիլ ռադիկալների ազդեցությունն ուսումնասիրելու և α-փոխարկված δ-օքսո-γ-կապրոլակտոններ ստանալու նպատակով սինթեզել և բնութագրել ենք մի քանի ալկոքսիմեթիլ-γ-քլորկրոտիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերներ և նրանց համապատասխան քացախաթթուները: Սինթեզն իրականացրել ենք էթերի միջավայրում γ-քլորկրոտիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերի նատրիումական ածանցյալի և ալկոքսիմեթիլքլորիդների փոխազդեցությամբ: Ալկիլման առաջին աստիճանում մալոնաթթվի էսթերի հետ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը կոնդենսելիս երկտեղակալված մալոնաթթվի էսթերների ելքերը կազմում են տեսականի ±2—45%-ը: Ներմուծման հակառակ կարգի դեպքում հիմնական նյութի ելքը ալկիլի ցածր է լինում:

Ալիօքսիմեթիլ-γ-քլորկրոտիլմալոնատիթուների դիէթիլէսթերները հիդրոլիզի և ապա ցածր ննջման տակ դեկարբօքսիլման ենթարկելով ստացել ենք պոլիմերվելու հատկութիւն ունեցող մի նյութ և ալիօքսիմեթիլ-γ-քլորկրոտիլ-քացախատիթուներ, որոնք օպտազործել ենք α-ալիօքսիմեթիլ-ն-օքսո-γ-կապրոն-լակտոնների սինթեզում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, А. А. Дургарян, Научные труды ЕГУ 44, 25 (1954); М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, там же 53, 15 (1956); 60, 9 (1957).
2. Г. Т. Татевосян, М. И. Меликян, М. Г. Тутерян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТН 5—6, 46 (1944).
3. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназирян, Г. А. Маркарян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 489 (1961).

УДК 541.124+542.938+542.955+547.397

Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян и М. О. Меликян

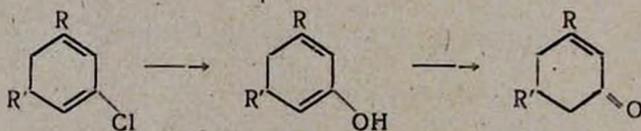
К вопросу о механизме реакции серноокислотного гидролиза хлоридов винильного типа

Способность соединений, содержащих атом хлора при этиленовой связи, подвергаться серноокислотному гидролизу с образованием соответствующих карбонильных соединений была установлена давно. Однако серноокислотный гидролиз хлоридов винильного типа долгое время не находил синтетического применения, что объясняется меньшей доступностью хлорвинильных производных по сравнению с соответствующими карбонильными производными. За последнее время некоторые хлориды винильного типа, являющиеся полупродуктами и отходами химических производств, стали доступными и дешевыми веществами, в связи с чем приобрела практический смысл и реакция их серноокислотного гидролиза.

Эта реакция все чаще используется для установления строения непредельных хлорпроизводных, а также в синтезе различных карбонилсодержащих соединений; реакция серноокислотного гидролиза хлорвинильных производных неоднократно применялась для получения альдегидов, кетонов, кислот, кетокислот и аминокетовов жирного и ароматического ряда.

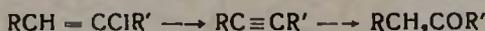
Высказывались некоторые предположения о механизме этой реакции.

Так, по мнению Клагеса и Кневенагеля [1], серноокислотный гидролиз хлорциклогексадиенов в циклогексеноны происходит через обмен атома хлора на гидроксильную группу с последующей кетонизацией энзола:



Представление о данном превращении как о реакции нуклеофильного замещения не соответствует общеизвестному факту неспособности хлоридов винильного типа к реакциям двойного обмена; к тому же оно не объясняет каталитического действия кислоты. Таким образом, высказывание Клагеса и Кневенагеля является лишь формально-схематическим изображением общего итога реакции, соответствующим представлениям прошлого столетия и ничего не говорящим об ее истинном механизме.

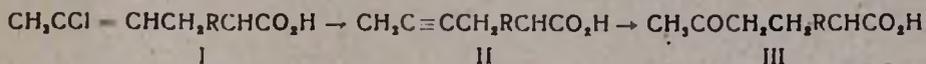
Согласно другому предположению, при взаимодействии с серной кислотой непредельный хлорид сначала подвергается дегидрохлорированию, после чего имеет место гидратация ацетиленового производного



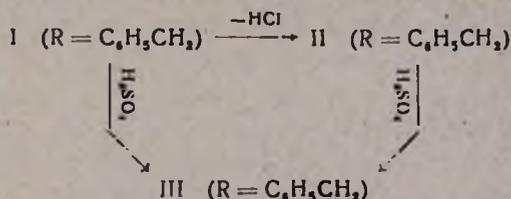
Это предположение было заведомо маловероятным, так как хлориды винильного типа дегидрохлорируются значительно труднее насыщенных хлоридов и в лите-

ратуре нет никаких указаний о дегидрохлорирующих свойствах серной кислоты в отношении этих соединений. Кроме того, гидратация ацетиленовых соединений серной кислотой в отсутствие солей металлов далеко не всегда протекает с такими высокими выходами, с какими обычно образуются продукты сернокислотного гидролиза. Если бы, наконец, продукты гидролиза получались гидратацией ацетиленовых производных, образующихся в результате элиминирования хлористого водорода, то для несимметрично построенных хлорвинильных соединений было бы возможно образование двух изомерных продуктов с различным расположением карбонильной группы, чего, однако, ни разу не наблюдалось при сернокислотном гидролизе непредельных хлоридов.

Окончательная проверка этого предположения проведена на примере бензил-(γ -хлор)-кротилуксусной кислоты (I, $R=C_6H_5CH_2$). Если получающаяся при ее гидролизе α -бензил- γ -ацетилмвясляная кислота (III, $R=C_6H_5CH_2$) образуется отщеплением хлористого водорода и последующей гидратацией кислоты ацетиленового ряда (II, $R=C_6H_5CH_2$)



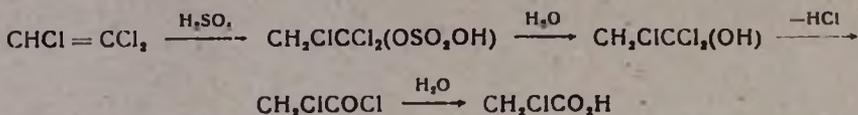
то из ацетиленовой кислоты (II, $R=C_6H_5CH_2$) в условиях сернокислотного гидролиза должна образоваться та же кетокислота (III, $R=C_6H_5CH_2$), причем выход последней должен быть не меньше того выхода, с которым она образуется при гидролизе бензил-(γ -хлор)-кротилуксусной кислоты. Менее вероятно было образование при гидратации ацетиленовой кислоты изомерной кетокислоты- α -бензил- β -пропионилпропионовой. Кислота (I, $R=C_6H_5CH_2$) была переведена в кетокислоту обоими путями:



Несмотря на то, что в обоих случаях была выделена только кетокислота (III, $R=C_6H_5CH_2$), общий вид реакционной смеси, кислота II + H_2SO_4 , выделявшей значительные количества сернистого ангидрида и содержавшей смолистые продукты окисления, а также незначительный выход кетокислоты (18,6% вместо 85,6%, полученных другим путем), совершенно определенно указывали на то, что предположение о промежуточном образовании ацетиленовых соединений не соответствует действительному механизму реакции сернокислотного гидролиза хлоридов винильного типа.

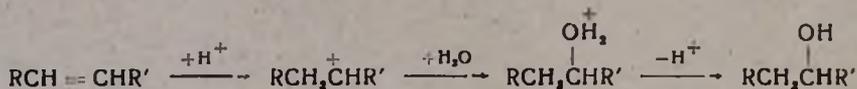
В рассматриваемом превращении, подобно тому, как это имеет место при гидролизе соединений с кратными связями между атомами углерода и азота, гидролитическому расщеплению должна предшествовать реакция присоединения. С этой точки зрения наиболее правдоподобными являются представления Симона и Шавана [2], разработавших способ получения хлоруксусной кислоты пропусканьем газообразного трихлорэтилена в нагретую до 160–180° 85%-ную серную кислоту. По мнению этих авторов, образование хлоруксусной кислоты происходит через последовательно про-

текающие реакции присоединения серной кислоты, омыления сложного эфира и гидролиза хлорангидрида хлоруксусной кислоты:

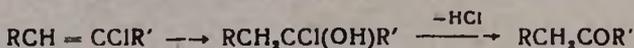


Таким образом, сернокислотный гидролиз хлоридов винильного типа сводится к электрофильному присоединению серной кислоты по этиленовой связи с последующим гидролизом продукта присоединения.

Известно, что родственная реакция гидратации этиленовых углеводородов с помощью серной кислоты, особенно в ее приложении к олефинам с разветвленной цепью, протекает в основном путем непосредственного присоединения иона гидроксид-иона (вернее, молекулы воды) к промежуточному карбениевому иону [3]:

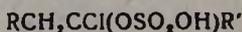


Можно допустить, что и в реакции сернокислотного гидролиза нуклеофильной частицей, присоединяющейся к промежуточному карбениевому иону, является не сульфат-ион, а ион гидроксид-иона:



Надо полагать, что реакция в основном так и протекает при ее осуществлении с разбавленной кислотой при высоких температурах в жидкой или парообразной фазе. Однако это представление, усматривающее в катализаторе-кислоте всего только источник протонов, не объясняет специфического действия концентрированной серной кислоты, вызывающей уже при комнатной температуре скоротечную реакцию, нередко протекающую с выходами, близкими к количественным; при применении же разбавленной серной кислоты или других кислот требуется продолжительное нагревание и продукты гидролиза, как правило, образуются с невысокими выходами, а во многих случаях и вовсе не образуются. Особенно гладкое протекание реакции в концентрированной серной кислоте могло бы быть объяснено тем, что в этом случае гидролизуемое вещество полностью растворено в кислоте и реакция происходит в гомогенной среде, между тем как при применении разбавленной серной или соляной кислоты реакционная смесь состоит из двух взаимно нерастворимых или малорастворимых слоев. Опыт продолжительного кипячения раствора бутил-(γ-хлор)-критилуксусной кислоты (I, R=C₄H₉) в 85%-ной уксусной кислоте показал, однако, что в этом случае, несмотря на гомогенность среды и наличие источника протонов, правда менее эффективного, чем серная кислота, исходное вещество осталось практически неизменным.

Таким образом, причину специфического действия концентрированной серной кислоты следует искать в свойствах продукта присоединения кислоты к хлорвинильному производному:

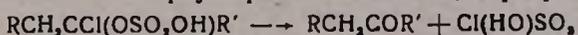


В литературе, насколько нам известно, нет никаких сведений не только о свойствах, но и о самом существовании α -хлоралкилсульфатов. По-видимому, α -хлоралкилсульфаты, подобно соответствующим спиртам, являются совершенно неустойчивыми соединениями, разлагающимися в момент своего образования независимо от присутствия или отсутствия воды в реакционной среде. Но в таком случае продукт „гидролиза“ должен образовываться уже при взаимодействии хлорвинилового соединения со 100%-ной серной кислотой до ее разбавления водой.

Для проверки этого предположения были проведены опыты взаимодействия бутил-(γ -хлор)-кротилуксусной кислоты (I, $R=C_4H_9$) с низкопроцентным олеумом (1—2% свободного серного ангидрида).

При этом были сделаны попытки выделить продукт реакции путем обработки реакционной смеси, до ее разбавления водой, четыреххлористым углеродом, в котором α -бутил- γ -ацетилмасляная кислота (II, $R=C_4H_9$) хорошо растворима. Попытки эти не имели успеха и оказались заведомо неудачными, так как выяснилось, что четыреххлористый углерод не извлекает кислоты (III, $R=C_4H_9$) из растворов в концентрированной серной кислоте и низкопроцентном олеуме, приготовленных растворением готовой кислоты (III, $R=C_4H_9$) в этих растворителях. Невозможность извлечения исходной органической кислоты или продукта ее гидролиза до разбавления смеси водой, по-видимому, объясняется тем, что эти кислоты находятся в растворе в виде соединений типа ацидных солей, образуемых уксусной кислотой и ее производными с безводной серной кислотой [4].

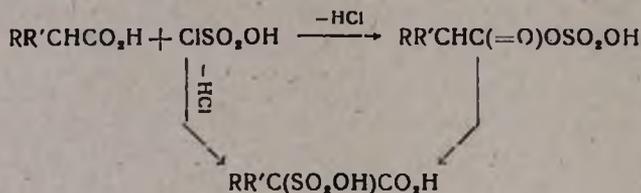
С другой стороны, проведенные опыты выяснили следующее: при смешении бутил-(γ -хлор)-кротилуксусной кислоты с низкопроцентным олеумом, подобно тому как это происходит с содержащей воду концентрированной серной кислотой, имеет место обильное и бурное выделение хлористого водорода, сопровождаемое вспениванием реакционной смеси, заканчивающимся в течение непродолжительного времени; при применении 85%-ной серной кислоты и низкопроцентного олеума выделяется почти одинаковое количество хлористого водорода. Таким образом, неустойчивый продукт присоединения серной кислоты к исходному ненасыщенному хлориду уже в момент своего образования подвергается негидролитическому расщеплению. О природе продуктов расщепления можно судить на основании того обстоятельства, что при замене 85%-ной серной кислоты низкопроцентным олеумом, несмотря на обычное выделение хлористого водорода, выход кетокислоты (III, $R=C_4H_9$) снижается до нескольких процентов вследствие образования значительных количеств продукта ее сульфирования. По-видимому, при разложении промежуточного продукта присоединения наряду с карбонильным соединением образуется вещество, которое в отсутствие воды оказывает сульфлирующее действие на имеющиеся в реакционной смеси органические кислоты. Этим веществом может быть хлорсульфоновая кислота, образующая по схеме:



Если в реакционной смеси присутствует вода, то она гидролизует хлорсульфоновою кислоту; при этом не исключается возмож-

Известия XVIII, 3—4

ность того, что некоторая часть аддукта гидролизуется до самопроизвольного разложения. Кроме того, если гидролиз производится кислотой, содержащей воду, некоторая часть карбонильного соединения может образоваться и непосредственным гидроксигированием промежуточного карбениевого иона. Если же вода отсутствует или имеющегося ее количества недостаточно для полного гидролиза хлорсульфоновой кислоты, последняя сульфурует имеющиеся в смеси органические кислоты, отчасти непосредственно, а в основном, по-видимому, через промежуточное образование замещенных ацетилсерных кислот, легко переходящих в соответствующие сульфокислоты [5]:



Экспериментальная часть

Сернокислотный гидролиз бензил-(γ-хлор)-критилуксусной кислоты. 8 г кислоты (I, R=C₆H₅CH₂) [6] при охлаждении водой и помешивании обработаны 8 мл 84,5%-ной серной кислоты (d=1,78). Обильное выделение хлористого водорода, сопровождающееся вспениванием, продолжалось около 10—15 минут. На следующий день к густой темно-красной смеси прибавлено 8 мл воды и небольшими порциями присыпано 8 г сухого поташа. Смесь с осадком соли несколько раз обработана эфиром, эфирный раствор промыт водой и высушен сернокислым натрием. После удаления большей части эфира получено кристаллическое вещество, которое было отжато и высушено. Получено 6,32 г (85,6%) бесцветных кристаллов с т. пл. 63—64°, перегоняющихся с небольшим разложением при 192—195°/7 мм. Найдено %: С 70,54; Н 7,44. С₁₃Н₁₆О₃. Вычислено %: С 70,91; Н 7,28.

Семикарбазон, перекристаллизованный из спирта, имел т. пл. 153—155°.

Бензил-(бутин-2-ил)-уксусная кислота (II, R=C₆H₅CH₂). 6,3 г кислоты (I, R=C₆H₅CH₂) дегидрохлорированы кипячением с раствором 4,5 г едкого кали в 10 г спирта в течение 18 часов. Охлажденная смесь подкислена разбавленной соляной кислотой, продукт извлечен бензолом, раствор промыт водой и высушен сернокислым натрием. После отгонки бензола осталось густое, желтоватое масло, вскоре закристаллизовавшееся. Отжатые кристаллы трижды перекристаллизованы из разбавленного спирта. Получено 3,4 г (63,6%) вещества с т. пл. 91—93°. Найдено %: С 77,41; Н 7,41. С₁₃Н₁₆О₂. Вычислено %: С 77,23; Н 6,93.

Действие серной кислоты на бензил-(бутин-2-ил)-уксусную кислоту. К 2,66 г ацетиленовой кислоты (II, $R=C_6H_5CH_2$) при охлаждении ледяной водой и помешивании постепенно прилито 2,35 мл серной кислоты ($d=1,78$). Все условия опыта были те же, что и при сернокислотном гидролизе кислоты (I, $R=C_6H_5CH_2$). После стояния в течение суток реакционная смесь черно-бурого цвета, выделявшая сернистый газ, разбавлена 3 мл воды и серная кислота частично нейтрализована прибавлением 1,25 г сухой соды. Смесь несколько раз обработана эфиром, раствор промыт небольшим количеством воды и высушен. После удаления эфира осталась вязкая смолистая масса. Была сделана попытка перегнать остаток в вакууме; в широком температурном интервале $190-230^\circ/7$ мм перегналось очень немного вязкого вещества, а основная масса продукта представляла собой черную неперегоняющуюся смолу. Получено 0,54 г (18,6%) закристаллизовавшегося в приемнике вещества, которое после перекристаллизации из водного спирта имело т. пл. $63-64^\circ$. Смешанная проба с кетокислотой (III, $R=C_6H_5CH_2$), полученной сернокислотным гидролизом кислоты (I, $R=C_6H_5CH_2$), плавилась при той же температуре.

Действие уксусной кислоты на н-бутил-(γ -хлор)-критилуксусную кислоту. Гомогенная смесь 10 г кислоты (I, $R=C_4H_9$) [6], 15 мл ледяной уксусной кислоты и 3 мл воды кипятилась 7 часов, после чего оставлена на ночь. На следующий день смесь, разбавленная большим количеством воды, несколько раз обработана эфиром, эфирный раствор трижды промыт водой и высушен. После отгонки эфира и перегонки остатка в вакууме получено 8,85 г масла с т. кип. $145-146^\circ/4$ мм и с n_D^{20} 1,4680. Найдено %: Cl 17,20. $C_{10}H_{17}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 17,31.

Исходная кислота практически не изменилась.

Действие 85%-ной серной кислоты и низкопроцентного олеума на н-бутил-(γ -хлор)-критилуксусную кислоту. В небольшой перегонной колбе 2,5 г кислоты (I, $R=C_4H_9$) обработаны 2,5 мл низкопроцентного олеума (1,4—1,6% свободного серного ангидрида). Выделяющийся хлористый водород* отводился в сосуд Тищенко, содержащий 75 мл 0,2 н. раствора едкого натра. Взаимодействие сопровождалось вспениванием, усиливавшимся при помешивании и прекратившимся через несколько минут.

В параллельном опыте 2,59 г кислоты (I, $R=C_4H_9$) в тех же условиях обработаны 2,5 мл 85%-ной серной кислоты.

* В другом опыте 17,5 г кислоты (I, $R=C_4H_9$) обработаны 17,5 мл того же низкопроцентного олеума. Выделяющийся газ отводился в раствор хлористого бария. После двухдневного стояния раствор хлористого бария слегка помутнел, но осадка не образовалось; таким образом, выделяющийся хлористый водород практически не содержал серного ангидрида.

На следующий день для поглощения щелочью оставшегося в сосудах (но не в самих реакционных смесях) газообразного хлористого водорода через колбочки и соединенные с ними сосуды Тищенко пропущен ток водорода. Результаты опытов приведены в таблице.

Таблица

| Концентрация H_2SO_4 в % | Количество кислоты (I, $R = C_4H_9$) в г | Израсходовано NaOH в г | Поглотилось HCl в г | Выход в % |
|----------------------------|---|------------------------|---------------------|-----------|
| 85 | 2,59 | 0,2869 | 0,2642 | 57,17** |
| 101,8—102 | 2,5 | 0,2425 | 0,2213 | 49,6** |

** Таким образом, примерно половина общего количество хлористого водорода остается растворенной в реакционной смеси.

а) Из реакционной смеси, полученной с 85%-ной серной кислотой, после обычной обработки выделено 2 г (84,8%) кетокислоты (III, $R = C_4H_9$), перегнавшейся при 143—146°/4 мм и образовавшей 2,54 г семикарбазона с температурой плавления после перекристаллизации из воды 140—141°; эти константы совпадают с найденными ранее [6].

б) Из реакционной смеси, полученной с низкопроцентным олеумом, при смешении с водой выделилось незначительное количество масла; разбавленный кислый раствор обработан эфиром. После удаления эфира от просушенного раствора осталось 0,37 г маслообразного продукта, из которого получено 0,215 г перекристаллизованного из воды семикарбазона с температурой плавления 140—141°; выход кетокислоты (III, $R = C_4H_9$) — 7,3%.

К кислому водному раствору после его обработки эфиром прибавлен раствор гидроокиси бария до нейтральной реакции на конго, раствор отфильтрован от осадка сернокислого бария и фильтрат выпарен. Желтоватый осадок бариевой соли сульфокислоты растворен в этиловом спирте, раствор отфильтрован и после удаления некоторой части спирта вещество осаждено прибавлением эфира. Осадок отфильтрован, несколько раз промыт сухим эфиром и высушен в вакуум-эксикаторе. Получено 2,76 г (67,8% из расчета на 2,5 г исходной кислоты) бариевой соли сульфокислоты в виде белого порошка. Найдено %: Ва 20,80. $(C_{10}H_{17}O_6S)_2Ba$. Вычислено %: Ва 20,58

Выводы

На примере замещенных γ -хлоркротилуксусных кислот подтверждено предположение Симона и Шаванна, согласно которому „сернокислотный гидролиз“ хлоридов винильного типа происходит путем присоединения серной кислоты к этиленовой связи хлорвинильного производного. Продуктами последующего негидролитического распада

неустойчивых замещенных α -хлоралкилсульфатов являются, по-видимому, хлорсульфоновая кислота и карбонильное соединение, образующееся в качестве конечного продукта реакции.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 IV 1964

Գ. Ց. Թաղևոսյան, Ա. Գ. Թերզյան և Մ. Օ. Մելիկյան

ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՏԻՊԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԾՄՄԲԱԹՔՎԱԿԱՆ ՀԻԴՐՈԼԻԶԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. մ փ ո փ ո լ մ

Վինիլային տիպի քլորիդների ծծմբաթթվական հիդրոլիզի վաղուց հայտնի սեպտիկան վերջին ժամանակներս ստացել է պրեպարատիվ նշանակություն շնորհիվ այն հանգամանքի, որ քլորվինիլային մի քանի ածանցյալների դարձել են էտանդին և մատչելի նյութեր:

Այդ ռեակցիայի մեխանիզմի մասին մի քանի հեղինակներ արել են տարբեր ենթադրություններ, ներկա աշխատանքում հաստատվում է Սիմոնի և Շավաննի կարծիքը, որի համաձայն վինիլային տիպի քլորիդների ծծմբաթթվական հիդրոլիզն ընթանում է քլորվինիլային ածանցյալի կրկնակի կապին ծծմբական թթվի էլեկտրաֆիլ միացումով: Յուրյց է տրված նաև, որ միջանկյալորեն գոյացող տեղակալված անկայուն α -քլորալիլսուլֆատները ենթարկվում են հիմնականում ոչ հիդրոլիտիկ քայքայման: Այդ քայքայման հավանական պրոդուկտներն են քլորսուլֆոնաթթուն և սեպտիկայի վերջնական արդյունք՝ կարբոնիլային միացությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. J. Klages, E. Knoevenagel, Ber. 27, 3019 (1894).
2. L. I. Simon, G. Chavanne, C. r. 176, 309 (1923).
3. C. F. H. Allen in Gilman's, Organic Chemistry 1. N.-Y., 1943, 639; F. C. Fuson, Advanced Organic Chemistry N.-Y., 1950, 54; A. R. Day, Electronic Mechanisms of Organic Reactions. N.-Y., 1950, 16; H. J. Lucas, D. Pressman, Principles and Practice in Organic Chemistry. N.-Y., 1949, 208.
4. М. И. Усанович, А. Наумова, ЖОХ 5, 712 (1935); М. И. Усанович, В. Тартаковская, А. Олейникова, ЖФХ 7, 923 (1935); М. И. Усанович, Т. Сумарокова-В. Удовенко, ЖОХ 9, 1967 (1939).
5. H. J. Backer, W. G. Burgers, J. Chem. Soc. 123, 233 (1925); H. J. Backer, J. H. de Vos, Rec. trav. chim. 43, 297 (1934).
6. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, ЖОХ 17, 975 (1947).

А. А. Дургарян и А. О. Агумян

Исследование реакции стирола с 1,3-дихлорбутеном-2 под действием перекиси бензоила и четыреххлористого олова

Известно, что 1,3-дихлорбутен-2 под действием катализаторов Фриделя—Крафтса теломеризуется с диеновыми мономерами [1] и подвергается поликонденсации с выделением хлористого водорода [2].

Нами [3, 4] показано, что 1,3-дихлорбутен-2 сополимеризуется с с винилацетатом и с малеиновым ангидридом по радикальному механизму, причем в первом случае происходит передача цепи через молекулы 1,3-дихлорбутена-2 со слабым ингибированием реакции.

Так как стирол при радикальной сополимеризации является активным мономером, а его радикал пассивным по сравнению с винилацетатом и его радикалом, то интересно было исследовать влияние этих факторов на передачу цепи через 1,3-дихлорбутен-2 и ингибирующее влияние последнего при этой сополимеризации. Целью настоящей работы являлось также исследование реакции 1,3-дихлорбутена-2 со стиролом под действием четыреххлористого олова.

Описание опытов. Очистка реагентов проведена по прописям, предложенным для стирола [5], 1,3-дихлорбутена-2 и перекиси бензоила [3], четыреххлористого олова [6] и бензола [7].

Сополимеризация 1,3-дихлорбутена-2 со стиролом под действием перекиси бензоила проведена в массе при $70 \pm 0,2^\circ\text{C}$ в закрытых ампулах под действием 1 мол. % перекиси бензоила. При очистке сополимера в качестве растворителя использован бензол, а в качестве осадителя — метанол. Сополимер переосажден трижды и высушен в вакуум-сушилке до постоянного веса.

Реакция 1,3-дихлорбутена-2 со стиролом под действием четыреххлористого олова проведена и в массе (25°), и в бензольном растворе при $30 \pm 0,2^\circ$ в закрытых ампулах и в колбе с обратным холодильником. Конец холодильника через хлоркальциевую трубку был соединен с поглотителем хлористого водорода. Из реакционной смеси катализатор удален промыванием сперва разбавленной соляной кислотой, а потом два раза дистиллированной водой. После сушки продукт переосажден вышеуказанным образом.

Количество выделившегося хлористого водорода определено титрованием содержания поглотителя и водного раствора, полученного после промывания реакционной смеси.

Определение двойных связей окислением надбензойной кислотой. Смесь 0,25—0,52 г сополимера и 10—20 мл (0,3—0,43 моля) хлороформного раствора надбензойной кислоты оставлена при комнатной температуре на сутки, после чего йодометрически определен избыток надбензойной кислоты. Определение двойных связей методом бромирования проведено по описанному методу [8].

Обсуждение результатов

Исследовалась зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации стирола с 1,3-дихлорбутеном-2 под действием перекиси бензоила при малых процентах превращения. По полученным данным, используя дифференциальное уравнение состава сополимера [9], рассчитаны относительные активности мономеров ($r_1 = 15 \pm 3,7$; $r_2 = 0 \pm 0,03$). Экспериментальные точки и теоретически

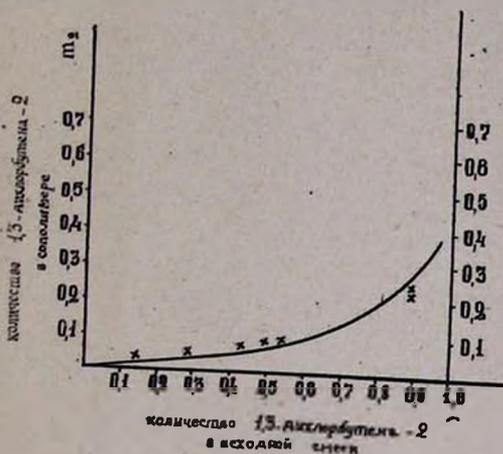


Рис. 1.

рассчитанная кривая приведены на рисунке 1. Эти данные подтверждают малую активность 1,3-дихлорбутена-2.

Определена скорость сополимеризации стирола с 1,3-дихлорбутеном-2 ампульным методом. Как видно из данных рисунка 2, как и в случае сополимеризации 1,3-дихлорбутена-2 с винилацетатом, с повышением количества первого в смеси скорость сополимеризации уменьшается, что, по нашему мнению, обусловлено в основном меньшей

реакционной способностью молекулы 1,3-дихлорбутена-2 по сравнению с реакционной способностью радикала последнего.

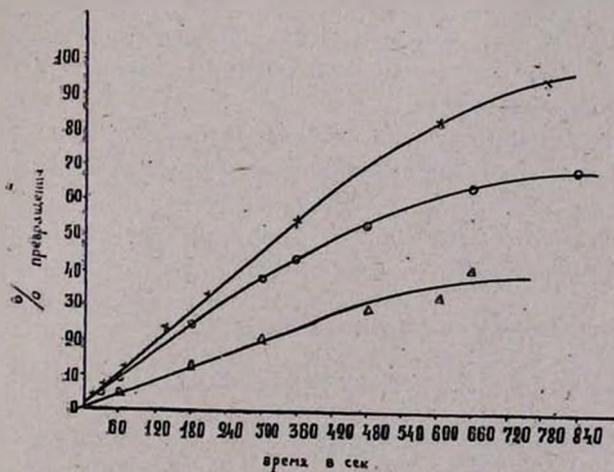


Рис. 2.

Молекулярные веса полученных сополимеров (см. табл. 1) подчиняются тем же закономерностям, что и в случае сополимеризации с винилацетатом, т. е. чем выше количество 1,3-дихлорбутена-2 в смеси, тем ниже молекулярный вес сополимера. Это можно объяс-

нить передачей цепи через молекулы 1,3-дихлорбутена-2, что подтверждается наличием прямолинейной зависимости между $[\eta]$ и $[M_1]/[M_2]$.

Интересно, что в данном случае очень большой избыток 1,3-дихлорбутена-2 (98 мол. %) не препятствует протеканию реакции, тогда как в случае сополимеризации 1,3-дихлорбутена-2 с винилацетатом при меньших содержаниях 1,3-дихлорбутена-2 полимеризация практически не протекала. Это можно объяснить тем, что при передаче цепи получаемый радикал аллилового типа может иницировать полимеризацию стирола легче, чем винилацетата, т. е. в случае стирола 1,3-дихлорбутен-2 является передатчиком цепи без ингибирования.

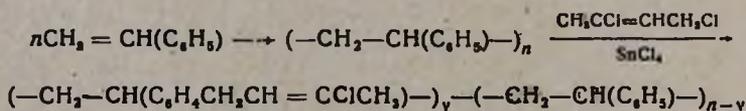
Таблица 1
Зависимость характеристической вязкости от состава исходной смеси при сополимеризации стирола с 1,3-дихлорбутеном-2 под действием перекиси бензоила

| Молярные доли 1,3-дихлорбутена-2 | | $[\eta]$ 100 мл/г (в бензоле при 30°) |
|----------------------------------|--------------|--|
| в исходной смеси | в сополимере | |
| 0,13 | 0,05 | 0,23 |
| 0,25 | 0,06 | 0,185 |
| 0,50 | 0,09 | 0,108 |

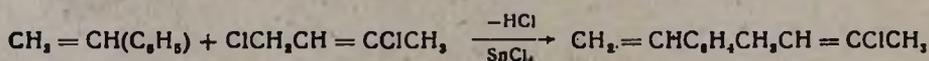
Заранее можно было ожидать, что взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 со стиролом под действием катализаторов Фриделя—Крафца будет сложным, так как возможны реакции теломеризации, сополимеризации и конденсации.

1. При протекании только теломеризации 1,3-дихлорбутена-2 со стиролом на каждую двойную связь продукт содержал бы два атома хлора.

2. Если бы протекала только полимеризация стирола и конденсация 1,3-дихлорбутена-2 с полистиролом



или после конденсации стирола с 1,3-дихлорбутеном-2 по реакции



имела бы место сополимеризация стирола с 3-хлор-2-бутенилстиролом, то каждому атому хлора соответствовало бы не менее одной двойной связи и имело бы место выделение эквивалентного количества хлористого водорода.

3. Если бы протекала только сополимеризация, то вышеприведенные зависимости между количеством двойных связей и содержанием хлора в продукте не соблюдались бы и реакция протекала бы без выделения хлористого водорода.

Возможно также одновременное протекание этих реакций.

Таблица 2

Зависимость содержания хлора у двойных связей в продукте реакции и количества выделившегося хлористого водорода от состава исходной смеси (полимеризация в массе при 25°, 1 мол. % SnCl₄)

| Молярные доли 1,3-дихлорбутена-2 в исходной смеси | Содержание хлора в сополимере в % | Эквивалентный вес на два атома хлора | Эквивалентный вес на одну двойную связь | | Количество дихлорбутена, вошедшего в сополимер в результате поликонденсации в % | Выход сополимера в % |
|---|-----------------------------------|--------------------------------------|---|---------------------------------|---|----------------------|
| | | | бромирование | окисление надбензойной кислотой | | |
| 0,95 | 47,00 | 151 | 581 | — | 0,38 | 18,3 |
| 0,80 | 35,00 | 203 | 620 | 602 | 0,12 | 53,7 |
| 0,67 | 26,69 | 264 | 800 | 833 | — | 51,0 |
| 0,50 | 22,40 | 317 | 893 | 763 | 2,3 | 59,1 |
| 0,50 | — | — | 769 | 869 | 0,8 | 64,9 |
| 0,33 | 5,60 | 1268 | 743 | 730 | — | 51,1 |

В полученном продукте определены количества хлора, а также двойных связей методами бромирования и окисления надбензойной кислотой. Одновременно определено количество выделившегося при реакции хлористого водорода (см. табл. 2). Установлена также зависимость характеристической вязкости сополимеров от состава исходной смеси мономеров (см. табл. 3).

Таблица 3

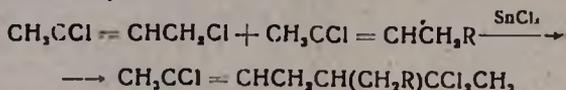
Зависимость характеристической вязкости сополимера от состава исходной смеси (полимеризация в массе при 25°, 1 мол. % SnCl₄, процент превращения ~95)

| Молярные доли 1,3-дихлорбутена-2 | | [η] 100 мл/г (в бензоле при 30°) |
|----------------------------------|--------------|-------------------------------------|
| в исходной смеси | в сополимере | |
| 0,50 | 0,09 | 0,038 |
| 0,54 | 0,12 | 0,046 |
| 0,66 | 0,17 | 0,040 |

Данные таблиц 2 и 3 показывают, что теломеризация 1,3-дихлорбутена-2 со стиролом не имеет места и что передача цепи через молекулы 1,3-дихлорбутена-2, если она имеет место, не лимитирует

молекулярного веса продукта. Данные таблицы 2 показывают, что реакция конденсации тоже является побочной: количество 1,3-дихлорбутена-2, вошедшее в состав сополимера вследствие конденсации, не превышает 2,3% от общего количества 1,3-дихлорбутена-2, содержащегося в полимере.

Таким образом, основной реакцией является сополимеризация стирола с 1,3-дихлорбутеном-2. Но при очень больших избытках 1,3-дихлорбутена-2 возможна и поликонденсация 1,3-дихлорбутена-2 с остатками 1,3-дихлорбутена-2 или с другими двойными связями сополимера согласно реакции:



Нам казалось невозможным по имеющимся у нас данным оценить вероятность протекания последней реакции. Знание структуры полученного полимера позволило бы выяснить этот вопрос. Однако, на основании ИК-спектров сополимера, этого сделать не удалось (продукт, содержащий 47% хлора, имеет три области поглощения, вероятно С—Сl-связи при 637,5; 665,6 и 668 см^{-1} и область поглощения двойной связи при 1665 см^{-1}).

Нами исследована также зависимость скорости реакции 1,3-дихлорбутена-2 со стиролом под действием четыреххлористого олова от концентрации этих реагентов в исходной смеси. Реакции проведены в ампулах при 30° в бензольном растворе. Данные рисунка 3 показывают, что с повышением концентрации катализатора (SnCl_4) реакция ускоряется (кривые 2 и 1) и индукционный период уменьшается. С увеличением концентрации 1,3-дихлорбутена-2 или уменьшением концентрации стирола индукционный период увеличивается (кривые 2—4). Согласно кривым 3 и 4, после индукционного периода скорости сополимеризации почти равны при равных концентрациях стирола и при избытке 1,3-дихлорбутена-2.

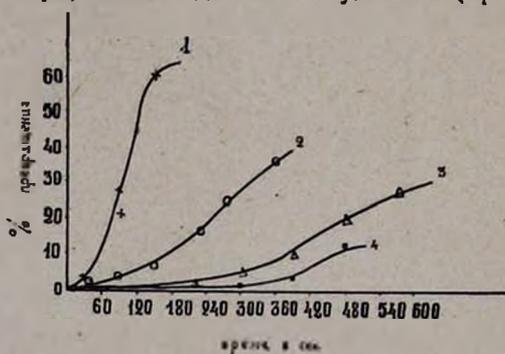


Рис. 3.

В ы в о д ы

Определением относительных активностей стирола и 1,3-дихлорбутена-2 при их сополимеризации под действием перекиси бензоила показано, что первый намного активнее второго. С повышением количества 1,3-дихлорбутена-2 в смеси характеристическая вязкость сополимера и скорость сополимеризации уменьшается.

При взаимодействии стирола с 1,3-дихлорбутеном-2 под действием четыреххлористого олова при 25—30° реакция теломеризации не имеет места, а реакция конденсации с выделением хлористого водорода имеет второстепенное значение. По всей вероятности, эта реакция является реакцией сополимеризации, но при очень больших избытках 1,3-дихлорбутена-2 может протекать и конденсация его с двойными связями сополимера без выделения хлористого водорода.

Ереванский государственный университет
Проблемная лаборатория кинетики
полимеризационных процессов

Поступило 6 XI 1963

Ս. Հ. Գուրգարյան և Ս. Հ. Սդումյան

ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ԱՆԱԳԻ ՏԵՏՐԱՔԼՈՐԻԴԻ ԱԶԴԵՑՈՒՅՅԱՆ ՏԱԿ ՍՏԻՐՈՒԼԻ ՈՒ 1,3-ԴԻՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-Ի ՄԻՋԵՎ ՏԵՂԻ ՈՒՆԵՑՈՂ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՅՑՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է բենզոլիլի պերօքսիդի ազդեցության տակ ստիրոլի հետ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի ռեակցիան 70 ± 0,2°-ում: Որոշվել են նրանց հարաբերական ակտիվությունները, իբրև M_2 մոնոմեր ընդունելով 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը: Գտնված է, որ $r_1 = 15 \pm 3,7$, $r_2 = 0 \pm 0,03$: Գտնվել է, որ ռեակցիայի մեջ մտնող խառնուրդում 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի քանակն ավելացնելիս համատեղ պոլիմերացման ռեակցիայի արագությունը և համատեղ պոլիմերի մոլեկուլային կշիռը իջնում են: Եղած տվյալներից հետևում է, որ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը շղթայի փոխանցող է, սակայն ինհիբիտորային հատկություն չի ցուցաբերում:

Ուսումնասիրվել է 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի ռեակցիան ստիրոլի հետ նաև անադի տետրաքլորիդի ազդեցության տակ 25—30°-ում, մասսայում և բենզոլային լուծույթում: Միաժամանակ որոշվել են ռեակցիայի ժամանակ անջատված քլորաջրածնի քանակը, համատեղ պոլիմերի մեջ հալոգենի և կրկնակի կապերի քանակները և համատեղ պոլիմերների բնութագրական մածուցիկությունները:

Ստացված տվյալներից արված է եզրակացություն, որ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը հիմնականում պոլիմերացվում է ստիրոլի հետ անադի տետրաքլորիդի ազդեցության տակ: Նշված ջերմաստիճաններում, տեղմերացման ռեակցիա տեղի չի ունենում, իսկ կոնդենսման ռեակցիան քլորաջրածնի անջատումով երկրորդական ռեակցիա է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Клебанский, А. Г. Саядян, М. Г. Бархударян, ЖОХ 28, 881 (1958).
2. А. Л. Клебанский, А. Г. Саядян, М. Г. Бархударян, ЖОХ 28, 569 (1958).
3. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 455 (1962).
4. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН 18 (1965), в печати.
5. Мономеры (сб. статей). ИЛ, Москва, 1951, 158.
6. А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, Высокотемп. хим. 5, 28 (1963).
7. Препаративная органическая химия. ГНТИХЛ, Москва, 1959, 159.
8. С. Вайбель, Идентификация органических соединений. ИЛ, Москва, 1957, 286.
9. К. Маю, Ф. М. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1594 (1944).

УДК 541.69+587.84

А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, Л. З. Казарян, С. Х. Геворкян,
Н. Е. Акопян и Л. Х. Хечумян

Исследования в области синтеза производных бензодиоксана

1. Некоторые аминовфиры 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты

С целью исследования фармакологических свойств некоторых амидов 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты Куу и Авакян [1] впервые получили эту кислоту конденсацией пирокатехина с этиловым эфиром α,β -дибромпропионовой кислоты с последующим омылением эфира.

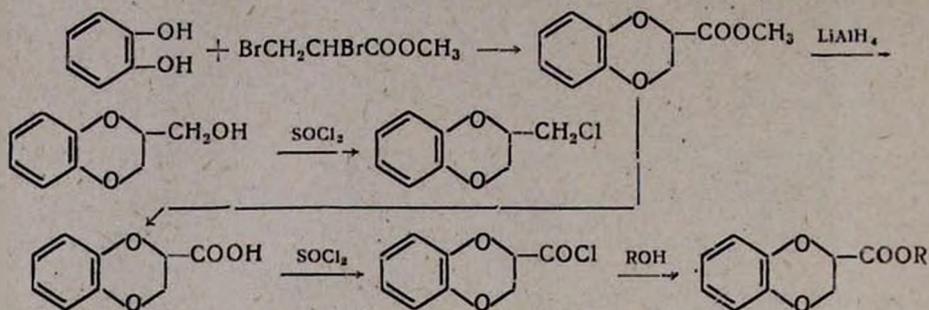
Повторив эту реакцию с некоторыми изменениями в деталях и применяя несколько больший избыток дибромиды, мы получили метиловый эфир 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты с 86%-ным выходом. Омылением эфира удалось выделить кислоту с хорошим выходом и с температурой плавления более высокой, чем указанная в литературе [1].

Для идентификации полученной 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты Куу и Авакян восстановили промежуточный этиловый эфир алюмогидридом лития до соответствующего карбинола. Действием хлористого тионила на кислоту ими был получен хлорангидрид. Мы повторили эти реакции. Хлорангидрид получен действием хлористого тионила в среде абсолютного бензола. 2-Оксиметил-1,4-бензодиоксан получен восстановлением метилового эфира кислоты алюмогидридом лития; и это вещество имеет температуру плавления более высокую, чем указанная в литературе [1]. Полученный из карбинола и хлористого тионила 2-хлорметил-1,4-бензодиоксан, впервые описан Фурно и Мадерни [2]. Хлорид мы получили в среде хлористого тионила с 90%-ным выходом.

Ренци [3] с целью исследования спазмолитических свойств синтезировал ряд аминовэфиров 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты с диалкиламиноэтанолами, α -метил-, β -метил- β -диалкиламиноэтанолами и другими аминоспиртами, однако, как указывает автор, эти соединения лишены спазмолитических свойств.

На основе разработанных методов синтеза производных бензодиоксана и с целью исследования фармакологических свойств нами был предпринят синтез небольшого ряда аминовэфиров 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты (см. таблицу).

Синтез указанных соединений был осуществлен по следующей схеме:



В качестве аминоспиртов были использованы диалкиламиноэтано-лы, диалкиламинопропано-лы, α -метил- γ -диалкиламинопропано-лы и не-которые другие диметил- и триметилзамещенные в алкиленовой цепи аналоги диалкиламинопропано-лов.

Для фармакологических исследований получены растворимые в воде хлоргидраты и йодалкаты. В таблице 1 приведены темпе-ратуры плавления кристаллических солей.

Исследование фармакологических свойств проводилось как в опытах на изоли-рованных органах, так и на целом животном.

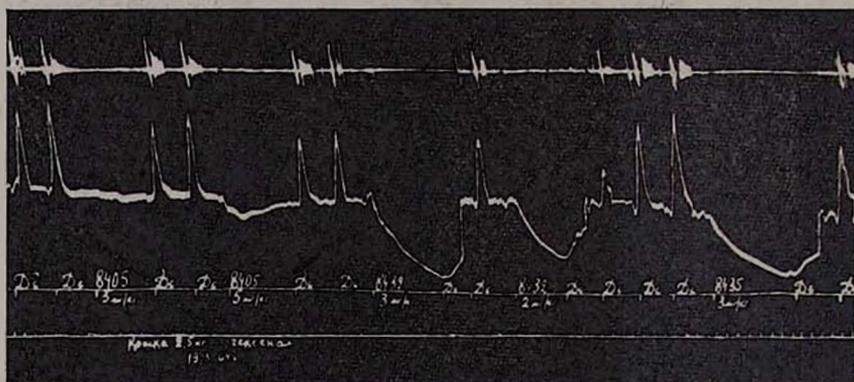


Рис. 1. Влияние препаратов на кровяное давление и эффекты субехолина (D_2). Опыт на наркотизированной кошке. Регистрация сверху вниз: дыхание, кровяное давление, отметка введения, отметка времени. Препарат 8405 (йод-метилат диэтиламиноэтилового эфира 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты) в дозе 3—5 мг/кг не оказывает особого влияния на дыхание, кровяное да-вление и эффекты субехолина. Препараты 8432 (йодметилат β,β -диметил- γ -ди-метиламинопропилового эфира 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты) и 8435 (йодметилат β,β -диметил- γ -диэтиламинопропилового эфира 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты) в дозе 3 мг/кг вызывают понижение кровяного давле-ния на 40—45 мм ртутного столба и полностью снимают эффект субехолина как на кровяном давлении, так и на дыхании.

Исследование фармакологических свойств проводилось как в опытах на изо-лированных органах, так и на целом животном.

На прямой мышце живота лягушки определялась способность препаратов из-менять тонус и высоту ацетилхолинового сокращения мышцы, на наркотизированных гексеналом кошках изучалось влияние препаратов на гипертензивные эффекты субе-холина (D_2) и адреналина. Испытание противосудорожной активности проводилось на



Таблица

| R | Выход в % | Т. кип. в С/мм | Молекулярные формулы | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ | MR _D | | Анализ N в % | | Т. пл. солей в °С | | |
|---|-----------|-------------------|---|------------------------------|------------------------------|-----------------|---------|----------------|---------|-------------------|-------------------|------------------|
| | | | | | | вычис- лено | найдено | вычис- лено | найдено | хлорид- ратов | йодмети- латов | йодэти- латов |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ | 62 | 160—161/2* | C ₁₄ H ₁₇ NO ₄ | 1,1292 | 1,5151 | 65,31 | 65,79 | 5,03 | 5,34 | 177—178 | 185—186 | — |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ | 62,4 | 172—173/2** | C ₁₅ H ₂₁ NO ₄ | 1,1613 | 1,5201 | 74,54 | 74,69 | 5,57 | 5,75 | 121—122 | 115—116 | — |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ | 67,5 | 178—180/2 | C ₁₄ H ₁₉ NO ₄ | 1,1539 | 1,5162 | 69,93 | 69,45 | 5,27 | 5,36 | — | 135—136 | 142—143 |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | 70,9 | 188—190/2 | C ₁₆ H ₂₃ NO ₄ | 1,0740 | 1,5090 | 79,16 | 79,10 | 4,77 | 4,98 | 120—121 | 118—119 | 140—141 |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | 83,6 | 185—186/2 | C ₁₅ H ₂₁ NO ₄ | 1,1063 | 1,5071 | 74,54 | 75,15 | 5,04 | 4,75 | 125—126 | 154—155 | 119—120 |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | 83,8 | 191—192/2 | C ₁₇ H ₂₅ NO ₄ | 1,0774 | 1,5030 | 83,78 | 84,35 | 4,55 | 4,59 | — | 127—128 | — |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | 83,5 | 168—170/2 | C ₁₆ H ₂₃ NO ₄ | 1,1046 | 1,5080 | 79,16 | 79,15 | 4,77 | 4,88 | — | 149—150 | — |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ | 65 | 175—177/2 | C ₁₈ H ₂₇ NO ₄ | 1,1446 | 1,5140 | 88,40 | 88,12 | 4,35 | 4,24 | — | — | — |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ C(C ₂ H ₅) ₂ | 72 | 179—181/2*** | C ₁₈ H ₂₃ NO ₄ | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ C(C ₂ H ₅) ₂ | 64 | 184—186/2 | C ₁₈ H ₂₃ NO ₄ | 1,0383 | 1,4920 | 88,40 | 89,80 | 4,77 | 4,54 | 169—170 | 175—176 | 166—167 |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ C(C ₂ H ₅) ₂ CH ₂ | 80,2 | 160—162/2 | C ₁₆ H ₂₃ NO ₄ | 1,0982 | 1,5071 | 79,16 | 79,51 | 4,35 | 4,10 | — | — | 143—144 |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ C(C ₂ H ₅) ₂ CH ₂ CH ₂ | 69,7 | 169—170/1 | C ₁₈ H ₂₇ NO ₄ | 1,0383 | 1,4920 | 88,40 | 89,80 | 4,77 | 4,79 | 166—167 | 174—175 | — |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ C(C ₂ H ₅) ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | 84,4 | 165—166/2 | C ₁₇ H ₂₅ NO ₄ | 1,1061 | 1,5100 | 79,16 | 79,32 | 4,41 | 4,35 | — | 165—166 | — |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ C(C ₂ H ₅) ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | 75,2 | 169—170/2 | C ₁₈ H ₂₅ NO ₄ | 1,1081 | 1,5148 | 92,42 | 91,25 | 4,54 | 4,81 | 190—191 | 198—199 | 163—164 |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ C(C ₂ H ₅) ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | 84,4 | 178—180/1 | C ₁₇ H ₂₅ NO ₄ | 1,1000 | 1,5050 | 83,78 | 82,87 | 4,17 | 4,39 | — | — | — |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ C(C ₂ H ₅) ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | 66,4 | 185—186/1 | C ₁₉ H ₂₉ NO ₄ | 1,0601 | 1,5030 | 93,02 | 93,48 | 4,55 | 4,47 | — | 169—170 | — |
| (C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ C(C ₂ H ₅) ₂ CH ₂ | — | — | — | — | — | — | — | 4,08 | 4,31 | — | — | 153—154 |

* В литературе [3] т. кип. 130°/0,15 мм.

** В литературе [3] т. кип. 132°/0,15 мм.

*** Отгон кристаллизуется и плавится при 55—56°.

белых мышцах. Анестезирующая активность изучалась на роговице глаза кролики по методу Ренье.

Результаты проведенных испытаний показали, что изученные соединения (четвертичные соли) в дозах 3—5 мг/кг веса животного вызывают понижение кровяного давления, причем выраженность гипотензивного действия зависит от строения аминокислотного компонента. Йодалкилаты диалкиламинопропаноловых и пропаноловых аминосферов не оказывают особого влияния на кровяное давление. Введение одного метильного радикала в аминпропаноловую цепь придает некоторую активность и α -метил- γ -диалкиламинопропаноловые эфиры уже понижают кровяное давление на 15—20 мм ртутного столба. Накопление метильных остатков в α, α, β -триметил- и α, β, β -триметил- γ -диалкиламинопроизводных доводит степень понижения до 30—40 мм ртутного столба (рис. 1).

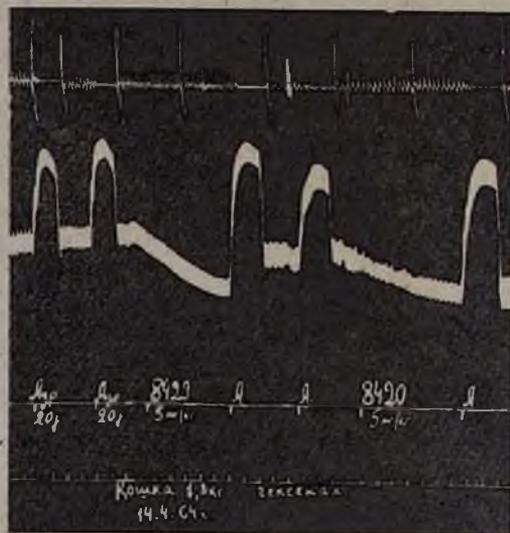


Рис. 2. Влияние препаратов на гипертензивный эффект адреналина. Опыт на наркотизированной кошке. Регистрация сверху вниз: дыхание, кровяное давление, отметка введения и отметка времени. Препараты 8429 (Йодметилат α, α -диметил- γ -диэтиламинопропилового эфира 1,4-бензодиоксана-2-карбоновой кислоты) и 8420 (Йодметилат α, β -диметил- γ -диметиламинопропилового эфира 1,4-бензодиоксана-2-карбоновой кислоты) в дозах 5 мг/кг не уменьшают, а даже увеличивают гипертензивный эффект адреналина.

Все соединения этого ряда в дозах 1—5 мг/кг не оказывают влияния на дыхание наркотизированных кошек. Они не обладают также выраженным Н-холинолитическим действием на прямой мышце живота лягушки; йодалкилаты в концентрациях $1 \cdot 10^{-6}$ снимают ацетилхолиновое сокращение на 10—50%. В опытах на наркотизированных кошках было показано, что аминосферны способны угнетать эффекты субехолина на дыхании и кровяном давлении. В дозах 2—3 мг/кг они уменьшают этот эффект на 40—90%, причем наиболее активны вещества с большим количеством метильных остатков в аминокислоте (рис. 1). У хлоргидратов это действие выражено слабо.

Исследование аденолитических свойств препаратов на наркотизированных кошках показало, что они не оказывают влияния в дозах 3—5 мг/кг, а в части случаев даже усиливают гипертензивный эффект адреналина (рис. 2).

Изучение активности аминоэфиров на холинореактивные структуры центральной нервной системы с точки зрения противосудорожной активности было проведено с использованием различных моделей судорожных состояний. Судороги вызывались холинолитическими веществами — никотином, ареколином, а также методом электрошока. Ни одно из веществ не обладает противосудорожным действием. Слабой анестетической активностью, равной 100—400 единицам Ренье на роговице глаза кролика обладают 1% растворы препаратов с двумя и тремя метильными радикалами в алкиленовой цепи.

Таким образом, исследованные аминоэфиры 1,4-бензодиазоксан-2-карбоновой кислоты проявили слабое ганглиоблокирующее и холинолитическое действие. Отдельные препараты обладали выраженным, но кратковременным гипотензивным действием. Вещества не проявили также противосудорожных, аденолитических и, за исключением некоторых соединений, анестетических свойств.

Экспериментальная часть

1,4-Бензодиазоксан-2-карбоновая кислота. 44 г пирокатехина в 500 мл абсолютного ацетона нагревают до растворения, вносят при перемешивании 138,2 г растертого в порошок безводного карбоната калия и нагревают до кипения. Затем, выключив водяную баню, приливают в течение 40—50 минут 147,6 г метилового эфира α,β -дибромпропионовой кислоты так, чтобы смесь равномерно кипела. Кипячение при перемешивании продолжают 20—22 часа, отсасывают осадок, тщательно промывают на фильтре абсолютным ацетоном. Отгоняют ацетон до объема 100—120 мл, по охлаждению вливают в 250 мл воды, извлекают эфиром, промывают эфирный раствор водой, сушат над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме при 136—137°/3 мм. Отгон кристаллизуется, промытые лигроином кристаллы плавятся при 51—53°. Выход 66,5 г (85,6%). Найдено %: С 61,94; Н 5,29; $C_{10}H_{10}O_4$. Вычислено %: С 61,89; Н 5,19.

Омыление. В круглодонную колбу вносят 77,6 г метилового эфира, помещают на кипящую водяную баню, выключают баню и при перемешивании приливают в течение 10 минут 400 мл 10%-ного раствора едкого натра*. Перемешивают еще 20 минут, переносят щелочной раствор в стакан, добавляют 200 мл воды и при охлаждении понемногу добавляют разбавленной 1:1 соляной кислоты. Выделившийся продукт отсасывают, промывают водой и сушат на воздухе. Выход 61,7 г (85,7%), т. пл. 124—125°. Перекристаллизованная из смеси этилацетат-бензол (1:5) кислота плавится при 125—126° (в литературе [1] указана т. пл. 119—120°).

* Прибавление щелочи в один прием и омыление на кипящей водяной бане снижает выход и понижает температуру плавления кислоты.

Хлорангидрид 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты. 45 г 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты в 250 мл абсолютного бензола нагревают до кипения, выключают баню и при перемешивании приливают в течение 20 минут 47,6 г хлористого тионила в 100 мл абсолютного бензола, кипятят 4 часа, отгоняют избыток хлористого тионила, бензол и остаток перегоняют в вакууме при 122—123°/2 мм. Отгон кристаллизуется и плавится при 56—57° (в литературе [1] указана т. пл. 56—57°). Выход 47,1 г (94,9%).

2-Оксиметил-1,4-бензодиоксан. К раствору 7,6 г алюмогидрида лития в 400 мл абсолютного эфира в течение 40 минут при перемешивании приливают раствор 19,4 г метилового эфира 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты в 150 мл абсолютного эфира. По окончании нагревают 4 часа и при охлаждении льдом приливают 40 мл воды. Отсасывают, промывают осадок эфиром, высушивают эфирный экстракт над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток сливают в стакан. Продукт кристаллизуется и плавится при 89—90°. Выход 14,4 г (86,7%). Перекристаллизация не отражается на температуре плавления (в литературе [1] указана т. кип. 85—86°).

2-Хлорметил-1,4-бензодиоксан. К 16,6 г 2-оксиметил-1,4-бензодиоксана при перемешивании приливают в течение 15 минут 30,0 г хлористого тионила. По окончании смесь нагревают на водяной бане в течение 5 часов, отгоняют избыток хлористого тионила и остаток перегоняют в вакууме при 107—109°/1 мм. Вторичная перегонка при 108—109°/1 мм дает 16,1 г продукта; d_4^{20} 1,2833; n_D^{20} 1,5660. Найдено %: Cl 19,16. $C_8H_9O_2Cl$. Вычислено %: Cl 19,20.

Аминоэфиры. К раствору 0,05 моля хлорангидрида в 100 мл абсолютного бензола приливают 0,07 моля соответствующего аминок спирта. Смесь нагревают на водяной бане в течение 4 часов, по охлаждении обрабатывают разбавленной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Отделив водный слой, насыщают его карбонатом калия и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

Все аминоэфиры получены по этому способу, кроме α,α -диметил- γ -диалкил-, α,α,β -триметил- γ -диалкил- и α,β,β -триметил- γ -диалкиламинопровиловых производных. Последние по окончании нагревания и охлаждения обрабатываются насыщенным раствором карбоната натрия. После высушивания растворитель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме.

Четвертичные соли. К раствору аминок эфира в абсолютном эфире приливают йодистый алкил, взятый с 20%-ным избытком. При стоянии выделяется соль, которую отсасывают и промывают абсолютным эфиром.

Хлоргидраты. К эфирному раствору аминок эфира при охлаждении приливают эфирный раствор хлористого водорода до значения

pH 4—4,5. Выделившийся хлоргидрат отсасывают и промывают абсолютным эфиром.

В ы в о д ы

Описан улучшенный способ получения 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты, ее метилового эфира, хлорангидрида, а также 2-оксиметилбензодиоксана и его хлорида.

Получен небольшой ряд аминоэфиров 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты. Исследование фармакологических свойств показало, что они в основном лишены выраженных, представляющих практический интерес фармакологических свойств.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 14 V 1964

Մ. Լ. Մ'Նճույան, Վ. Գ. Սֆրիկյան, Լ. Զ. Ղազարյան, Ս. Խ. Գևորգյան,
Ն. Ե. Հակոբյան և Լ. Խ. Խեչումյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԵՆԶՈԳԻՏՐՈՒՄԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

1. 1,4-Բենզոդիօքսան-2-կարբոնատրվի մի բանի ամինաէսթերներ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

1,4-Բենզոդիօքսանի ածանցյալների քիմիան և բիոլոգիան համեմատաբար քիչ են ուսումնասիրված: Ելնելով այս հանգամանքից, մշակված են 1,4-բենզոդիօքսան-2-կարբոնատրվի, նրա մեթիլալին էսթերի, քլորանհիդրիդի, 2-օքսիմեթիլբենզոդիօքսանի, նրա քլորիդի բարձր ելքերով ստացման մեթոդներ:

Սինթեզված են 1,4-բենզոդիօքսան-2-կարբոնատրվի մի քանի ամինաէսթերներ (աղյուս. 1), որոնց ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ այս խումբը զուրկ է պրակտիկ նշանակություն ունեցող բիոլոգիական հատկություններից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. Koo, S. Avakian, G. Y. Martin, J. Am. Chem. Soc. 77, 5373 (1955).
2. E. Fourneau, P. Maderni, J. de Lestrangle, J. Pharm. Chim. 18, 185 (1935).
3. L. Renzi, Gazz. Chim. Ital. 88, 214 (1958).

В. В. Довлатян и Э. Н. Амбарцумян

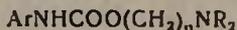
Синтез гербицидов

XV. Синтез и гербицидные свойства диалкиламиноалкил-N-арилкарбаматов

Ряд представителей производных карбаминовой кислоты: изопропил-N-фенилкарбамат (ИФК), изопропил-N-3-хлорфенилкарбамат (хлор-ИФК), 4-хлорбутин-2-ил-3-хлорфенилкарбамат (карбин) и другие — прочно вошли в сельскохозяйственную практику в качестве средств борьбы с однодольными сорняками в посевах ряда культур.

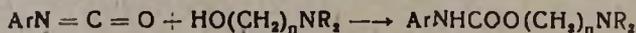
Будучи гербицидами корневого действия, эфиры карбаминовой кислоты в большинстве случаев применяются путем внесения их в почву. Некоторое исключение составляют соединения, содержащие в эфирном радикале карбоксильную группу или другие функции, наличие которых способствует растворению препаратов в воде. Благодаря сравнительно высокой гидрофильности указанные соединения в качестве гербицидов могут быть применены и при обработке зеленых растений [1].

Другой водорастворимой формой эфиров N-арилкарбаминовой кислоты могли быть хлористоводородные соли или соли четвертичных аммониевых оснований, получаемых на основе описанных в настоящей статье диалкиламиноалкил-N-арилкарбаматов со следующей общей формулой:



При осуществлении синтеза этих соединений мы учли также то обстоятельство, что, по имеющимся литературным данным, арилкарбаматы с аминной функцией в эфирном радикале испытаны только на инсектицидную активность [2].

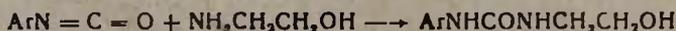
Синтез диалкиламиноалкил-N-арилкарбаматов был осуществлен нагреванием арилизоцианатов с аминоспиртами в среде сухого бензола:



Некоторые из синтезированных соединений представляют собой кристаллические вещества, а подавляющее большинство — густые маслообразные жидкости.

Полученные карбаматы, особенно N-3-хлорфенилпроизводные, перегоняются в вакууме с разложением. Поэтому большинство их выделить в чистом виде не удалось; эти основания идентифицированы в виде солянокислых солей или пикратов (см. табл. 1).

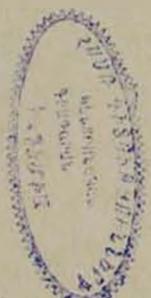
С целью установления влияния природы аминной функции на гербицидную активность соединений было интересно получить карбаматы с первичной аминной группой. Предполагалось конденсировать аминоалканола с арилизоцианатами, но на примере коламина и арилизоцианатов было показано, что при этом вместо ожидаемых аминоэфиров образуются N,N'-двузамещенные производные мочевины:



АННСООР

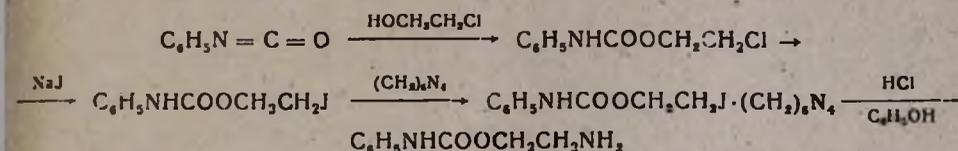
Таблица 7

| Гр | R | Молекулярные формулы | Молекулярный вес | Выход в % | Т кип в °С/мм | n _D ²⁰ | d ₄ ²⁰ | MRD | | Анализ N в % | | Т. пл. хлорид-рата в °С | Анализ Cl в % | | Т. пл. подмет-дата в °С | Анализ J в % | | Т. пл. пикрата в % | Анализ N в % | |
|---|--|--|------------------|-----------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|---------|-----------|--------------|-----------|-------------------------|---------------|-----------|-------------------------|--------------|-----------|--------------------|--------------|-----------|
| | | | | | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | | найдено | вычислено | | найдено | вычислено | | найдено | вычислено |
| C ₈ H ₁₁ | CH ₃ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | C ₈ H ₁₁ O ₂ N ₂ | 208 | 80,0 | 152—154/2 | 1,5400 | 1,1038 | 59,10 | 58,55 | 13,61 | 13,46 | 160—161 | 14,2 | 14,51 | 128—129 | 35,96 | 36,28 | 178—179 | 16,32 | 16,01 |
| C ₈ H ₁₁ N ₂ | CH ₃ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N ₂ Cl | 242,5 | 82,8 | т. пл. 69—70° | — | — | — | — | 11,25 | 11,55 | 161—162 | 12,33 | 12,74 | 169—170 | 32,86 | 33,03 | 177—178 | 15,28 | 14,91 |
| C ₈ H ₁₁ | CH ₃ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | C ₉ H ₁₃ O ₂ N ₂ | 236 | 70,0 | 135—137/5 т. пл. 47—49 | — | — | — | — | 11,51 | 11,86 | 143—144 | 13,29 | 13,07 | 170—171 | 34,16 | 33,86 | 118—140 | 15,42 | 15,05 |
| C ₈ H ₁₁ | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | C ₁₀ H ₁₅ O ₂ N ₂ Cl | 270,5 | 75,0 | 155—157/6 т. пл. 72—74° | — | — | — | — | 10,59 | 10,35 | — | — | — | — | — | — | 150—151 | 14,44 | 14,01 |
| C ₈ H ₁₁ | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | C ₁₁ H ₁₇ O ₂ N ₂ | 250 | 84,5 | 135—137/4 | 1,5270 | 1,10580 | 72,54 | 72,44 | 11,38 | 11,20 | — | — | — | — | — | — | 133—135 | 14,83 | 14,61 |
| C ₈ H ₁₁ | CH ₂ ClCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N ₂ Cl | 284,5 | 89,0 | — | 1,5340 | 1,1550 | 76,57 | 77,31 | 10,01 | 9,84 | — | — | — | — | — | — | 135—136 | 13,23 | 13,63 |
| C ₈ H ₁₁ | CH ₂ ClCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N ₂ | 250 | 87,0 | 142—148/3 | 1,5200 | 1,038 | 73,23 | 72,44 | 11,42 | 11,20 | 155—157 | 12,13 | 12,39 | — | — | — | 135—137 | 15,06 | 14,61 |
| C ₈ H ₁₁ | CH ₂ ClCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N ₂ Cl | 284,5 | 81,3 | — | 1,5450 | 1,163 | 77,32 | 77,31 | 9,67 | 9,84 | — | — | — | — | — | — | 140—111 | 13,32 | 13,63 |
| C ₈ H ₁₁ | CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | C ₉ H ₁₃ O ₂ N ₂ | 236 | 90,0 | — | 1,5245 | 1,058 | 67,25 | 67,82 | 11,44 | 11,86 | 133—134 | 13,67 | 13,07 | — | 33,60 | 33,86 | 125—127 | 14,66 | 15,05 |
| C ₈ H ₁₁ | CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N ₂ Cl | 270,5 | 80,0 | — | 1,5410 | 1,159 | 73,28 | 72,79 | 9,96 | 10,35 | 129—130 | 11,21 | 11,56 | 105—106 | 30,53 | 30,78 | 164—165 | 14,32 | 14,01 |
| C ₈ H ₁₁ | CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N ₂ | 264 | 83,0 | 126—128/5 | 1,5208 | 1,0307 | 77,85 | 77,99 | 10,22 | 10,60 | 159—160 | 11,21 | 11,81 | — | — | — | 127—129 | 16,01 | 16,24 |
| C ₈ H ₁₁ | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | C ₁₁ H ₁₇ O ₂ N ₂ Cl | 298,5 | 80,0 | 146—148/5 | 1,5330 | 1,123 | 83,19 | 82,85 | 9,04 | 9,38 | — | — | — | — | — | — | 105—107 | 13,39 | 13,27 |
| C ₈ H ₁₁ | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | C ₁₁ H ₁₇ O ₂ N ₂ | 278 | 50,0 | 138—142/4 | 1,5160 | 1,0200 | 82,29 | 82,68 | 9,96 | 10,07 | — | — | — | — | — | — | 97—99 | 14,05 | 13,80 |
| C ₈ H ₁₁ | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | C ₁₁ H ₁₇ O ₂ N ₂ Cl | 312,5 | 92,0 | — | 1,5300 | 1,122 | 87,05 | 87,55 | 8,67 | 8,95 | — | — | — | — | — | — | 116—117 | 13,28 | 12,94 |
| C ₈ H ₁₁ | CH ₂ Cl(CH ₂) ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N ₂ | 278 | 84,5 | — | 1,5190 | 1,012 | 82,97 | 82,68 | 10,33 | 10,07 | — | — | — | — | — | — | 153—155 | 14,08 | 13,90 |
| C ₈ H ₁₁ | CH ₂ Cl(CH ₂) ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ | C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N ₂ Cl | 312 | 94,5 | — | 1,5270 | 1,098 | 87,37 | 87,55 | 8,73 | 8,95 | 130—131 | 10,38 | 10,17 | — | — | — | 109—110 | 13,32 | 12,94 |



Указанное течение реакции подтверждается как данными литературы [3], так и тем, что полученные продукты не дают реакций, характерных для аминной группы.

Синтез аминоалкил-N-арилкарбаматов можно было осуществить применением в качестве исходных веществ хлоралкил-N-арилкарбаматов и заменой их атома хлора аминной группой. Для этого в данном случае сравнительно удобным оказался способ, основанный на применении гексаметилентетрамина. На примере β -хлорэтил-N-фенилкарбамата было показано, что хлорэфиры карбаминовой кислоты с гексаметилентетрамином не реагируют. Поэтому пришлось указанный хлорид сначала превратить в более реакционноспособный йодид, а затем полученный при этом β -йодэтил-N-фенилкарбамат присоединить к гексаметилентетрамину. Последняя стадия синтеза — разложение продукта присоединения соляной кислотой дала низкие выходы β -аминоэтил-фенилкарбамата:



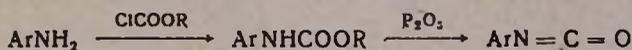
Из-за сильного разложения при перегонке в вакууме β -аминоэтил-N-фенилкарбамат был идентифицирован только в виде пикрата.

Предварительные лабораторно-вегетационные испытания, проведенные сотрудниками проблемной лаборатории Арм. СХИ Ц. М. Галстяном и А. А. Агаджаняном, показали, что из числа полученных соединений сравнительно высокой физиологической активностью по отношению к злакам (яровая пшеница) обладают солянокислые соли диалкиламиноалкил-N-3-хлорфенилкарбаматов. В качестве гербицидов эти соединения как при внесении в почву, так и при обработке вегетирующих растений значительно уступают хлор-ИФК и эффективны только при норме расхода 10 кг/га (см. табл. 2).

При снижении доз испытанные соединения проявляют ярко выраженную способность стимулировать корнеобразование, а также рост пшеницы, и в этом отношении заметно отличаются от хлор-ИФК. Подробные данные о результатах испытаний синтезированных соединений будут сообщены дополнительно.

Экспериментальная часть

Необходимые арилизоцианаты получены по схеме:



Исходные диалкиламиноалканола в основном получены реакцией Манниха и восстановлением образующихся при этом аминоальдегидов или аминокетонов; физико-химические константы исходных продуктов соответствовали приведенным в литературе.

Диалкиламиноалкил-N-арилкарбаматы. К 0,1 моля арилизоцианата, растворенного в 50 мл абсолютного бензола, приливают маленькими порциями 0,1 моля диалкиламиноалканола. Смесь нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов, затем отгоняют бензол и

Таблица 2

Действие препаратов на рост яровой пшеницы в среде агар-агара (% к контролю)

| Препараты | Действие разных доз препаратов | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--------------------------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|------------------------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| | внесение в среду | | | | | | | | | | предпосевная обработка семян | | | | | |
| | 10 кг/га | | 1 кг/га | | 50 г/га | | 100 г/га | | 200 г/га | | 50 г/га | | 100 г/га | | 200 г/га | |
| | ко- рень | сте- бель | ко- рень | сте- бель | ко- рень | сте- бель | ко- рень | сте- бель | ко- рень | сте- бель | ко- рень | сте- бель | ко- рень | сте- бель | ко- рень | сте- бель |
| Контроль | 1 | | 0 | | 0 | | | | | | | | | | | |
| изопропил-N-3-хлорфенилкарбамат (хлор-ИФК) | 5,5 | 2,9 | 8,2 | 5,3 | 12,0 | 5,3 | 8,8 | 4,3 | 7,9 | 4,2 | — | — | — | — | — | — |
| солянокислая соль диметиламиноэтил- -N-3-хлорфенилкарбамата | 9,2 | 5,4 | 43,9 | 85,0 | 125,4 | 110,8 | 142,9 | 118,5 | 119,2 | 112,6 | 136,7 | 101,6 | 116,9 | 80,5 | 119,5 | 97,6 |
| солянокислая соль диэтиламиноэтил- -N-3-хлорфенилкарбамата | 9,0 | 5,2 | 39,1 | 76,2 | 154,4 | 127,0 | 132,9 | 113,9 | 117,8 | 103,8 | 143,6 | 130,8 | 144,2 | 111,2 | 178,6 | 144,4 |

остаток перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице 1. Солянокислые соли, йодметилаты и пикраты получены обычными способами.

N-β-Оксиэтил-N'-арилмочевины. К 0,1 моля арилизоцианата, растворенного в 30 мл абсолютного бензола, приливают маленькими порциями 0,1 моля коламина, растворенного в 20 мл абсолютного бензола. Содержимое колбы нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов, бензол отгоняют, оставшуюся в колбе кристаллическую массу несколько раз промывают эфиром. Выход *N-β-оксиэтил-N'-фенилмочевины* 94,6%; т. пл. 121°. Найдено %: N 15,8. $C_9H_{12}O_2N_2$. Вычислено %: N 15,5. Выход *N-β-оксиэтил-N'-хлорфенилмочевины* 97,6%; т. пл. 90—92°. Найдено %: N 13,60. $C_8H_{11}O_2N_2Cl$. Вычислено %: N 13,19.

β-Хлорэтил-N-фенилкарбамат. К 11,9 г (0,1 моля) фенилизоцианата, растворенного в 50 мл абсолютного бензола, приливают маленькими порциями 8 г (0,1 моля) этиленхлоргидрина. Смесь нагревают на водяной бане в течение 4—6 часов. После удаления бензола остаток кристаллизуется. Выход 19,3 г (96,6%); т. пл. 50—51°, по литературным данным, температура плавления β-хлорэтил-N-фенилкарбамата 51° [4].

β-Йодэтил-N-фенилкарбамат. Смесь 9,97 г (0,05 моля) β-хлорэтил-N-фенилкарбамата и 7,5 г (0,05 моля) йодистого натрия, растворенного в 60 мл ацетона, нагревают в закрытой ампуле в течение 10—12 часов при 110°. По окончании реакции отфильтровывают выпавший хлористый натрий, а из фильтрата после отгонки ацетона выделяют β-йодэтил-N-фенилкарбамат. Выход 14,02 г (96,7%), т. пл. 64—66°. Найдено %: J 43,96. $C_9H_{10}O_2NJ$. Вычислено %: J 43,64.

Продукт присоединения β-йодэтил-N-фенилкарбамата к гексаметилентетрамину. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещают 7 г (0,05 моля) гексаметилентетрамина, растворенного в 30 мл хлороформа, и 14,5 г (0,05 моля) β-йодэтил-N-фенилкарбамата. Смесь нагревают на водяной бане в течение 4 часов. После охлаждения прибавляют около 100 мл эфира, выпавший осадок отфильтровывают, несколько раз промывают эфиром и высушивают на воздухе. Выход 19,0 г (85,5%), т. пл. 148—150° (с разложением).

β-Аминоэтил-N-фенилкарбамат. 21,5 г (0,05 моля) продукта присоединения растворяют в 170 мл этилового спирта, прибавляют 15 г концентрированной соляной кислоты и смесь оставляют на 10 дней. Отфильтровывают выпавший осадок солей аммония, из фильтрата отгоняют спирт, остаток промывают эфиром и обрабатывают насыщенным раствором углекислого натрия. Выделившееся масло несколько раз экстрагируют эфиром и высушивают серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток 1,8 г в основном представляет собою β-аминоэтил-N-фенилкарбамат, разлагающийся при вакуум-перегонке. *Хлоргидрат*, гигроскопичные кристаллы; *пикрат*, т. пл. 130°. Найдено %: N 17,00. $C_{13}H_{15}N_5O_9$. Вычислено %: N 17,11.

В ы в о д ы

Конденсацией арилизоцианатов с аминоспиртами получены и охарактеризованы диалкиламиноалкил-N-арилкарбаматы, большинство которых описывается впервые.

При взаимодействии коламина с арилизоцианатами вместо ожидаемых аминоалкиловых эфиров арилкарбаминовой кислоты образуются N-β-оксиэтил-N'-арилмочевины.

Разложением продукта присоединения соответствующего йодида к гексаметилентетрамину получен β-аминоэтил-N-фенилкарбамат.

Предварительные испытания показали, что из числа полученных соединений сравнительно высокой физиологической активностью обладают солянокислые соли диалкиламиноалкил-N-3-хлорфенилкарбаматов. В больших дозах эти соединения проявляют гербицидные свойства, в малых — ярко выраженную способность стимулировать корнеобразование, а также рост пшеницы.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 24 IV 1964

Վ. Վ. Դովլաթյան և Է. Ն. Համբարձումյան

ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆՅԵԶ

XV. Դիալկիլամինալկիլ-N-արիլ կարբամատների սինթեզն ու հերբիցիդային հատկությունները

Ա մ փ ո փ ու մ

Արիլիզոցիանատների և ամինապիրտների փոխազդեցությամբ ստացված և բնութագրված են N-արիլդիալկիլամինալկիլկարբամատներ, որոնց մեծ մասը նկարագրվում է առաջին անգամ:

Ցույց է տրված, որ կոլամինի և արիլիզոցիանատների փոխազդեցությամբ արիլկարբամատի թվի ամինաէթիլային էսթերների փոխարին գոյանում են N-3-օքսիէթիլ-N'-արիլմիզանյութեր:

Ստացված է β-ամինաէթիլ-N-ֆենիլկարբամատ՝ համապատասխան լողիղի և ուրոտրոպինի միացման պրոդուկտի քաղցրաման ճանապարհով:

Նախնական փորձարկումները ցույց են տվել, որ ստացված միացություններից համեմատաբար բարձր ֆիզիոլոգիական ակտիվությամբ են օժտված N-3-քլորֆենիլդիալկիլամինալկիլ կարբամատների աղերը: Այս միացությունները բարձր դոզաների դեպքում ցուցաբերում են հերբիցիդային, իսկ ցածր դոզաների դեպքում՝ բույսերի աճը խթանող հատկություններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Брит. патент 789445 [С. А. 52, 13790 (1958)]; Патент ФРГ 1016057 [С. А. 53, 14055 (1959)]; Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников, Хим. наука и пром. 3, 683 (1958).
2. К. Г. Шаповалова, Э. И. Максимова, И. А. Мельникова, Химия в сельском хозяйстве 3, 23 (1964).
3. L. Knorr, P. Rössler, Ber. 36, 1280 (1903).
4. Beilst. 4 Ver., 12, 1 Erg., 320.

УДК 547.425.5+547.587.5+547.831.7

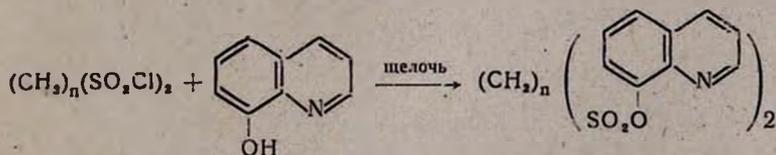
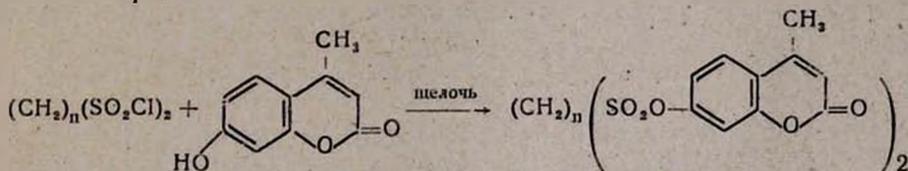
Г. Т. Есаян, Э. Е. Оганесян и Э. Л. Асоян

Превращения дисульфохлоридов

II. Синтез 4-метил-7-кумариловых и 8-хинолиловых эфиров некоторых дисульфокислот

Ранее нами описан ряд галоид- и нитрофениловых эфиров и амидов алкандисульфокислот, которые могут представить интерес как средства защиты растений [1]. Известно, что в ряду производных хинолина и оксикумарина также имеются соединения высокой биологической активности. Нами ранее был получен ряд 4-метил-7-кумариловых и 8-хинолиловых эфиров сульфокислот [2, 3], проявивших некоторую акарицидную активность.

В данном сообщении описан синтез ди-4-метил-7-кумариловых и ди-8-хинолиловых эфиров* α, ω -алкандисульфокислот, получаемых взаимодействием дисульфохлоридов с соответствующими фенолами в щелочной среде:



Дисульфозэфиры 4-метил-7-оксикумарина получены с удовлетворительными выходами в среде водного раствора едкого натра при нагревании (90—95°). В присутствии поташа в условиях синтеза 4-метил-7-кумариловых эфиров моносульфокислот [2] дисульфозэфиры получены с низкими выходами. На примере бутандисульфокислоты показано, что в присутствии пиридина выход дисульфозэфира ниже, чем в случае применения водного едкого натра. В отличие от 4-метил-7-оксикумарина, 8-оксихинолин практически не реагирует с дисульфохлоридами в пиридине. 8-Хинолиловые дисульфозэфиры получаются с удов-

* Синтезированные сульфозэфиры испытываются в отделе защиты растений АрмНИИЗ как инсектициды—акарициды; об их активности будет сообщено отдельно.

летворительными выходами в присутствии водного едкого натра при комнатной температуре.

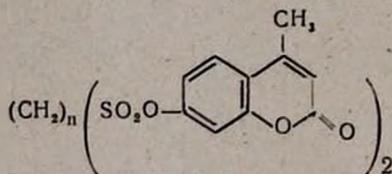
На примере пропан- и гександисульфохлоридов показано, что с избытком (100%) 8-оксихинолина в среде бензола 8-хинолиновые дисульфозфиры образуются также с удовлетворительными выходами; в этом случае избыток 8-оксихинолина заменяет основание.

Экспериментальная часть

Взаимодействие дисульфохлоридов с 4-метил-7-оксикумарином.

а) В присутствии водного раствора едкого натра. К 10%-ному водному раствору едкого натра прибавлялось 0,01 моля 4-метил-7-оксикумарина и 0,005 моля дисульфохлорида. Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании в течение 4–6 часов. После охлаждения кристаллический дисульфозфир отделялся фильтрованием, промывался 5%-ным раствором едкого натра, водой, затем эфиром или бензолом и сушился на воздухе. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1



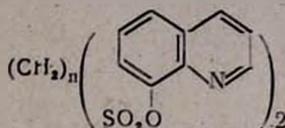
| n | Выход в % | Т. пл. в °С | Молекулярные формулы | S в % | |
|------------------|--------------|----------------|--|---------|-----------|
| | | | | найдено | вычислено |
| 3 | 40,3 | 213 | C ₂₃ H ₂₄ O ₁₀ S ₂ | 13,02 | 12,30 |
| 4 | 68,5 | 218 | C ₂₄ H ₂₂ O ₁₀ S ₂ | 12,32 | 11,98 |
| 6 | 77,9 | 210 | C ₂₆ H ₂₄ O ₁₀ S ₂ | 11,39 | 11,38 |
| 6 (1,4-цикло) | 64,3 | 240 | C ₂₅ H ₂₄ O ₁₀ S ₂ | 11,78 | 11,43 |

б) В присутствии пиридина. К охлажденной льдом смеси 1,74 г 4-метил-7-оксикумарина (0,01 моля) и 1,27 г бутандисульфохлорида (0,005 моля) прибавлено постепенно 10 мл сухого пиридина. Реакционная смесь оставлялась при комнатной температуре в течение 7 дней, после чего разбавлялась водой. Осадок дисульфозфира обрабатывался как в предыдущем случае. Выход 1,2 г (45,6%), т. пл. 135–136°.

Взаимодействие дисульфохлоридов с 8-оксикумарином. а) В присутствии водного раствора едкого натра. К 5%-ному водному раствору едкого натра прибавлялось 0,01 моля 8-оксихинолина и 0,005 моля дисульфохлорида. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 10 часов. Дисульфозфир выделялся

в виде кристаллов, которые обрабатывались 5%-ым раствором едкого натра, промывались водой и перекристаллизовывались из бензола.

Таблица 2



| п | Выход в % | | Т. пл. в °С | Молекулярные формулы | S в % | | N в % | |
|------------------|--------------------------------------|--|----------------|-------------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
| | водный раствор едкого натра | избыток изохино- лина в бензоле | | | найде- но | вычис- лено | найде- но | вычис- лено |
| 3 | 34,5 | 48,0 | 136 | $C_{21}H_{18}N_2O_6S_2$ | 13,53 | 13,97 | 5,93 | 6,11 |
| 4 | 55,7 | — | 154 | $C_{22}H_{20}N_2O_6S_2$ | 14,30 | 13,56 | 6,47 | 5,93 |
| 6 | 72,2 | 84,6 | 124 | $C_{24}H_{24}N_2O_6S_2$ | 12,40 | 12,80 | 5,80 | 5,60 |
| 6 (1,4-цикло) | 70,2 | — | 164 | $C_{24}H_{22}N_2O_6S_2$ | 13,30 | 12,85 | 5,20 | 5,02 |

б) В бензоле с избытком 8-оксихинолина. Смесь 0,005 моля дисульфохлорида, 0,02 моля 8-оксихинолина и 5 мл бензола нагревалась на кипящей водяной бане 5—6 часов, после чего отфильтровывалась. Из фильтрата отгонялся растворитель. Осадок сырого эфира обрабатывался как указано выше. Данные приведены в таблице 2.

В ы в о д ы

Взаимодействием 4-метил-7-оксикумарина и 8-оксихинолина с 1,3-пропан-, 1,4-бутан-, 1,6-гексан- и 1,4-циклогександисульфохлоридами в присутствии оснований получены соответственно 4-метил-7-кумариловые и 8-хинолиловые дисульфозэфиры как возможные инсектициды—акарициды.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 15 V 1964

Հ. Ց. Նսայան, Է. Ե. Հովհաննիսյան և Է. Լ. Սսայան

ԴԻՍՈՒԼՖՈՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

II. Մի բանի դիսուլֆորոսների 4-մեթիլ-7-կումարիլային և 8-խինոլիլային էսթերների սինթեզ

Ա. մ փ ն փ ու մ.

Հայտնի է, որ կումարինի և խինոլինի ածանցյալների շարքում կան բիոլոգիապես բարձր ակտիվություն ունեցող միացություններ: Ներկա աշխատանքում նկարագրված է 4-մեթիլ-8-կումարիլային և 7-խինոլիլային էսթերների սինթեզը: Այդ միացություններն ստացվել են հիմնային միջավայրում

գիտութիւնը ըրրիդներ ի հետ (1,3-պրոպան-, 1,4-բուտան-, 1,6-հեքսան-, 1,4-ցիկլոհեքսան) 4-մեթիլ-7-օքսիկումարինի և 8-օքսիխինոլինի փոխազդեցութեամբ:

Սինթեզոված միացութիւնները բլուրեղական նյութեր են. նրանք փորձարկվում են բուլսերի պաշտպանութեան գիտահետազոտական ինստիտուտում, որպէս ինսեկտիցիդներ — ախարիցիդներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Կ. Եսայն, Յ. Ե. Օգանեսյան, Յ. Լ. Ասոյան, *Изв. АН АрмССР*, ХН 17, 339 (1964).
2. Գ. Կ. Եսայն, Ա. Գ. Վարձայան, *Изв. АН АрмССР*, ХН 10, 353 (1957).
3. Գ. Կ. Եսայն, Յ. Ե. Օգանեսյան, *Изв. АН АрмССР*, ХН 12, 297 (1959).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

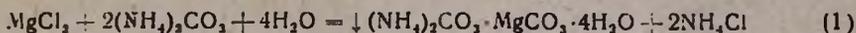
УДК 66.011-628.544

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

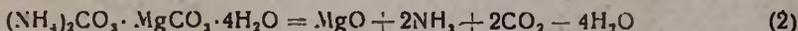
Химическая переработка хвостов
сваранцской железо-оливинитовой руды,
полученных обогащением магнитной сепарацией

III. Переработка солянокислых растворов хвостов аммоний-магний-
карбонатным способом

Нами изучена растворимость в минеральных кислотах хвостов, получаемых при обогащении сваранцской руды магнитной сепарацией [1, 2]. Химическая переработка получающихся при этом растворов, условно названных нами минеральнокислыми растворами хвостов, предполагает возможно полное превращение составных частей растворов в полезные продукты, в частности в окись магния. Нами изучена переработка минеральнокислых растворов хвостов карбонатом аммония с получением гидрата аммоний-магний-карбоната $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по уравнению, например:



и последующим разложением аммоний-магний-карбоната на окись магния и другие вещества:



На возможность получения указанным способом окиси магния из ультраосновных магниевых силикатных пород указывается в патенте [3]. Метод выделения ионов магния в виде $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с последующим разложением этой соли и получением окиси магния как аналитический метод определения ионов магния (ныне не применяемый) известен давно [4]. Указанный в патенте [3] способ переработки предлагает предварительное растворение ультраосновных магниевых силикатных пород в серной кислоте, мы же применяем этот метод к минеральнокислым растворам хвостов.

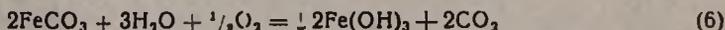
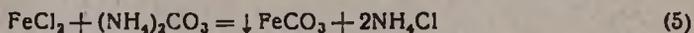
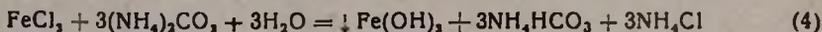
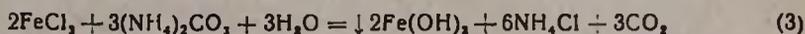
Институтом чистых реактивов разработан рецепт получения осологкой окиси магния из реактивного нитрата магния. Этот способ применяется в промышленности.

Переработка солянокислых растворов хвостов. Для выяснения условий наиболее полного выделения ионов магния проведены предварительные опыты, в которых: а) пользовались растворами реактивного MgCl_2 ; б) осаждение Mg^{++} производили растворами $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с добавлением раствора NH_3 (для перевода примеси бикарбоната аммония в карбонат); в) осаждение Mg^{++} вели также в присутствии таких количеств NH_4Cl , какие образуются при выделении ионов Fe^{+++} , Al^{+++} и др. из солянокислых растворов хвостов и от-

делении их от ионов Mg^{++} ; г) выделение ионов Mg^{++} производили из растворов различной концентрации, для чего в нужных случаях вместо раствора $(NH_4)_2CO_3$ в раствор ионов Mg^{++} вносили сухой $(NH_4)_2CO_3$. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 видно, что: а) при осаждении ионов Mg^{++} из достаточно концентрированных растворов, содержащих 60 г Mg^{++} в литре, эквивалентным количеством $(NH_4)_2CO_3$ из раствора выделяется 87—88% Mg^{++} (опыты 1 и 3); б) если осаждение вести 20%-ным избытком $(NH_4)_2CO_3$, то выделяется в осадок около 97% Mg^{++} (опыт 4); в) если осаждение Mg^{++} вести в присутствии такого количества хлористого аммония, которое образуется при выделении Fe^{+++} , Al^{+++} и др. ионов из солянокислого раствора хвостов, то в случае эквивалентного количества осаждающего $(NH_4)_2CO_3$ выход MgO уменьшается (опыты 7 и 1), но если осаждение вести 20%-ным избытком $(NH_4)_2CO_3$, выход MgO уменьшается незначительно (опыты 7, 1 и 8); г) выделение Mg^{++} из разбавленного раствора, содержащего 15 г Mg^{++} в литре, действием эквивалентного количества $(NH_4)_2CO_3$ происходит полнее (опыт 6), чем из концентрированных растворов (опыты 1, 3 и 6).

Учитывая приведенные данные, дальнейшую переработку солянокислых растворов хвостов мы вели по схеме: 1) окисление $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$ с применением 30%-ного раствора перекиси водорода*; 2) выделение из раствора ионов Fe^{+++} , Al^{+++} и др. 17—20%-ным раствором $(NH_4)_2CO_3$ при pH 5,6—6; при этом практически расходуется эквивалентное количество карбоната аммония (в соответствии с количеством указанных ионов в растворе) и ионы Mg^{++} практически полностью остаются в растворе. Полученные осадки отфильтровываются и промываются:



Аналогично выделяются в осадок ионы Al^{+++} и др. 3) выделение Ni^{++} , Co^{++} и др. обработкой раствора односернистым аммонием и введение в раствор небольших количеств MgO для коагуляции образовавшихся сульфидов. Далее, для разрушения избытка сернистого аммония—обработка раствора перекисью водорода с получением чистой окиси магния и концентратов Ni и Co ; 4) осаждение ионов Mg^{++} в виде $(NH_4)_2CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$ действием раствора $(NH_4)_2CO_3 + NH_3$ при pH 10,5—11; 5) отделение выпавшего и закристаллизовавшегося аммоний-магний-карбоната фильтрованием, промывка и сушка при 105—110° с последующим разложением при 600—700° или 900—1000°

* Как будет сообщено в последующем, предварительное окисление можно не производить и для отделения Fe^{++} от Mg^{++} можно основную часть Fe^{++} осадить посредством $(NH_4)_2CO_3$, а оставшуюся часть—доосадить с помощью MgO , что позволяет целиком выделить Fe^{++} в осадок, а Mg^{++} полностью сохранить в растворе.

Таблица 1

Новая серия контрольных опытов осаждения ионов Mg^{++} посредством раствора $(NH_4)_2CO_3 + NH_3$
 Условия осаждения: температура комнатная, осаждающие реактивы: 17,7%-ный раствор $(NH_4)_2CO_3$ ($d = 1,059$),
 содержащий 32%-ную NH_3 , вместо 35,4% по формуле, 10%-ный раствор NH_3 ($d = 0,96$ г/мл)

| №№ ОПЫТОВ | Раствор иона Mg^{++} | | Объем раствора $(NH_4)_2CO_3$ в мл | Объем раствора NH_3 в мл | $T_{NH_4Cl} = 0,26$ г/мл | Метод осаждения | Выход MgO в % |
|--------------|------------------------|----------------|---|-------------------------------|--------------------------|---|-----------------------|
| | объем в мл | титр в г/мл | | | | | |
| 1 | 25 | 0,06 | ~62,75 (эквивалентное количество) | ~7,9 | | Совместный раствор $(NH_4)_2CO_3$ и NH_3 влит в раствор Mg^{++} | 87,3 |
| 2 | 25 | 0,06 | ~62,75 | без NH_3 | | | 79,0 |
| 3 | 25 | 0,06 | ~62,75 | ~7,9 | | сначала к Mg^{++} прилит раствор $(NH_4)_2CO_3$, затем NH_3 | 88,0 |
| 4 | 25 | 0,06 | 75,35 (20% избыток) | ~9,48 | | совместный раствор $(NH_4)_2CO_3$ и NH_3 влит в раствор Mg^{++} | 96,8 |
| 5 | 25 | 0,06 | 83 мл, т. е. объем, содержащий эквивалентное количество $(NH_4)_2CO_3$ для осаждения Mg^{++} , не считая NH_4HCO_3 , содержащегося в реактиве | | | | 97,7 |
| 6 | 100 | 0,015 | ~62,75 | ~7,9 | | влиты совместно растворы $(NH_4)_2CO_3$ и NH_3 , осадок в некоторой мере студнеобразный, но не явно кристаллический, как обычно | 95,0 |
| 7 | 25 | 0,06 | ~62,75 | ~7,9 | | В раствор Mg^{++} предварительно введено 6 г NH_4Cl в 23 мл воды, т. е. количество, образующееся при выделении Fe^{+++} , Al^{+++} и др. ионов из солянокислого раствора хвоста | 82,0 |
| 8 | 25 | 0,06 | ~75,35 | ~9,48 | | 6 г NH_4Cl в 23 мл воды (см. опыт 7) | 95,2 |

* Во всех случаях, согласно анализу, содержание MgO в конечном продукте колебалось в пределах от 100,3 до 101%.

(в зависимости от обстоятельств) и получением продукта, содержащего от 92 до 100% MgO.

Для переработки солянокислых растворов хвостов по приведенной схеме новая порция хвоста растворялась при 90° в 35%-ной HCl в течение 60 минут. Полученный раствор содержал: Fe⁺⁺ 22,8; Fe^{общ.} 42,4; R₂O₃ 72,8; Mg⁺⁺ 68,5 или MgO 113,8 г/л. Нерастворившийся остаток после высушивания при 105—110° содержал Fe^{общ.} 1,53; Fe^{раств.} 0,48; R₂O₃ 4,29; MgO 1,58; SiO₂ 83,73%. 220 мл этого раствора были разбавлены до 1000 мл и получен раствор, содержащий: Fe⁺⁺ 5,01; Fe^{общ.} 9,33; R₂O₃ 16,0; Mg⁺⁺ 15,08 или MgO 25,04 г/л. Титр этого раствора по Mg⁺⁺ $T_{Mg^{++}} = 0,0151$.

Опыт № 1. 100 мл раствора были обработаны 0,8 мл 30% H₂O₂ для окисления Fe⁺⁺ → Fe⁺⁺⁺. Одновременно раствор для полного перевода Fe⁺⁺ в Fe⁺⁺⁺ и последующего выделения Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ и др. был подогрет до 40—50°. Для доведения pH раствора до 5,5—6 в раствор при перемешивании было добавлено 14 мл 17,7%-ного раствора (NH₄)₂CO₃ до бурного выделения CO₂.

После фильтрования осадок промыт горячим разбавленным раствором (NH₄)₂CO₃ (<0,5%). Полученный осадок содержал следы Mg⁺⁺, фильтрат же содержал лишь следы Fe⁺⁺⁺, т. е. отделение Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ и др. от Mg⁺⁺ произошло очень четко.

Опыт № 2. Отделение Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ и др. от Mg⁺⁺ производилось из 25 мл раствора, примерно в 4,5 раза более концентрированного, чем в опыте № 1. $T_{Mg^{++}} = 0,0684$ г/мл. Вначале произведено окисление Fe⁺⁺ → Fe⁺⁺⁺, затем Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ и другие ионы осаждены примерно 16,5 мл 17,7%-ного раствора (NH₄)₂CO₃ при pH ~ 5,5—6. И в этом случае отделение Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ и др. от Mg⁺⁺ произошло достаточно четко.

Таким образом, выделение из солянокислых растворов хвостов ионов Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ и их отделение от Mg⁺⁺ можно производить из концентрированных растворов, что уменьшит расходы на нагревание, фильтрование и т. п.

Из полученного в опыте № 2 раствора приготовлены растворы с $T_{Mg^{++}} = 0,0153$ и 0,033 г/мл, которые использованы для изучения осаждения Mg⁺⁺ в условиях, близких к условиям серии контрольных опытов (таблица 1), по схеме, описанной в этом разделе. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Крупнолабораторный опыт

Условия растворения. Растворение хвостов производилось в 5-литровой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром. Колба была погружена в водяную баню, температура которой поддерживалась на уровне 90°. Растворению подвергались 500 г хвоста № 2 [1]. Концентрация соляной кислоты 32,2% (d=1,163).

Таблица 2

Осаждение ионов Mg^{++} и получение чистой окиси магния из солянокислых растворов хвостов, из которых предварительно были выделены ионы

Fe^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++}

| №№ опытов | Объем раствора | Титр раствора по Mg^{++} | Кол. Mg^{++} в пероде на MgO в растворе в г | Объем раствора $(NH_4)_2S$ в мл | Кол-во 30%-ного H_2O_2 в мл | Объем 17%-ного $(NH_4)_2CO_3$ в мл | Объем 10%-ного NH_3 в мл | Кол-во прокал. продукта в г | Содержание* MgO в прокал. продукте в % | Выход MgO в % | Примечание |
|-----------|----------------|----------------------------|---|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|--|-----------------|------------------------------|
| 1 | 100 | 0,0153 | 2,54 | 15 | 0,5 | 64 | 8,0 | 2,1493 | 100,5** | 84,6 | $(NH_4)_2CO_3$ эквив. колич. |
| 2 | 100 | 0,0153 | 2,54 | 15 | 0,5 | 75 | 10,0 | 2,4025 | 100,07** | 94,9 | 17%-ный избыток |
| 3 | 100 | 0,0153 | 2,54 | 15 | 0,5 | 75 | 10,0 | 2,3459 | 99,68* | 92,4 | " |
| 4 | 100 | 0,0153 | 2,54 | 15 | 0,5 | 90 | 12,0 | 2,4441 | 98,53 | 94,8 | 41%-ный избыток |
| 5 | 50 | 0,033 | 2,75 | 15 | 0,5 | 69 | 9,1 | 2,1456 | 98,69 | 83,1 | эквив. колич. |
| 6 | 50 | 0,033 | 2,75 | 10 | 0,5 | 80 | 10 | 2,3869 | 99,6** | 86,8 | 16%-ный избыток |
| 7 | 50 | 0,033 | 2,75 | 10 | 0,5 | 90 | 10 | 2,5357 | 100,0 | 92,2 | 30%-ный избыток |
| 8 | 50 | 0,033 | 2,75 | 10 | 0,5 | 80 | 14 | 2,5098 | 100,0 | 91,3 | 16%-ный избыток |

* Прокаливание аммоний-магниев-карбоната производилось примерно при 1000° в течение 2 часов.

** Принимается за 100%.

Количество кислоты, необходимое для полного растворения хвоста без избытка, 1150 мл [1]. Продолжительность растворения 60 минут.

В начале процесса за счет положительной теплоты растворения хвостов в соляной кислоте [1] температура реакционной среды повысилась до 105°, затем постепенно снизилась, через 10—12 минут достигла 92—94° и на этом уровне оставалась почти до конца. Фактически нужная для процесса температура поддерживалась за счет теплоты растворения хвостов в кислоте; следовательно, процесс требует незначительных энергетических затрат. Через 60 минут процесс был прекращен и содержимое колбы было перенесено в 2-литровый стакан. Объем раствора с нерастворившимся остатком, включая небольшое количество воды для споласкивания колбы, составлял 1500 мл. Объем промывных вод составлял 300 мл. Это означает, что нерастворившийся остаток был промыт лишь слегка. Одна часть остатка была высушена при 105—110° и составила 152,8 г. Другая часть была пятикратно промыта дистиллированной водой (общий объем 700 мл) и затем высушена при 105—110°; эта часть весила 97,5 г. Промывные воды анализировались с целью определения приблизительных потерь Mg^{++} , Fe^{++} , Fe^{+++} в случае, если бы нерастворяющиеся в HCl остатки хвостов не подвергались тщательной промывке. Результаты анализов фильтрата и промывных вод приведены в таблице 3, а данные о составе промытого нерастворившегося остатка, высушенного при 105—110°, в таблице 4.

Таблица 3

Результаты крупнолабораторного опыта по изучению растворимости хвостов в соляной кислоте

| Объект | Fe ⁺⁺ в г | Fe ⁺⁺⁺ в г | R ₂ O ₃ в г | Al ₂ O ₃ в г | Извлечение | | | |
|---|-------------------------|--------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------|-------|--------|-------|
| | | | | | Fe | | MgO | |
| | | | | | г | % | г | % |
| фильтрат 1,5 л (рН 0,52) | 29,25 | 25,59 | 92,34 | 15,0 | 54,84 | 88,50 | 134,8 | 92,0 |
| промывные воды, 0,7 л (от промывания 97,5 г нераст. остатка) | 1,26 | 1,17 | 3,54 | — | 2,43 | 10,0 | 3,09 | 5,34 |
| эквивалентные количества, которые получились бы от промывания 152,8 г остатка | 1,97 | 1,83 | | | 3,83 | | 4,71 | |
| | | | | | 61,10 | 98,5 | 142,60 | 97,34 |

Таблица 4

Состав нерастворившегося в HCl промытого и высушенного при 105—110° остатка, полученного в крупнолабораторном опыте

| Fe—общее в % | Fe—растворимое в % | MgO в % | SiO ₂ в % | ппп в % |
|-----------------|-----------------------|---------|----------------------|---------|
| 2,48 | 0,38 | 1,58 | 74,31 | 20,5 |

Фильтруемость раствора от остатка. Фильтрация раствора с нерастворившимся остатком производилась на установке, аналогичной описанной в работе [1], но больших размеров. Фильтрация всей массы производилась в два приема, порциями в 700 мл и 800 мл. Условия фильтрования: $H=250$ мм рт. ст., соответствует 340 см водяного столба, $l=1,8$ см, $Q=800$ мл, $S=154$ см², $\tau=1,5$ часа.

$$K^* = \frac{Q \cdot l}{S H \tau} = \frac{800 \cdot 1,8}{154 \cdot 340 \cdot 1,5 \cdot 3600} = 0,51 \cdot 10^{-5} \text{ см/сек}$$

Полученное числовое значение коэффициента фильтрация имеет такой же порядок, что и полученные ранее [1].

Из данных таблицы 3 видно, что при растворении хвостов в соляной кислоте извлечение как железа, так и магния приближается к 100% и что, если не производить промывку нерастворяющегося остатка, потери железа могут составить ~10%, а магния ~6%.

Получение окиси магния. 1400 мл фильтрата (см. табл. 3) были переработаны для получения окиси магния по уже приведенной схеме.

Некоторые данные, полученные в результате этого опыта, приведены в таблице 5.

* Где $K=1/\rho\mu$, ρ — удельное объемное сопротивление фильтрации, μ — вязкость.

Таблица 5

Крупнолабораторный опыт получения MgO из раствора хвостов в HCl

| № п/п | О п е р а ц и я | Количество |
|-------|---|--|
| 1 | объем взятого фильтрата | 1400 мл |
| 2 | количество концентрата Ni, Co, содержащего 11,81% Ni, 3,4% Co | ~ 15 г* |
| 3 | количество осаждающего 19%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и раствора NH_3 , добавленного к карбонату для перевода $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | 3800 мл (20%-ный избыток) |
| | объем фильтрата после отделения $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 5530 мл (по анализу содерж. 0,275 г MgO) |
| 4 | воздушно-сухой $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 740 г |
| 5 | MgO, полученная прокаливанием при 550—600° пасты воздушно-сухого продукта с водой, отношение 1:1 | 125,5 г |
| 6 | MgO в прокаленном продукте | 91,53% |
| 7 | выход MgO, считая от содержания MgO в 1400 мл фильтрата | 99,75% |
| 8 | выход NH_4Cl , содержащего 99,33% NH_4Cl (определен по ГОСТУ 3773—47) | 500 г |
| 9 а) | % извлечения MgO, рассчитанный по содержанию MgO в продукте, полученном из фильтрата (без промывных вод), по отношению к MgO, содержащемуся в хвостах | 92% |
| б) | % извлечения MgO, рассчитанный по содержанию MgO в продукте, получающемся из фильтрата + промывные воды, по отношению к MgO, содержащемуся в хвостах | 97,5% |

* Ориентировочные величины. Данные уточняются.

Из данных таблицы 5 вытекает, что результаты крупнолабораторного опыта ничем существенно не отличаются от результатов лабораторных опытов по переработке хвостов аммоний-магний-карбонатным способом. Нет сомнений, что при переработке хвостов в более крупных масштабах результаты не будут существенно отличаться. Следует отметить, что выходы продуктов во всех стадиях переработки хвостов являются исключительно высокими.

Что касается только перевода магния, содержащегося в хвостах, в готовый продукт «окись магния», то в этом случае выход составляет 92%, если не производить промывания нерастворяющихся в HCl остатков. С учетом промывных вод выход составляет 97,5%.

Окись магния, полученная в крупнолабораторном опыте, содержала 91,53% MgO и обладала небольшим объемным весом — 0,2 г/см³. Этот продукт был испытан в резиновой лаборатории Центральной научно-исследовательской лаборатории завода им. Кирова (Ереван) и обнаружил высокие качества как предвулканизационное вещество при переработке хлоропренового каучука.

В таблице 6 приводятся расходные коэффициенты, полученные из данных крупнолабораторного опыта. При этом принят худший вариант, т. е. не учитывается использование промывных вод, получающихся при промывании нерастворившегося в соляной кислоте остатка хвостов, которые, вообще говоря, можно использовать, увеличив тем самым выходы продуктов на 5—7%.

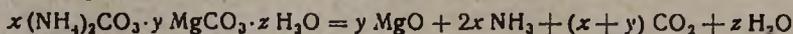
Таблица 6

Расходные коэффициенты переработки хвостов по вышеописанной схеме
в расчете на 1 т. хвостов

| Наименование продукта | Количество в кг |
|--|--------------------|
| Расходуются | |
| хвосты | 1000 |
| соляная кислота 32%-ная техническая, $d = 1,163$ | 2680 |
| или эквивалентное количество H_2SO_4 (100%) | 920 |
| CO_2 — пересчитанная на 100% | 338 |
| NH_3 | 452 |
| Получаются | |
| легкая магнезия, содержащая 91,53% MgO | 294 |
| хлористый аммоний, содержащий 99,3% NH_4Cl | 1000 |
| или эквивалентное количество $(NH_4)_2SO_4$ | 1250 |
| железный концентрат [1], содержащий 59—60% Fe | 172 |
| или железный концентрат [2], содержащий 69 ÷ 70% Fe | 148 |
| силикагель (нерастворимый остаток), содержащий 74—75% SiO_2 и ппп 20,5% | 500 |
| Ni , Co — концентрат, содержащий 11,81% Ni и 3,4% Co | ~30* |

* Ориентировочные данные. Они уточняются.

О разложимости $(NH_4)_2CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$. Специальные опыты по изучению разложимости не ставились. В одном случае был проведен следующий опыт. Воздушно-сухой $(NH_4)_2CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$ был подвергнут термической обработке при 105—110° в течение 50 часов. 20 г полученного продукта были подвергнуты разложению в кварцевой трубке, помещенной в трубчатой печи. Кварцевая трубка с одной стороны была закрыта, к другой стороне были последовательно присоединены коническая колба с обратным холодильником, предохранительный сосуд (колба), две колбы с серной кислотой, две колбы со щелочью. Печь была включена, температура повышалась сама по себе без специального регулирования. Вначале за счет теплового расширения из трубки удалялся воздух. При 250° было заметно усиление пробулькивания газа через растворы с серной кислотой, около 300° началось появление белого дыма в конической колбе, связанное с образованием карбонатов аммония за счет NH_3 и CO_2 , получающихся вследствие разложения:



В пределах 300—400° выделение газов усилилось, при 400° стало более интенсивным, а затем стало ослабевать. При этом температура продолжительное время сохранялась на уровне 400°, что мы объяснили усиленным разложением продукта при этой температуре и интенсивным поглощением тепла. Далее, с ростом температуры, выделение газов замедлилось и в пределах 500—1000° почти прекратилось.

Взвешиванием было установлено увеличение веса колб с серной кислотой на 0,17 г (за счет поглощения NH_3), колб со щелочью на 5,5 г (за счет поглощения CO_2). В первой от кварцевой трубки колбе образовался раствор, а на стенках—обильный белый налет карбонатов аммония. Количество этих продуктов не определялось. Из кварцевой трубки был извлечен продукт разложения (8,43 г). После дополнительного прокаливания в муфельной печи при 1000° вес его уменьшился на 0,573 г. По полученным полуколичественным данным ориентировочно определен состав продукта, полученного обработкой при $105\text{--}110^\circ$ воздушно-сухого $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Оказалось, что молекулярное отношение $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 : \text{MgCO}_3$ в этом продукте не может быть больше 1:3 и меньше 1:5, между тем как в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ оно равно 1:1.

Из этого ориентировочного опыта установлено, что, во-первых, при нагревании $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при $105\text{--}110^\circ$ значительная часть $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ($\sim 50\text{--}70\%$) разлагается (напомним, что сухой карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при 56° полностью разлагается на NH_3 , CO_2 и H_2O); во-вторых, выделяющиеся при разложении аммоний-магний-карбоната—аммиак и CO_2 при выходе из горячей зоны практически полностью связываются, образуя карбонаты аммония, и, в-третьих, $x(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot y\text{MgCO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ должен бурно разлагаться, начиная с $350\text{--}400^\circ$.

Изучалось разложение воздушно-сухого магний-аммоний-карбоната при различных температурах. Для опытов бралось по 10 г воздушно-сухого $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Разложение производилось в фарфоровых тиглях, которые вместе с продуктом помещались в печь при температуре прокаливания. Прокаливание производилось до тех пор, пока изменение веса продукта резко замедлялось, хотя и не достигало постоянства. Полученные продукты анализировались на содержание MgO . Данные приведены в таблице 7.

Таблица 7
Разложение воздушно-сухого $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
при разных температурах

| Т. в $^\circ\text{C}$ | Вес прокаленного продукта в г через (часы) | | | | % MgO | Объемный вес г/см ³ |
|-----------------------|---|--------|--------|--------|----------------|-----------------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 3,5 | | |
| 400 | — | 1,9038 | 1,8619 | 1,8614 | 86,38 | 0,33 |
| 500 | — | 1,7694 | 1,7667 | — | 92,36 | 0,432 |
| 700 | — | 1,7226 | 1,7152 | 1,7050 | 98,23 | 0,425 |
| 900 | — | 1,6970 | 1,6970 | — | 99,83 | 0,79 |

Объемные веса прокаленных продуктов определяли по принципу, описанному в технических условиях на „магния окись особо легкая“ ТУ МХП 1985/49, согласно которым 20 г препарата помещают в градуированную мензурку емкостью 500 мл и диаметром 46 мм и в течение 3 минут слегка встряхивают, после чего замеряют

объем уплотненной массы. Так как мы имели небольшие количества продуктов, то брали навески по 1,5 г и объемный вес определяли в цилиндре емкостью 25 мл. Таким образом получались относительные величины.

Из таблицы 7 видно, что: а) по мере повышения температуры прокаливания (примерно при одинаковой продолжительности) содержание окиси магния в продукте увеличивается; б) продукты, полученные при 500—700° и содержащие 92—97% MgO (что приемлемо с точки зрения технических условий на окись магния), хотя и не имеют очень больших объемных весов, все же не являются достаточно легкими; г) разложение аммоний-магний-карбоната происходит в течение непродолжительного времени.

Из данных таблицы 7 вытекало, что для получения продукта, содержащего 92 и более процентов MgO, не обязательно производить прокаливание $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в течение 2—3 часов. Было решено также подвергать прокаливанию не воздушно-сухой $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а пасту; предполагалось, что при этом получится более легкий препарат окиси магния.

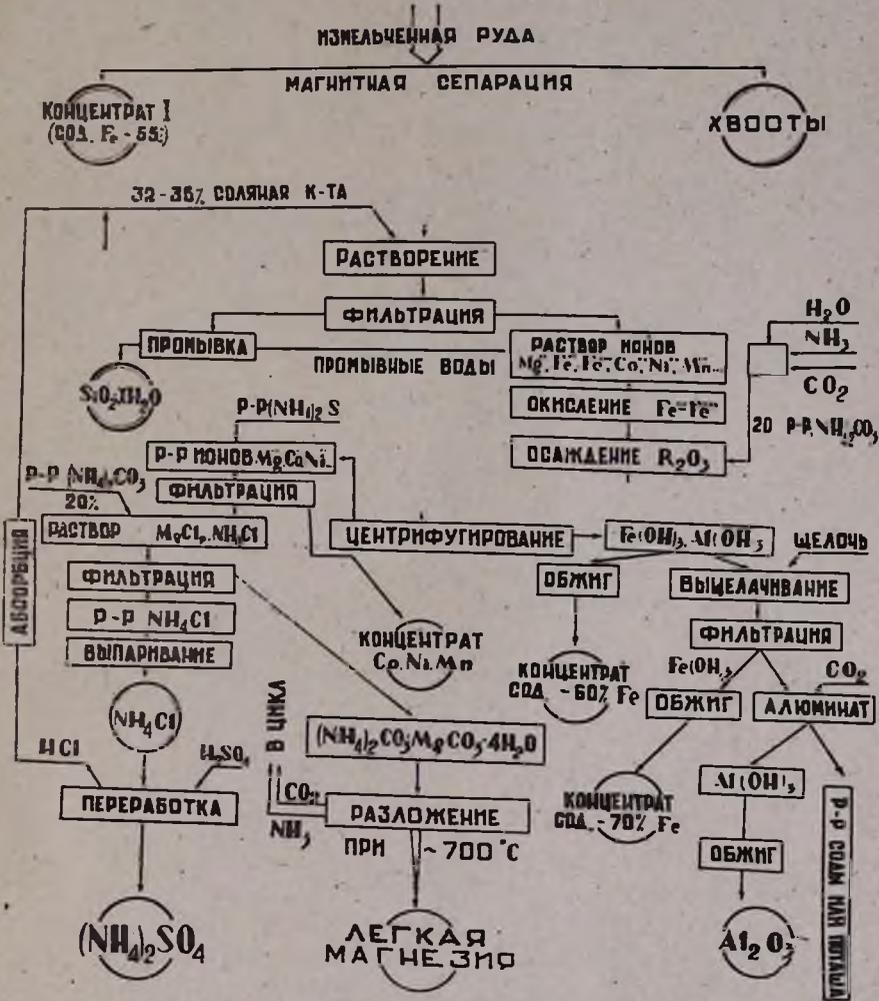
Соответствующий опыт подтвердил это предположение. 5 г воздушно-сухого аммоний-магний-карбоната было смешано с 5 г воды в виде пасты и в течение 30 минут прокаливалось при 600—700°. Полученный продукт содержал 92,33% MgO, объемный вес равнялся примерно 0,2 г/см³. Таким способом было подвергнуто разложению 640 г аммоний-магний-карбоната. Содержание MgO в полученном прокаленном продукте составляло 91,53%, а объемный вес равнялся 0,2 г/см³. В данном случае объемный вес определялся точно по техническому условию на особо легкую окись магния Ленинградского завода „Красный химик“, который оказался равным 0,1 г/см³.

В наших опытах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ после отделения от раствора фильтрованием получается в виде пасты, содержащей 20—25% несвязанной воды. В одном из опытов при 550—600° разложению в течение 1 часа была подвергнута свежеполученная паста. Получившийся продукт содержал 97,84% MgO, объемный вес равнялся 0,13 г/см³.

Переработка руды по этой схеме основана на: 1) максимальном использовании составных частей руды для получения полезных продуктов; 2) переработке NH_4Cl в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ по известным методам; 3) возвращении в цикл HCl, служащей для растворения хвоста; 4) возвращении в цикл CO_2 и аммиака, получающихся при прокаливании $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Переработка NH_4Cl в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и HCl может производиться по методу, разработанному в Ереванском научно-исследовательском институте химии.

СХЕМА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СВАРАНЦКОЙ ЖЕЛЕЗО-ОЛИВИНТОВОЙ РУДЫ



Разработана схема комплексной химической переработки хвостов сваранской железно-оливинтовой руды аммоний-магниевым-карбонатным методом при максимальном использовании составных частей руды для получения ценных продуктов.

По указанной схеме получают: высококачественная магнезия, сульфат аммония, никель-кобальтовый концентрат, концентраты железа, содержащие от 60 до 70% Fe (в зависимости от способа полу-

чения концентрата), нерастворимый остаток, содержащий 75% SiO_2 , т. е. продукты, представляющие практический интерес.

Показано, что во всех стадиях процесса выходы продуктов высокие.

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 9 V 1964

Ս. Հ. Ալլուշյան, Ս. Ա. Գյուլզադյան, Կ. Գ. Մեսրոպյան և Մ. Ա. Աշիկյան

ՍՎԱՐԱՆՑԻ ԵՐԿԱՅ-ՕԼԻՎԻՆԻՏԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՔԱՐԻ ՄԱԳՆԵՍԱԿԱՆ ԶՏՄԱՄԲ ՀԱՐՍՏԱՑՄԱՆ ՊՈՉԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԵՐԱՄՇԱԿՈՒՄԸ

III. Պոչերի աղարկային լուծույթների վերամշակումը ամոնիում-մագնեզիում-կարբոնատային եղանակով

Ա մ փ ո փ ու մ

Վերը նշված պոչերի աղաթթվային լուծույթն ամոնիումի կարբոնատով մշակելով լուծույթից հիդրօքսիդների ձևով հեռացվում են Fe^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} և այլն: Այնուհետև լուծույթն ամոնիումի կարբոնատով մշակելով նրանից անջատվում է մագնեզիումը՝ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղահիդրատի ձևով, որի ջերմային քայքայմամբ ստացվում է բարձր որակի մագնեզիումի օքսիդ:

Այս սխեմայով մշակելիս ստացվում են մագնեզիումի սուլֆատ, նիկել-կոբալտ կոնցենտրատ և թթվում անլուծելի նստվածք, որը պարունակում է 75% SiO_2 (20% ցնդող նյութերի պարունակությամբ): Մշակված է պոչերից ստացված մագնեզիումի քլորիդի լուծույթից մագնեզիումի օքսիդ ստանալու տեխնոլոգիական սխեմա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзадян, Б. О. Будагян, К. Г. Месропян, М. А. Ашикян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 577 (1964).
2. А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзадян, К. Г. Месропян, М. А. Ашикян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, (1965).
3. Патент США 2.785.95960, 19 III 1957. [РЖХ. III, 311, 50167 (1952)].
4. Abbegs. Handb. Anorg. Chem. 2, 42.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 632.954+678.744.42

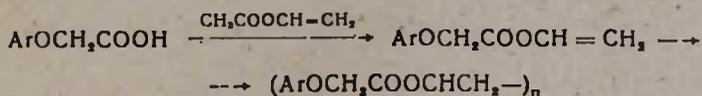
В. В. Довлатян и Д. А. Костаян

Поливиниловые эфиры арилоксиуксусных кислот

Зависимость гербицидной активности от химического строения соединений, принадлежащих к классу полимеров и одновременно содержащих характерные для гербицидов некоторые токсифорные группы, изучена мало.

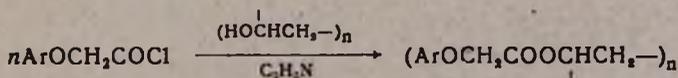
В литературе имеются лишь указания о высокой гербицидной активности некоторых низкомолекулярных полиэтиленгликолевых эфиров 2,4-Д [1].

В развитие наших исследований [2] и с целью получения гербицидов малой летучести нами синтезированы поливиниловые эфиры арилоксиуксусных кислот:



Полимеризация виниларилоксиацетатов по сравнению с виниловыми эфирами низших карбоновых кислот как блочным способом, так и в растворе протекает крайне медленно, причем полученные полимеры имеют молекулярный вес порядка 500—600. Это следует объяснить наличием в исходных мономерах арилоксиацетильных радикалов, которые, по-видимому, вызывают определенные пространственные затруднения в процессе уплотнения молекул.

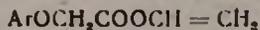
С целью установления влияния величины микромолекулы на гербицидную активность полимеров и учитывая, что при аналогичных превращениях степень полимеризации исходного полимера существенно не меняется, осуществлялось также арилоксиацетиление поливинилового спирта с заданным молекулярным весом, составляющим ≈ 30000 .



Установлено, что в среде агар-агара и при опрыскивании вегетирующих органов растений, а также при внесении в почву полученные полимеры, независимо от способов их получения и от величины молекулярного веса, не проявляют гербицидной активности.

В противоположность этому, виниловый эфир 2,4-Д обладает ярко выраженной активностью по отношению к двудольным растениям.

| Ar | Т. кип. в °С/мм | Выход в % | n _D ²⁰ |
|--|--------------------|-----------|------------------------------|
| C ₆ H ₆ | 109—113/3 | 48 | 1,5204 |
| 4-ClC ₆ H ₄ | 130—135/4 | 35 | 1,5242 |
| 2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃ | 148—153/5 | 50,7 | 1,5190 |
| 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ | 152—157/3 | 48 | 1,5470 |



Таблицы

| d_4^{20} | Анализ в % | | | | Полимеризация в блоке | | Акроацетилирование поливинилового спирта | |
|------------|------------|-----------|---------|-----------|-----------------------|------------------------------|--|------------------------------|
| | С | | Н | | выход полимера в % | т. размягчения полимера в °С | выход полимера в % | т. размягчения полимера в °С |
| | найдено | вычислено | найдено | вычислено | | | | |
| 1,1171 | 67,20 | 67,41 | 5,26 | 5,61 | 84,2 | 50—53 | 98,9 | 60—65 |
| 1,2262 | 56,78 | 56,47 | 4,38 | 4,7 | 53,9 | 70—73 | 98,5 | 70—72 |
| 1,2005 | 52,65 | 52,98 | 4,58 | 4,85 | 93,3 | 54—57 | 97 | 118—120 |
| 1,3394 | 48,79 | 48,52 | 3,48 | 3,23 | 80,7 | 53—55 | 90 | 57—60 |

Виниловые эфиры ароксисукусных кислот. К смеси 44,2 г (0,2 моля) 2,4-Д, 103,2 г (1,2 моля) винилацетата, 0,2 г гидрохинона и 0,9 г ацетата ртути при интенсивном перемешивании по каплям добавляют 0,22 г серной кислоты. Смесь в течение четырех дней время от времени взбалтывают, затем обрабатывают 5%-ным раствором карбоната натрия, осадок отфильтровывают. Фильтрат экстрагируют эфиром, высушивают безводным сернокислым натрием, после удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Аналогично получены другие виниловые эфиры ароксисукусных кислот (см. табл.),

Полимеризация. Смесь 10,68 г (0,06 моля) винилового эфира феноксисукусной кислоты и 0,4 г перекиси бензоила нагревают в ампуле в течение 5—6 часов при 80°. Смесь разбавляют небольшим количеством бензола и при энергичном перемешивании из капельной воронки медленно прибавляют к 500 мл метанола. Обильный аморфный осадок полимера отфильтровывают, промывают несколько раз небольшими порциями метанола и высушивают в вакууме при 40°.

Ароксиацетилирование поливинилового спирта. К смеси 3 г (0,07 моля) поливинилового спирта и 50 мл сухого пиридина при перемешивании и охлаждении ледяной водой медленно по каплям прибавляют 0,09 моля свежеперегнанного хлорангидрида ароксисукусной кислоты; смесь оставляют на ночь. На следующий день после нагревания на кипящей водяной бане в течение 1 часа к охлажденной смеси при перемешивании прибавляют 150 мл 2 н. серной кислоты. Осадок отсасывают, несколько раз промывают водой и высушивают в вакууме при 40°. Выходы и температуры размягчения полученных полимеров приведены в таблице.

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 23 II 1965

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, Химия гербицидов и регуляторов роста растений. ГХИ, Москва, 1962, 325.
2. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 471 (1963); В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, там же 475; В. В. Довлатян, З. З. Джереджян, там же 17, 75 (1964); В. В. Довлатян, Сборник научных трудов АрмСХИ 14, 335 (1964).