

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՆԵԿՒԱ

Վ. Գ. Ազատյան (*Խմբագրի տեղակալ*), Ա. Ա. Ալշուքյան, Հ. Գ. Բա-
րայան, Գ. Տ. Քաղնոսյան (*սլաո. Խմբագիր*), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Չալիկյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Գրմոյան

Խմբագրութան ղարիչ՝ Ա. Ա. Դավրյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

*В. Д. Азатян (зам. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан,
А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян,
М. Г. Монвелян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (ответ. ре-
дактор), О. А. Чалтыкян*

Зав. редакцией: А. А. Давтян

Խմբագրութան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամութան, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 537.311+666.11

Некоторые вопросы теории электропроводности расплавленных стекол. I.

К. А. Костянян

Критически рассматриваются существующие теории электропроводности стекол. в частности теория Мюллера и теория абсолютных скоростей реакций, примененные Стюартом и Андерсоном.

Как известно, электропроводность веществ связана с направленным движением заряженных частиц под действием сил электрического поля и подчиняется статистическим закономерностям.

Этими закономерностями обусловлены и другие свойства веществ, также связанные с движением или взаимодействием многих частиц: диффузия, вязкость, скорость реакций и т. д.; поэтому развитие теории одного из этих свойств всегда имело некоторое влияние на развитие теорий других свойств. В этом отношении необходимо отметить, что теории химической кинетики всегда опережали развитие теорий других свойств и имели решающее влияние на формирование современных теорий электропроводности, вязкости, диффузии и т. д. Достаточно отметить, что такие понятия, как потенциальный барьер, энергия активации, активированное состояние и т. д. первоначально были применены в химической кинетике. В дальнейшем изложении, путем проведения параллели между теориями электропроводности и химической кинетики мы покажем, что эволюция теории электропроводности для стекол пошла по той основной линии, которая характерна для развития теорий химической кинетики: теория Аррениуса — теория бинарных столкновений — теория переходного состояния (теория абсолютных скоростей реакций).

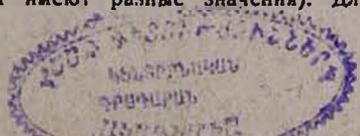
Теория переходного состояния возникла в тридцатых годах нашего столетия и, как отмечает Кобозев, для химической кинетики уже является идейно истощенной [1]. Однако, применение этой теории к ряду явлений, обусловленных структурно-кинетическими превращениями в стеклах, обещает дать очень много интересного, особенно в аномальном интервале температур, когда происходит превращение хрупкого стекла в высоковязкое [2] или высоковязкого стекла в расплавленное.

Основным уравнением зависимости электропроводности стекол от температуры является уравнение простой экспоненты:

или

$$\left. \begin{aligned} \lg \chi &= A - \frac{B}{T} \\ \chi &= \chi_{\infty} e^{-\frac{v'}{T}} \end{aligned} \right\} (1)$$

где A , B , χ_{∞} и v' — постоянные, а T — абсолютная температура. Это уравнение справедливо в отдельности для твердого, высоковязкого и расплавленного состояний стекла (постоянные для каждого состояния имеют разные значения). Для



твердых стекол уравнение (1) известно под названием уравнения Раша и Гиррихсена [3]. Этим авторам и принадлежит первая интерпретация этого уравнения на базе закона Вант—Гоффа. Отметим, что первая теория химической кинетики — теория Аррениуса — также базировалась на законе Вант—Гоффа. Раш и Гиррихсен обращают внимание на соотношение

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = e^{-\frac{\nu}{T}}, \quad (1a)$$

выражающее, по их мнению, степень диссоциации проводящих ионов в стекле (взамен $\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$ для водных растворов электролитов). Таким образом, постоянная λ_{∞} приобретает смысл электропроводности при 100%-ной диссоциации.

Первая теория электропроводности ионных проводников на основе представлений кинетической теории была разработана советским ученым Френкелем [4]. Впоследствии основные положения теории Френкеля были распространены Мюллером на стекла [5]. Эта теория в течение ряда лет развивалась, совершенствовалась и сыграла большую роль в науке об электрических свойствах силикатных и других неорганических стекол [6]. Необходимо отметить, что в литературе имеется несколько теоретических выводов уравнения (1), которые в основном исходят из кинетической теории [7—9], однако наиболее полной и последовательной является теория электропроводности Мюллера [6, 10], дающая возможность анализа теоретических величин предэкспоненциального множителя и энергии активации процесса электропроводности. Во всех вышеотмеченных теориях предэкспоненциальный множитель (и фактор) определяется частотой колебаний электропроводящего иона. С этой точки зрения имеется некоторое сходство между этими теориями и теориями мономолекулярных реакций Поляни и Вигнера [11], по которым предэкспоненциальный множитель определяется частотой колебаний атомов в молекуле.

По теории Мюллера, постоянные A и B в уравнении (1) равны

$$A = \lg [M] + P_{\tau},$$

$$B = \frac{\Psi'_{\phi}}{4,6R}, \quad (2)$$

$$\Psi'_{\phi} = \Delta\Phi + 2E,$$

где $[M]$ — концентрация щелочных ионов в стекле, $\Delta\Phi$ — энергия диссоциации, E — энергия смещения диссоциированного иона, R — газовая постоянная, а

$$P_{\tau} = P_0 = 4,98 - \lg \frac{\delta^2 \nu e}{900 kT} = 3,7 \pm 1. \quad (3)$$

Здесь $\delta = 2,7 \text{ \AA}$ — ширина потенциального барьера, $\nu = 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ — частота колебания, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура. Теоретическое значение фактора подвижности P_{τ} , по Мюллеру, находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями, величина же Ψ'_{ϕ} , в зависимости от состава стекла, для твердых стекол может колебаться в пределах от 25 до 38 ккал/моль. В ряде работ Мюллера имеется указание на наличие энтропийного члена

$$\Delta S = 4,6 R (P_0 - P_{\tau}), \quad (4)$$

возникающего при переходе стекла в стабильное состояние (в стабильном состоянии $P_0 = P_{\tau}$ и $\Delta S = 0$), когда в силу локальных изменений структуры становится возможным изменение энтропии системы [10].

Теория электропроводности Мюллера относится прежде всего к твердым стеклам, однако им было доказано, что фактор подвижности P_s и энергетический фактор Ψ_ϕ (с переходом стекла в расплавленное состояние), претерпевают незначительные изменения, что указывает на одинаковый механизм электропроводности в твердом и расплавленном состояниях [6].

В настоящее время имеется ряд экспериментальных фактов, которые необъяснимы с точки зрения теории электропроводности Мюллера:

1. Энергия активации процесса электропроводности по Мюллеру определяется энергетической величиной Ψ_ϕ . Вместе с тем, изотермы сопротивлений натрий-боратных стекол, в зависимости от концентрации щелочного иона, лежат ниже изотерм натрий-силикатных стекол, в то время как энергетическая величина в первом случае больше (при одинаковой концентрации щелочного иона) [12].

2. Исследования фторидных стекол, проведенные Петровским, Лео и Мазуриным [13], показывают наличие анионной проводимости со значением предэкспоненциального множителя, значительно превосходящим теоретическое.

Кроме того, необходимо отметить одну особенность теории Мюллера; она относится к энтропийному члену. Уравнение (4) предполагает положительное значение энтропии, т. е., $P_s > P_T$, и с этой точки зрения теорию Мюллера можно считать теорией электропроводности систем с большими значениями предэкспоненциального множителя. По Мюллеру, ΔS , рассчитанное по уравнению (4), отождествляется с изменением энтропии системы и не является изменением энтропии при активации. Для стекол системы K_2O-SiO_2 значение P_s в области температур высоковязкого состояния ($500-700^\circ C$) колеблется от 5,7 до 7,2, что соответствует изменению энтропии по формуле (4) от 18 до 32 кал. при значении $P_T = 3,7$ [14].

Приведенные факты связаны с правильным учетом изменения предэкспоненциального множителя. С этой точки зрения, применение теории переходного состояния для исследования электропроводности стекол может дать хотя и не исчерпывающие, но дополнительные и интересные данные [15].

Как известно, „камнем преткновения“ всех теорий кинетики является величина предэкспоненциального множителя. В химической кинетике могут встречаться реакции, протекающие с разными скоростями (разделяемые на медленные, обыкновенные и быстрые), имеющие самые различные значения предэкспоненциального множителя. Существующие теории кинетики не только не могут предсказать порядок величины этого множителя, но и интерпретация полученных на опыте величин предэкспоненциального множителя не может считаться удовлетворительной даже в рамках теории переходного состояния.

Основные постулаты теории переходного состояния в отношении к электропроводности стекол можно сформулировать следующим образом:

а) Переход электропроводящего иона из одного положения равновесия в другое происходит через „переходное“ или „активированное“ состояние; при этом ион находится на вершине энергетического барьера, высота которого характеризует энергию активации процесса электропроводности.

б) „Активированные“ ионы (дислоцированные ионы, по Френкелю [4]), находятся в нормальном термодинамическом равновесии с „неактивированными“ ионами.

в) У „активированного“ иона одна колебательная степень свободы заменена на поступательную в направлении поля („координата реакции“).

г) Электропроводность пропорциональна термодинамически равновесной концентрации „активированного“ иона и его подвижности.

К этому можно добавить еще следствие, вытекающее непосредственно из теории переходного состояния — электропроводность определяется не теплотой активации (энергия активации), а изменением свободной энергии активации. Вместе с тем, для электропроводности можно применять и основное уравнение переходного состояния

$$K^* = q \frac{kT}{h} \exp(-\Delta Z^*/RT), \quad (5)$$

где K^* — удельная скорость перехода иона из положения равновесия в переходное — „активированное“ (константа скорости), q — трансмиссионный коэффициент, k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, T — абсолютная температура, ΔZ^* — свободная энергия при активации [15].

Первое применение теории переходного состояния для исследования электропроводности расплавленных силикатов принадлежит Бокрису, Китченеру, Игнатовичу и Томлинсону [16]. Для стекол применение этой теории было сделано Стюартом и Андерсоном [17]. В последнем случае выводилось общее уравнение, отражающее изменение электропроводности в широком температурном интервале (от твердого состояния стекла до расплавленного — жидкого). Вывод этого уравнения основан на общих принципах теории переходного состояния и, поэтому, здесь мы ограничимся рассмотрением той части этого вывода, которая является отличительной. Ниже приводится этот вывод в несколько упрощенном виде. Уравнение зависимости удельной электропроводности от температуры (также и при выводе формулы Стюарта и Андерсона) в окончательном виде можно написать следующим образом:

$$\chi = A^* \lambda^2 \exp\left(\frac{\Delta S^*}{T} - \frac{\Delta H^*}{RT}\right). \quad (6)$$

Здесь фактически постоянные χ и ν' уравнения (1) приведены в расчлененном виде. При сравнении уравнения (6) с уравнением (1) нетрудно заметить, что

$$\chi = A\eta^{1,2}, \tag{7}$$

а

$$\nu' = \frac{\Delta H - T\Delta S}{R},$$

где λ — расстояние между равновесными состояниями электропроводящего иона (ширина потенциального барьера), ΔS — изменение энтропии при активации и ΔH — изменение теплосодержания при активации. Из дырочной теории вязкости зависимость ширины потенциального барьера от температуры дается в следующем виде:

$$\lambda = a' \exp(-uT + mT^2), \tag{8}$$

где a' , u и m — постоянные, физический смысл которых остается невыясненным [18]. Подставляя λ в уравнение (6), получаем

$$\chi = a'' \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} - 2uT + 2mT^2\right) \tag{9}$$

или

$$\lg \chi = -\frac{b'}{T} - bT + cT^2, \tag{10}$$

где $b' = \frac{\Delta H + T\Delta S}{R}$, а a'' , a , b и c — новые постоянные. По

Стюарту и Андерсону, вывод уравнения (10) вышеприведенным способом является как бы теоретическим подтверждением сходности процессов текучести и проводимости, математически выражающейся уравнением Евстропьева—Литлтона [19, 20]:

$$\chi\eta^n = C, \tag{11}$$

где n и C — постоянные, физический смысл которых, так же как и для постоянных a' , u , m уравнения (8), остается неясным.

Согласно утверждению авторов этого вывода [17], при низких температурах уравнение (10), вследствие небольших значений третьего и четвертого членов, переходит в уравнение простой экспоненты — уравнение (1), а при высоких температурах, когда можно пренебречь членом $\frac{b'}{T}$ — в уравнение

$$\lg \chi = a - bT + cT^2. \tag{12}$$

В литературе имеется указание о том [17], что исследователи электропроводности стекла в расплавленном состоянии дают предпочтение

уравнению (12). Однако, часто имеющее место лучшее совпадение экспериментальных данных с расчетными по уравнению (12), по сравнению с простой экспонентой (1), для расплавленных стекол не может служить критерием правильности вывода уравнения Стюарта и Андерсона. Из-за неясности физического смысла постоянных в уравнениях (10) и (12) анализ этих уравнений по экспериментальным данным становится практически невозможным, а сравнительно лучшее совпадение данных по формуле (12), в сравнении с формулой (1), может быть обусловлено наличием трех постоянных в уравнении (12) взамен двух в уравнении (1). Кроме того, в большинстве случаев для расплавленного состояния стекла нельзя пренебречь членом $\frac{b'}{T}$. Так например, если в температурном интервале 1000–1400°C

принять величину $B = b' = 2500$, то член $\frac{b'}{T}$ изменится примерно на 0,3, чем нельзя пренебречь при расчете $\lg \eta$. С другой стороны, имеет место несоответствие значений коэффициентов A уравнения (1) и a уравнения (12). Как показывают экспериментальные данные, постоянная A в уравнении (1) может колебаться в пределах от 0,5 до 2,5, в то время как a имеет отрицательное значение, что видно из приведенной таблицы, и может колебаться в очень широких пределах. Таким образом, отсутствие теоретических значений постоянных в уравнении (10), выведенном Стюартом и Андерсоном на основании теории переходного состояния, не позволяет производить анализ этого уравнения с помощью экспериментальных данных, а приведенные выше соображения позволяют рассматривать вывод Стюарта и Андерсона как качественную интерпретацию уравнений (1) и (12).

Таблица

Значения постоянной a уравнения (12) для различных стекол

Вид стекла	Обозначение стекла и литер. источник	Значение a в уравнении (12)
Боросиликатное	BC-1 [21]	—5,60933
	BC-5	—7,66727
	BC-9	—2,05625
	BC-10	—16,27551
Натрий-кальций-магний-алюмосиликатное	1 [22]	—5,34379
	10	—3,391
	15	—7,129
Калий-силикатное	105 [14]	—5,2365
	107	—7,7804
	110	—4,0135

ՀԱԼՎԱԾ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒՅՅԱՆ ՏԵՍՈՒՅՅԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՐՑԵՐ: I.

Կ. Ա. Կոստանյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Չուգահեռ անցկացնելով քիմիական կինետիկայի տեսությունների և ապակիների էլեկտրահաղորդականության տեսությունների միջև, ցույց է տրված, որ երկու դեպքերում էլ զարգացումն անցել է նույն փուլերով: Քննարկված է ապակու էլեկտրահաղորդականության Մյուլլերի տեսությունը և ցույց է տրված, որ այդ տեսությունը չի կարող բացատրություն տալ պրակտիկայից հայտնի մի շարք փաստերի: Որպես ապակու էլեկտրահաղորդականության տեսության վերջին էտապ հատկապես կանգ է առնված անցման վիճակի տեսության և ապակու էլեկտրահաղորդականության մեջ նրա կիրառման հարցի վրա:

Անալիզված է անցման վիճակի տեսության օգտագործման մի փորձ, որը կատարվել է Ստյուարտի և Անդերսոնի կողմից: Անալիզը ցույց է տալիս, որ այդ հեղինակների ստացած բանաձևը զուտ որակական է, քանի որ նրա մեջ մտնող մի քանի հաստատունների ֆիզիկական իմաստը դեռևս բացահայտված չէ: Բացի այդ, ազատ անդամի նշանը, ըստ բանաձևի, պետք է լինի դրական, իսկ ինչպես ցույց են տալիս փորձնական տվյալները (տես աղյուսակը), այն բացասական է: Բերված անալիզը ցույց է տալիս, որ Ստյուարտի և Անդերսոնի բանաձևը դեռևս հնարավոր չէ օգտագործել էքսպերիմենտալ տվյալների մշակման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. И. Кобозев, ЖФХ, 28, 2067 (1954).
2. S. J. Hahn, T. Ree, H. Eyring, Non-kristalline Solid, New York, 1960.
3. E. Rasch, W. Hinrichsen, Z. Elektrochem., 14, 41 (1908).
4. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, АН СССР, Москва—Ленинград, 1945.
5. Р. Л. Мюллер, ЖФХ, 6, 616 (1935).
6. Р. Л. Мюллер, ФТТ, 2, 1333 (1960); Р. Л. Мюллер, Сборник „Стеклообразное состояние“, АН СССР, Москва—Ленинград, 1960, стр. 245.
7. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, АН СССР, Москва—Ленинград, 1952.
8. Г. И. Сканава, Физика диэлектриков. Гос. Изд. тех.-теорет. лит.-ры, Москва—Ленинград, 1949.
9. Дж. Стевелс, Электрические свойства стекла, ИЛ, Москва, 1961.
10. Р. Л. Мюллер, ЖТФ, 25, 276 (1955).
11. E. Polany, K. Wigner, Z. phys. Chem., A. Haber Band, 439 (1928).
12. К. А. Костанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 3 (1963); К. А. Костанян, К. С. Саакян, Э. М. Аветисян, Сборник „Электрические свойства и строение стекла“, Химия, Москва—Ленинград, 1964, стр. 39.
13. Г. Т. Петровский, Е. К. Лeko, О. В. Мазурин, Опт.-мех. пром., 1961, № 2, 18; Г. Т. Петровский, Е. К. Мазурин, Сборник „Электрические свойства и строение стекла“, Химия, Москва—Ленинград, 1964, стр. 50.

14. К. А. Костанян, Е. А. Ерзнкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 613 (1964).
15. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, ИЛ, Москва, 1948.
16. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, I. M. Tomlinson, Trans. Faraday Soc., 48, 75 (1952).
17. D. A. Stuart, O. L. Anderson, J. Amer. Ceram. Soc., 36, 27 (1953).
18. F. V. Hodgdon, D. A. Stuart, J. Appl. Phys., 21, 1160 (1950).
19. К. С. Евстропьев, ЖФК, 6, 454 (1935).
20. G. Morey, The Properties of Glass, New York, 1938.
21. К. А. Костанян, Э. М. Аветисян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 117 (1963).
22. К. А. Костанян, О. К. Геокчян, Стекло и керамика, 1964, №4, стр. 11.

К теории неизотермических процессов. II.

А. М. Маркевич

Рассмотрена динамика изменения промежуточного продукта в сложной химической реакции, протекающей в неизотермических условиях, и сформулирован критический режим, определяющий условия задержки реакции.

Найден критический режим задержки расходования формальдегида, образовавшегося в реакции окисления метана.

Кинетика химической реакции, протекающей в условиях меняющейся температуры, характеризуется прежде всего тем, что величина константы скорости каждого элементарного процесса непрерывно меняется в ходе всей реакции. Учет этого изменения, даже в случае наиболее простой равновесной реакции [1], позволил сформулировать условие критического режима реакции, которое для неизотермических условий процесса определяет закалку или, в нашей терминологии, задержку реакции.

В настоящем сообщении делается попытка применить предложенный ранее метод сопоставления скорости накопления продукта реакции и скорости изменения его стационарной концентрации [1] к изучению сложных реакций, таких как окисление, нитрование, галонирование, крекинг и т. п., и найти те особенности, которые вносят неизотермический режим реакции в кинетику накопления промежуточного продукта.

Всякая сложная реакция неизбежно включает одну или несколько стадий образования промежуточных продуктов, которые возникают при реакции исходных веществ и затем, в ходе реакции, расходуются, образуя конечные продукты. Зачастую именно эти промежуточные продукты, или один из них, являются целью проведения того или иного процесса в промышленном масштабе. Так, например, многие процессы, основанные на окислительной переработке углеводородов, направлены на получение именно промежуточных веществ, таких как формальдегид и ацетилен, образующихся при окислении метана [2, 3], или уксусная кислота, которая является промежуточным продуктом при переработке сжиженного бутана [4, 5].

Как известно, реакции, приводящие к образованию и расходованию промежуточного продукта X , протекают одновременно, и скорости этих, в простейшем случае двух, процессов определяют установление в реагирующей системе некоторой стационарной концентрации X_0 , величина которой определяется условием стационарности

$W_1 = W_2$, где W_1 — скорость реакции образования X и W_2 — скорость реакции его расходования. Рассмотрим накопление X во времени для изотермического режима реакции и предположим, что процессы образования и расходования промежуточного продукта бимолекулярны и могут быть описаны выражениями

$$W_1 = K_1 A_1 A_2 e^{-\frac{E_1}{RT}}, \quad (1)$$

$$W_2 = K_2 A_1 X e^{-\frac{E_2}{RT}}, \quad (2)$$

где K_1 и K_2 — константы скорости, A_1 и A_2 — концентрации исходных веществ и E_1 и E_2 — энергии активации. Из условия стационарности

$$K_1 A_1 A_2 e^{-\frac{E_1}{RT}} = K_2 A_1 X e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (3)$$

находим величину стационарной концентрации

$$X_0 = \frac{K_1}{K_2} A_2 e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}}. \quad (4)$$

Последнее выражение остается справедливым до тех пор, пока с изменением условий реакции не появятся другие, не учитываемые пути образования или расходования промежуточного вещества.

Очевидно, что скорость накопления X выразится как разность

$$\frac{dx}{dt} = K_1 A_1 A_2 e^{-\frac{E_1}{RT}} - K_2 A_2 X e^{-\frac{E_2}{RT}}. \quad (5)$$

Предположим, что концентрация исходных продуктов в ходе реакции меняется незначительно и может быть принята постоянной. Тогда, интегрируя (5) и полагая, что при $t = 0$, $x = 0$, приходим к выражению

$$X = \frac{K_1}{K_2} A_2 e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}} \left[1 - e^{-K_1 A_1 e t^{-\frac{E_1}{RT}}} \right], \quad (6)$$

которое, как легко видеть, при $t \rightarrow \infty$ преобразуется к виду (4). График выражения (6) представлен на рисунке 1.

Горизонтальная линия 2 изображает стационарную концентрацию $X = X_0 = \frac{K_1}{K_2} A_2 e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}}$, которая, в соответствии с принятыми допущениями, сохраняется во времени постоянной. В действительности, в результате расходования исходных продуктов стационарная концентрация X_0 со временем падает, и кривая 1 имеет максимум и снижается в соответствии со значением X_0 .

Очевидно, что величина X_0 определяется только чисто кинетическими факторами и может во много раз превышать термодинами-

чески равновесную величину. Этот вывод подтверждается многочисленными опытными данными. Например, при окислении метана ($700-800^\circ\text{C}$) концентрация промежуточного продукта — формальдегида — достигает более 1% объемного, тогда как величина, отвечающая термодинамическому равновесию, ничтожна. Данные для стационарной концентрации формальдегида, устанавливающейся в этой реакции, представлены на рисунке 2. Из рисунка видно, что $(\text{CH}_2\text{O})_{\text{стат.}}$ меняется с температурой, например, в интервале $500-1100^\circ\text{K}$ $(\text{CH}_2\text{O})_{\text{стат.}}$ меняется более чем в 100 раз. Поэтому при неизотермическом режиме стационарная концентрация не остается постоянной, как это имело место для $T = \text{const.}$ (рис. 1), а меняется во времени, и закон изменения X_0 со временем определяется скоростью нагревания или охлаждения системы. Во многих случаях концентрация даже весьма активных промежуточных продуктов достигает значительных величин.

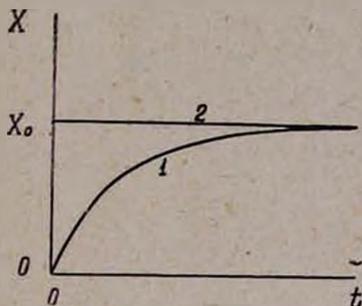


Рис. 1. Кинетика накопления промежуточного продукта при изотермическом режиме. Найдено по выражению (6). 1. Текущее значение X . 2. Стационарная концентрация X_0 .

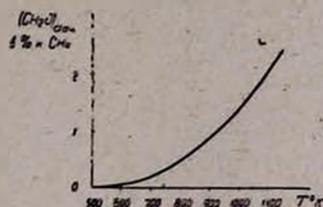


Рис. 2. Стационарная концентрация формальдегида, устанавливающаяся в реакции окисления метана (по данным Семенова [8]), см. выражение (18).

Например, концентрация перекиси водорода, которая является промежуточным продуктом в реакции окисления формальдегида, достигает $1/3$ от исходного формальдегида [6]. В работах Кондратьева [7] и Кармиловой, Налбандяна и Семенова [8] установлено, что концентрация таких активных веществ, как радикалы OH , H и O , на много порядков превышает равновесные значения. При горении стехиометрической смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ над нижним пределом воспламенения концентрация водорода достигает $1/4$ от общего давления смеси.

Рассмотрим теперь накопление промежуточного продукта для неизотермического режима реакции, когда изменение температуры системы меняет величину стационарной концентрации X_0 . Рассмотрим случай, когда X_0 с увеличением температуры растет, т. е. когда $E_1 > E_2$. Очевидно, что в таком неизотермическом режиме переменными величинами являются и скорость накопления X , и сама величина стационарной концентрации X_0 , и соответственно можно ввести, как это было сделано при рассмотрении равновесной реакции, новое по-

нятие скорости изменения стационарной концентрации $\frac{dx_0}{dt}$. Дифференцируя (4) по t и принимая, что A_2 со временем не меняется, имеем

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{K_1}{K_2} \frac{A_2(E_1 - E_2)}{RT^2} \varphi e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}}, \quad (7)$$

где $\varphi = \frac{dT}{dt}$ есть скорость изменения температуры системы. С другой стороны, скорость накопления X определяется выражением (5). Поэтому истинная концентрация промежуточного вещества определяется этими двумя процессами. Нетрудно видеть, что как и в случае равновесной реакции, имеется возможность определить два принципиально различных режима.

Если при изменении (в данном случае повышении) температуры скорость накопления промежуточного продукта остается меньше скорости изменения стационарной концентрации

$$\left| \frac{dx}{dt} \right| < \left| \frac{dx_0}{dt} \right|, \quad (8)$$

то разность $X_0 - X$ будет со временем расти. Если же в ходе процесса имеет место обратное неравенство

$$\left| \frac{dx}{dt} \right| > \left| \frac{dx_0}{dt} \right|, \quad (9)$$

то разность $X_0 - X$ со временем уменьшается. Поэтому равенство этих скоростей

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_0}{dt} \quad (10)$$

характеризует такой единственный режим процесса, который является граничным между режимами (8) и (9) и может быть определен как критический. Подставляя в (10) соответствующие значения из (5) и (7), получаем

$$\varphi_k = \left[A_1 K_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} - \frac{K_2^2 A_1 X}{K_1} e^{\frac{E_1 - 2E_2}{RT}} \right] \frac{RT_k^2}{E_1 - E_2}. \quad (11)$$

Выражая затем X в долях стационарной концентрации X_0 и положив $X = nX_0$ после замены X_0 в соответствии с уравнением (4), приходим к выражению:

$$\varphi_k = \frac{K_2 A_1 RT_k^2}{E_1 - E_2} (1 - n) e^{-\frac{E_2}{RT_k}}. \quad (12)$$

Аналогичным образом, неравенства (8) и (9) легко преобразовать к виду:

$$\varphi > f(T, n), \quad (13)$$

$$\varphi < f(T, n), \quad (14)$$

где $f(T, n)$ есть правая часть выражения (12). Анализ равенства (12) показывает, что стационарная концентрация X_0 достигается только при изотермическом режиме процесса, поскольку при $X \rightarrow X_0$, $n \rightarrow 1$ и, соответственно $\varphi_k \rightarrow 0$, и что степень отклонения текущей концентрации промежуточного продукта от X_0 определяется именно скоростью изменения температуры системы. Значения $X < X_0$ и $X > X_0$ отвечают соответственно режимам нагревания или охлаждения.

Рассмотрим условия, при которых разность $X_0 - X$ становится заметной по сравнению с X_0 , и положим, что $X_0 - X = 1/2$ и что соответственно множитель $(1 - n) = 1/2$. Тогда выражение (12) можно рассматривать как функцию лишь одного переменного и ее легко изображать графически в полулогарифмических координатах.

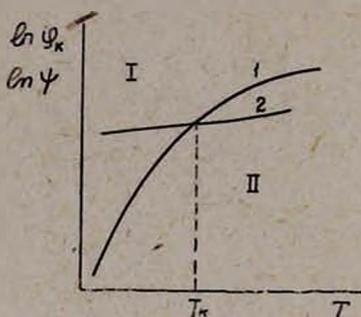
Логарифмируя (12), приходим к выражению

$$\ln \varphi_k = \ln \frac{A_1 K_2 R}{E_1 - E_2} + \ln(1 - n) + 2 \ln T_k - \frac{E_2}{RT_k}, \quad (15)$$

график которого схематически изображен на рисунке 3 (кривая 1). Очевидно, эта кривая делит плоскость координат таким образом, что области, расположенные по обе стороны кривой, характеризуют существенно различные режимы протекания реакции, отвечающие неравенствам (13) или (14). По аналогии с равновесными реакциями [1] введем уже принятую терминологию и назовем область, расположенную ниже кривой, областью высокой подвижности реакции, и соответственно, область над кривой — областью низкой подвижности реакции.

Введение понятия критического режима позволяет разделить различные условия проведения неизотермического процесса, который всегда может быть characterized некоторым законом скорости изменения температуры ψ , на три принципиально различные группы. Если, например, система при изменении температуры всегда остается внутри области высокой подвижности реакции, то концентрация промежуточного продукта, независимо от того, имеет место понижение или повышение температуры, всегда должна близко соответствовать X_0 . Ко второй группе отнесем такие условия изменения температуры, при которых система остается внутри области низкой подвижности реакции. Очевидно, что, независимо от направления процесса в сторону повышения или понижения температуры, величина X практически не меняется и будет оставаться на уровне того значения X_1 , при котором система была введена в область малой подвижности реакции. Наконец, к третьей группе отнесем процессы, протекающие при та-

ких условиях, когда осуществляется переход реагирующей системы из одной области подвижности реакции в другую. Температурный режим такого процесса изображен на рисунке 3, кривой 2. Точка пересечения кривых 1 и 2, которая определяется равенством



$$\psi = \varphi_k, \quad (16)$$

позволяет найти критическую температуру T . Нетрудно видеть, что для процессов, идущих с повышением температуры, T_k отвечает окончанию задержки реакции, тогда как в случае понижения температуры эта же величина T_k указывает на наступление задержки реакции.

Рис. 3. Схематический график критического режима реакции. 1 — кривая φ_k — критический режим реакции; 2 — кривая ψ — скорость изменения температуры в данном опыте.

I — область низкой подвижности реакции, II — область высокой подвижности реакции.

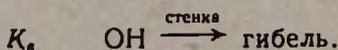
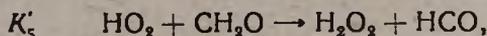
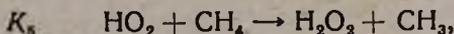
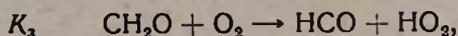
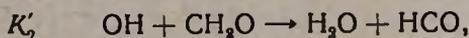
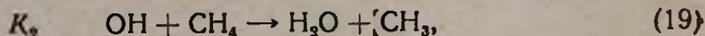
Применим развитые представления к рассмотрению реакции окисления метана, механизм которой в настоящее время изучен достаточно подробно, и найдем критический режим задержки реакции для образующегося в реакции промежуточного продукта — формальдегида. Для расчетов воспользуемся данными, приведенными в

монографии Семенова [8], согласно которым изменение концентрации формальдегида, со временем и его стационарная (максимальная) концентрация, определяются выражениями:

$$\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = \frac{2K_2K_3}{K_6} (\text{CH}_4) (\text{O}_2) (\text{CH}_2\text{O}) \left[1 - \frac{K'_2K'_5 (\text{CH}_2\text{O})^2}{K_2K_5 (\text{CH}_4)^2} \right], \quad (17)$$

$$(\text{CH}_2\text{O})_{\text{стационар}} = \sqrt{\frac{K_2K_3}{K'_2K'_5}} (\text{CH}_4) = e^{-\frac{8500}{RT}} (\text{CH}_4), \quad (18)$$

где K_2 , K_3 и т. д. — константы скорости следующих элементарных реакций:



Дифференцируя (18) в предположении, что $(\text{CH}_4) = \text{const}$, приходим к выражению

$$\frac{d(\text{CH}_2\text{O})_{\text{ствл.}}}{dt} = \frac{8500}{RT^2} \varphi (\text{CH}_4) e^{-\frac{8500}{RT}} \quad (20)$$

Приравнивая затем (17) и (20) после преобразований, получаем уравнение критического режима

$$\varphi_k = \frac{2K_2K_3RT_k^2}{8500K_6} e^{\frac{8500}{RT_k}} (\text{O}_2) (\text{CH}_2\text{O}) \left[1 - \frac{K'_2K'_3 (\text{CH}_2\text{O})^2}{K_2K_3 (\text{CH}_4)^2} \right] \quad (21)$$

Очевидно, что при $(\text{CH}_2\text{O}) = (\text{CH}_2\text{O})_{\text{ствл.}}$ выражение, стоящее в скобках, обращается в нуль. Иначе говоря, достижение равновесной концентрации оказывается возможным при условии $\varphi_k = 0$ или, что то же, при $T = \text{const}$.

Рассмотрим уравнение критического режима при $(\text{CH}_2\text{O}) \neq (\text{CH}_2\text{O})_{\text{ствл.}}$ и примем, что $(\text{CH}_2\text{O}) = 2(\text{CH}_2\text{O})_{\text{ствл.}}$. Тогда уравнение (21) преобразуется к виду

$$\varphi_k = - \frac{3K_2K_3}{8500K_6} RT_k^2 (\text{O}_2) (\text{CH}_4) \quad (22)$$

где знак минус указывает, что процесс должен идти в сторону понижения температуры. Проведем расчет применительно к условиям, в которых эта реакция исследовалась Налбандяном с сотрудниками [2]: — исходная смесь — метан : воздух = 1 : 2, общее давление близко к атмосферному, $(\text{O}_2) = 100$ мм рт. ст., $(\text{CH}_4) = 250$ мм рт. ст., температура — порядка 1000°K . В соответствии с имеющимися данными примем следующие значения констант:

$$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-11} e^{-\frac{8500}{RT}} \text{ г}), \quad K_3 = 5 \cdot 10^{-13} e^{-\frac{32000}{RT}} \text{ г, в)},$$

а для определения K_6 воспользуемся данными Налбандяна [11], согласно которым при 800°K и $(\text{CH}_4) = 100$ мм рт. ст. кинетическая длина цепи $\nu = \frac{K_2}{K_6} (\text{CH}_4) = 100$. Прямых данных для энергии активации K_6 в литературе нет. Известно только, что она должна быть меньше, чем энергия активации гибели атомов водорода, которая равна 9 ккал. Примем, что $E_6 = 6$ ккал и, соответственно, $K_6 = K_6^0 e^{-\frac{6000}{RT}}$. Поскольку при $T = 800^\circ\text{K}$, $\nu = 100$ находим, что $K_6^0 = 3 \cdot 10^4$ и, следовательно, $K_6 = 3 \cdot 10^4 e^{-\frac{6000}{RT}}$.

После подстановки этих величин в выражение (22) приходим к следующему значению

$$-\varphi_k = 3,5 \cdot 10^{11} e^{-\frac{34500}{RT}} \quad (23)$$

график которого представлен на рисунке 4 (кривая 1). Если система будет охлаждаться с постоянной скоростью 10^3 град/сек, как это изо-

бражает прямая 3 (рис. 4), то очевидно, что задержка реакции произойдет при 900°K . При этом, конечно, предполагается, что вначале температура системы составляла более 900°C . Стационарная концентрация формальдегида (кривая 5) при этой температуре составляет $0,9\%$ от (CH_4) . Поскольку при выводе уравнения критического режима (22) и (23) было наложено условие $(\text{CH}_2\text{O}) = 2(\text{CH}_2\text{O})_{\text{стат.}}$, то,

начиная с момента, соответствующего 900°K , концентрация формальдегида в системе может оставаться на уровне $2 \cdot 0,9 = 1,8\%$.

Уравнение критического режима (22) позволяет рассмотреть влияние изменения давления. Очевидно, что с повышением давления, при условии постоянства исходных компонентов, φ_k растет пропорционально квадрату давления. На рисунке 4 кривая 2 изображает критический режим для давления, равного 10 атмосфер. Если режим охлаждения системы останется прежним и будет составлять также 10^3 град/сек., то задержка реакции наступит, как это видно на графике, при 720°K , когда равновесная концентрация формальдегида составляет только $0,3\%$ и, соответственно,

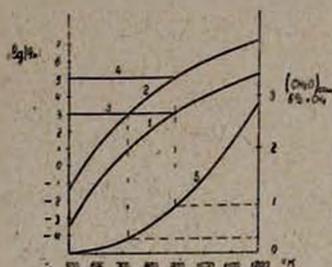


Рис. 4. Задержка расходавания формальдегида в реакции окисления метана. 1 — критический режим при $P=1$ атм.; 2 — то же при $P=10$ атм.; 3 — кривая охлаждения системы при $\psi=10^3$ град/сек; 4 — то же при $\psi=10^5$ град/сек; 5 — стационарная концентрация формальдегида в реакции окисления метана.

в продуктах реакции не может оказаться более чем $2 \cdot 0,3 = 0,6\%$ формальдегида, т. е. в 3 раза меньше, чем при давлении, равном 1 атмосфере. Оказывается, что проведение реакции при более высоких давлениях приводит к снижению выхода промежуточного продукта. Для повышения выхода формальдегида становится необходимым увеличить скорость охлаждения, в данном случае до 10^5 град/сек (кривая 4), и только эта мера позволит поднять температуру задержки реакции с 720 до 900°K и, соответственно, увеличить содержание формальдегида до прежнего уровня в $1,8\%$.

Пользуясь графиком рисунка 4 нетрудно получить зависимость между содержанием формальдегида в продуктах реакции и скоростью охлаждения реагирующей системы ψ . Очевидно, что практический интерес представляет рассмотрение задержки реакции при температурах, превышающих 700°K , т. к. при $T < 700^{\circ}\text{K}$ содержание формальдегида становится слишком малым. Соответствующие данные для давления 1 и 10 атм. представлены на рисунке 5. Из рисунка видно, что увеличение давления реагирующей смеси приводит к необходимости значительного повышения скорости охлаждения, в противном случае неизбежно снижение выхода формальдегида. Следует, однако, обратить внимание на то, что представленные на рисунках 4 и 5 рас-

четные данные нуждаются, по-видимому, в экспериментальной проверке. Хотя в литературе и не имеется прямых данных, которые позволили бы сопоставить зависимость выхода формальдегида от скорости охлаждения продуктов реакции, можно, опираясь на работы Налбандяна с сотрудниками [2], заключить, что скорость охлаждения $\psi \sim 10^3$ град/сек уже способна обеспечить выход формальдегида около 3%. Причина расхождения между опытными данными и проведенным расчетом кроится, по-видимому, в неточности констант, входящих в выражения (18) и (22), поскольку сама величина стационарной концентрации формальдегида, рассчитанная по выражению (18), оказывается заниженной против опытных данных в 2,8 раза ($T = 491^\circ\text{C}$) [8]. Учет поправки значительно исправляет расчетные данные.

При изменении различных химических процессов, протекающих при высокой температуре, когда время реакции мало, исследователи обычно не уделяют внимания тем особенностям, которые связаны с неизотермическими условиями процесса. Между тем, область высоких температур и больших скоростей реакции, которая неизбежно связана с неизотермическим режимом процесса, интересна тем, что именно в этих условиях концентрация промежуточных продуктов может достигать значительных величин. Действительно, исходные вещества как более устойчивые соединения, должны вступать в реакцию с большей, по сравнению с промежуточными продуктами, энергией активации. Поэтому с повышением температуры скорость расходования промежуточного продукта относительно падает, а его стационарная концентрация растет. Например, стационарная концентрация формальдегида, образующегося в реакции окисления метана, растет с темпера-

турой по закону $e^{-\frac{8500}{RT}}$ (18). Следовательно, чем выше температура, тем большего эффекта можно ожидать при осуществлении задержки реакции. В качестве примера укажем на новый метод производства ацетилена при термокрекинге метана [13], когда высокое содержание ацетилена ($\sim 9\%$) в продуктах реакции достигается только благодаря быстрому охлаждению пламени струями воды.

Как при рассмотрении равновесной реакции [1], так и в настоящей работе принцип подхода к изучению задержки реакции заключался в сопоставлении двух независимых процессов — скорости химической реакции, величина которой при данной концентрации компонентов определяется только температурой системы в данный момент,

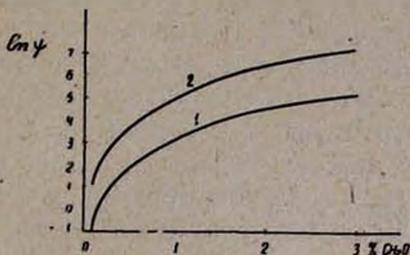


Рис. 5. Содержание формальдегида в продуктах окисления метана (исходная смесь CH_4 : воздух=1:2) в зависимости от скорости охлаждения реагирующей системы, 1 — при давлении смеси 1 атм; 2 — то же при 10 атм.

и скорости изменения равновесной или стационарной концентрации, определяемой динамикой изменения температуры. Такое сопоставление позволило сформулировать для неизотермических процессов критический режим реакции и критическую температуру, при которой осуществляется задержка реакции. Строгость этих выводов имеет в известной степени относительный характер, поскольку критический режим не носит характера резкой границы между двумя областями подвижности реакции, и чем меньше разница в температурных коэффициентах сравниваемых процессов, тем эта граница менее выражена. Поэтому предложенный метод расчета критической температуры и концентрации конечных или промежуточных продуктов, безусловно, не является строгим и скорее годится для оценочных расчетов критических параметров и условий, определяющих задержку реакции. Тем не менее, в ряде случаев, и мы пытались показать это на примере реакции окисления метана, предложенный метод расчета критического режима позволяет составить достаточно четкое представление не только о самом явлении задержки реакции, но и о масштабе явления и определить оптимальную скорость охлаждения продуктов реакции.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 14 IV 1965

ՈՉԻՋՈՅԵՐՄԻԿ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ԹԵՈՐԻԱՅԻ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ: II.

Ա. Մ. Մարկևիչ:

Ա մ փ ո փ ու մ

Փորձ է արված առաջներում հեղինակի առաջարկած՝ ռեակցիայի պրոդուկտի կուտակման արագութիւնն և նրա ստացիոնար կոնցենտրացիայի փոփոխվելու արագութիւնն առաջադրելու մեթոդը կիրառել այնպիսի բարդ ռեակցիաների ուսումնասիրման համար, ինչպիսիք են օքսիդացումը, նիտրումը, հալոգենումը, կրեկինգը և այլն, և զտնել այն առանձնահատկութիւնները, որոնք միջանկյալ պրոդուկտի կուտակման կինետիկայի մեջ մտցնում են ռեակցիայի ոչիզոթերմիկ ռեժիմում կինետիկական հաշվառումները, ձեակերպված ռեակցիայի դադարելու պայմանները որոշող կրիտիկական ռեժիմը, գտնված միջանկյալ պրոդուկտի տրված կոնցենտրացիայի և իզոթերմիկութիւնն ռեժիմի միջև եղած կապը: Մանրամասն քննարկված է ոչիզոթերմիկ պայմաններում մեթանը մրջնալոբհիդի օքսիդացնելու պրոցեսը: Գտնված է այդ պրոցեսում գոյացած մրջնալոբհիդի ծախսվելու դանդաղեցման կրիտիկական ռեժիմը: Հաշվարկի առաջարկված մեթոդը բավարար կերպով նկարագրում է մեթանի օքսիդացման փորձնական տվյալներն այնպիսի ճշտութիւնով, որը որոշվում է էլեմենտար ռեակցիաների արագութիւնների հաստատունների ճշտութիւնով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Маркевич, Арм. хим. ж., 19, 111 (1966).
2. Н. С. Ениколопян, Н. А. Клейменов, Л. В. Кармилова, А. М. Маркевич, А. Б. Налбандян, ЖПХ, 32, 913, 1132 (1959).
3. Международный нефтяной конгресс, т. 5, Химическая переработка нефти и газа, стр. 69. Гос. научно-техн. изд-во нефтяной и горно-топливной литературы, 1956 г.
4. Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 110, 245 (1956).
5. Э. А. Блюмберг, Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Сборник „Окисление углеводородов в жидкой фазе“ АН СССР, 1959 г.
6. А. М. Маркевич, Ю. И. Печерская, ЖФХ, 35, 1418 (1961).
7. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газов реакции, АН СССР, 1958 г.
8. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, АН СССР, Москва, 1958 г.
9. Н. С. Ениколопян, Докторская диссертация. ИХФ АН СССР, 1959 г.
10. N. S. Enikolopyan, Seventh Simposium (International) on Combustion. London, 1959.
11. Налбандян, ДАН АрмССР, 9, 101 (1948).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54-386+546.56+546.73+546.74+547.32+547.821

Получение смешанных амино-олефиновых соединений
 хлоридов кобальта, никеля и меди

С. Н. Авакян и Р. А. Карапетян

Получены комплексные соединения: $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{C}_6\text{H}_7$, $\text{C}_4\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot \text{Py}$, $\text{C}_4\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot \text{Py}$, $\text{C}_4\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{Py}$.

Определены плотность кристаллов, молекулярная электропроводность, молярный объем. Установлено, что каждый центральный атом присоединяет не более одной ненасыщенной молекулы. При нагревании смешанные комплексы разлагаются ступенчато; сначала отщепляется пиридин, а затем олефин.

Существование комплексных соединений платины [1—3], иридия [4], палладия [5], меди [6] с этиленом и его гомологами побудило Гельмана [1] попытаться получить подобные соединения никеля и кобальта. Однако, все попытки автора синтезировать координационные соединения кобальта и никеля с непредельными углеводородами этиленового ряда не дали положительных результатов. Между тем, получение подобных соединений, помимо чисто теоретического интереса, могло бы иметь также и большое практическое значение, так как дало бы возможность улавливать и возвращать в технологический процесс ряд непредельных углеводородов. Интересно было продолжить исследования в этом направлении. В качестве объекта исследования нами выбраны аминоацетиленовые [7—8] и аминокалленовые [9—10] соединения. Нам удалось получить ряд соединений кобальта и никеля, в состав которых входят данные лиганды. Было установлено, что в этих соединениях координация происходит за счет ненасыщенной связи [8, 10] и азота третичного амина. В настоящей работе исследуется соединение, не содержащее аминогруппы — 2-хлорбутен-2.

Экспериментальная часть

$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCH}_3 \cdot \text{CoCl}_2$. К 1,5 г безводного CoCl_2 при 60° и интенсивном перемешивании в течение 2,5 минут был добавлен небольшими порциями избыток свежеперегнанного 2-хлорбутена-2. Добавление лиганда сопровождалось образованием комплексного соединения серофиолетового цвета. Реакционная смесь после охлаждения

отфильтрована и промыта несколько раз *n*-гептаном. После высушивания полученное соединение представляет собой серофиолетовое мелко-кристаллическое вещество, практически нерастворимое в бензоле, диоксане, четыреххлористом углероде и *n*-гептане. Найдено %: Co 26,65; Cl 48,62; C 21,18. $C_4ClH_7 \cdot CoCl_2$. Вычислено %: Co 26,82; Cl 48,41; C 21,21. Соединение в воде разлагается. При нагревании на воздухе оно распадается на исходные вещества.

Плотность в твердом состоянии определялась обычным пикнометрическим способом по *n*-гептану, $d_4^{20} = 2,83 \text{ г/см}^3$. Исходя из найденного значения плотности, рассчитан его молекулярный объем, равный $78,6 \text{ см}^3$. Измерение молекулярной электропроводности проводилось на свежеприготовленных растворах при 25° ; $V = 500 \text{ л/мол.}$, $\mu = 262,1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

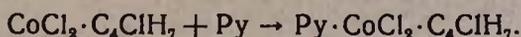
$C_4ClH_7 \cdot CoCl_2 \cdot H_2O$. На воздухе соединение $C_4ClH_7 \cdot CoCl_2$ поглощает пары воды и превращается в кристаллогидрат серо-розового цвета. Кристаллогидрат представляет собой мелкокристаллическое вещество, практически нерастворимое в *n*-гептане, бензоле, CCl_4 . Найдено %: Co 24,29; Cl 44,90; C 19,78. $C_4ClH_7 \cdot CoCl_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: Co 24,79; Cl 44,75; C 20,14. Соединение вполне стабильно на воздухе. В воде разлагается. При нагревании распадается на исходные компоненты.

Плотность $C_4ClH_7 \cdot CoCl_2 \cdot H_2O$ определена по *n*-гептану; $d = 2,71 \text{ г/см}^3$. Результаты определения молекулярной электропроводности: $V = 500 \text{ л/мол.}$, $\tau = 45 \text{ минут}$; $\mu = 252,8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Данные молекулярной электропроводности показывают, что комплексное соединение в водном растворе распадается на три иона.

$CH_2CCl=CHCH_2 \cdot CoCl_2 \cdot Py$. Для получения олефин-пиридинового соединения хлорида кобальта было взято 0,998 г чистой соли $CoCl_2 \cdot C_4ClH_7$ и к ней при комнатной температуре прибавлено 3 г пиридина. После суточного стояния вещество промыли *n*-гептаном и высушили до постоянного веса. Вес продукта после обработки пиридином и последующей сушки увеличился на 0,36 г, что соответствует присоединению одной молекулы пиридина. Полученное соединение представляет собой голубое порошкообразное вещество, практически нерастворимое в *n*-гептане. Найдено %: Co 18,91; Cl 34,62; N 4,67. $C_4ClH_7 \cdot CoCl_2 \cdot Py$. Вычислено %: Co 19,07; Cl 34,45; N 4,53.

Присоединение пиридина к $CoCl_2 \cdot C_4ClH_7$ протекает по уравнению



Соединение на воздухе вполне стабильно. В воде растворяется с разложением, при нагревании разлагается ступенчато: сперва отщепляется пиридин, а потом олефин. Плотность в твердом состоянии, по *n*-гептану, при 20° $d = 2,51 \text{ г/см}^3$. Молярный объем равен $119,3 \text{ см}^3$. Результаты определения молекулярной электропроводности показы-

вают, что в водном растворе комплексное соединение распадается на три иона. $V = 500$ л/мол., $\mu = 248,92$ ом⁻¹ · см².

$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot \text{Py}$. К 1,21 г $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_7$ при комнатной температуре прибавлено 6 молей пиридина. Реакционная смесь непрерывно перемешивалась. Процесс комплексообразования протекал с выделением тепла. Затем вещество сушилось при 40° в сушильном шкафу; после удаления избытка пиридина вес равнялся 1,645 г, что соответствует присоединению одной молекулы пиридина с образованием $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot \text{Py}$. Полученное соединение представляет собой мелкокристаллическое вещество светлоголубого цвета, плохо растворимое в бензоле, толуоле, практически нерастворимое в CCl_4 , *n*-гептане. Найдено %: Ni 19,23; N 4,42. $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot \text{Py}$. Вычислено %: Ni 19,61; N 4,68.

При растворении в воде медленно распадается на исходные соединения. При нагревании на воздухе разлагается; сперва отщепляется пиридин, а затем олефин.

Плотность при 20° $d = 1,23$ г/см³. Молярный объем равен 244,1 см³.

Получены следующие результаты определения молярной электропроводности: $V = 500$ л/мол. $\mu = 239,8$ ом⁻¹ · см².

$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{Py}$. В качестве исходных веществ были использованы $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{Py}$ и 2-хлорбутен-2. 1,2 г $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{Py}$ при комнатной температуре и атмосферном давлении были обработаны свежеперегранным 2-хлорбутеном-2 в избытке. После двухчасовой обработки вещество высушено при 45° до постоянного веса. Полученное соединение представляет собой зеленовато-голубое вещество, практически нерастворимое в *n*-гептане, CCl_4 , диоксане. По внешнему виду и физико-химическим свойствам оно отличается от исходных веществ. Найдено %: Cu 20,68; Cl 35,29; N 4,71. $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{Py}$. Вычислено %: Cu 20,91; Cl 35,03; N 4,61.

В воде растворяется с разложением. При нагревании разлагается в твердом состоянии, причем сперва отщепляется пиридин, а потом олефин; как промежуточное соединение получается $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_7$.

Плотность кристаллов по *n*-гептану при 20°; $d = 1,08$ г/см³. Молярный объем равен 281,5 см³.

Данные молекулярной электропроводности показывают, что комплексное соединение в водном растворе распадается на три иона.

ԿՈՐԱԼՏԻ, ՆԻԿԵԼԻ ԵՎ ՊՂՆՁԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԽԱՌԸ ԱՄԻՆԱՕԼԵՖԻՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ս. Ն. Ս. Վազյան և Ռ. Ս. Կարապետյան

Ա մ փ շ փ ու մ

Ինչպես հայտնի է գրականությունից, դեռևս չեն ստացվել և ուսումնասիրվել կոբալտի, նիկելի, պղնձի քլորիդների խառը պիրիդին-օլեֆինային կոմպլեքսային միացությունները: Այդ պատճառով էլ մենք ստացել և ուսումնասիրել ենք համադաստասխան՝ $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{ClH}_7$, $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot \text{Py}$, $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot \text{Py}$, $\text{C}_4\text{ClH}_7 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{Py}$ միացությունները, որոշված են բյուրեղների խտությունը, մոլեկուլային էլեկտրահաղորդականությունը հաշված է մոլային ծավալը: Թերմիկ ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ բոլոր միացություններն էլ քայքայվում են առանց հալվելու. խառը միացություններից սկզբում պոկվում է պիրիդինի մոլեկուլը, ապա՝ օրգանական լիգանդը:

Մոլային էլեկտրահաղորդականության տվյալները ցույց են տալիս, որ նրանք ջրային միջավայրում տրոհվում են երեք իոնի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Гельман, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, Москва—Ленинград, 1945 г.
2. J. Chatt, J. Chem. Soc., 1949, 3340.
3. R. Keller, Chem. Rev., 28, 229 (1941).
4. M: Sadtler, Chem. News., 24, 280 (1871).
5. M. Kharash, R. Sculer, R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 60, 882 (1938).
6. W. Manchot, Brandt, Lieb. Ann., 370, 286 (1909).
7. С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, Р. Эмилян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 124 (1963).
8. С. Н. Авакян, Р. Закарян, ЖОХ, 33, 10, 3366 (1963).
9. С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян, ЖНХ, 9, 1803 (1964).
10. С. Н. Авакян, Р. Агабекян, А. Мушегян, ДАН АрмССР, 40, 107 (1965).

Влияние кислотной и щелочной обработки твердых носителей на эффективность колонок при разделении соединений различных полярностей

С. А. Мелконян и С. А. Вартанян

Исследовано влияние кислотной и щелочной обработки твердых носителей TA_1 , TA_2 и TA_3 на эффективность колонок при разделении соединений различных полярностей.

Показано, что при обработке носителей кислотой и щелочью наблюдается отрицательное ухудшение эффективности колонок при разделении неполярных соединений. При применении носителей TA_1 и TA_2 для разделения полярных соединений лучшие результаты получаются в их обработанном состоянии. Исключение составляет носитель TA_3 , который как в обработанном, так и в необработанном виде показывает высокий коэффициент разделения. Данный носитель не нуждается в специальной обработке и рекомендуется для разделения сильнополярных соединений.

Инертность твердого носителя в газо-жидкостной хроматографии является одним из основных требований, предъявляемых к твердому носителю. Почти все общеизвестные твердые носители жидкой фазы, такие как шамотная мука (огнеупорный кирпич), стерхамол, кизельгур (целит 545) и т. д., в той или иной мере адсорбируют исследуемые вещества. Как показали исследования [1], эти носители даже сквозь слабополярные жидкие фазы все еще адсорбируют сильнополярные вещества. Вследствие этого пики полярных веществ оказываются несимметричными. Для устранения этого недостатка различные авторы предлагают обрабатывать твердый носитель кислотой [2] или щелочью [3]. Другие авторы предлагают применять в качестве твердых носителей кристаллы $NaCl$ [4], спирали из стальной проволоки [5], тонкий стеклянный порошок [6] и т. д.

Нами в качестве твердых носителей были применены туфы Анийского (TA_1), Аванского (TA_2) и Артикского (TA_3) месторождений Армянской ССР, которые, как было показано [7], вполне инертны.

Интересно было выяснить, как влияют кислотная и щелочная обработки на разделение соединений различных полярностей, на колонках, заполненных этими тремя твердыми носителями.

Для исследования были взяты две смеси: 1. циклогексан, бензол, *n*-октан и толуол; 2. метанол, этанол и пропанол.

Экспериментальная часть

Работа проводилась на ранее описанном приборе [7]. Измерения проводились при 50 и 75°C. Скорость газа-носителя — азота

80 мл/мин. В качестве неподвижной фазы применялся диоктилфталат.

Приготовление твердого носителя

Обработка кислотой. В круглодонной колбе взято 200 мл царской водки, в нее всыпали 50 г соответствующего носителя, при перемешивании нагревали на водяной бане в течение 4 часов, в интервале 40—50°, после чего вылили слой кислоты, а оставшуюся густую массу промыли водой (10—15 раз) до нейтральной реакции. Промытый носитель высушили при 300° в течение 4 часов. После этого отобрали нужную фракцию.

Обработка щелочью. Обработанный кислотой вышеописанным методом и высушенный носитель перед употреблением обработали 5%-ным раствором едкого натра в метаноле (200 мл) в течение 15 минут. Смесь перенесли на воронку из пористого стекла и отстаиванием удалили растворитель. После этого носитель высушили в течение 2 часов при 100°.

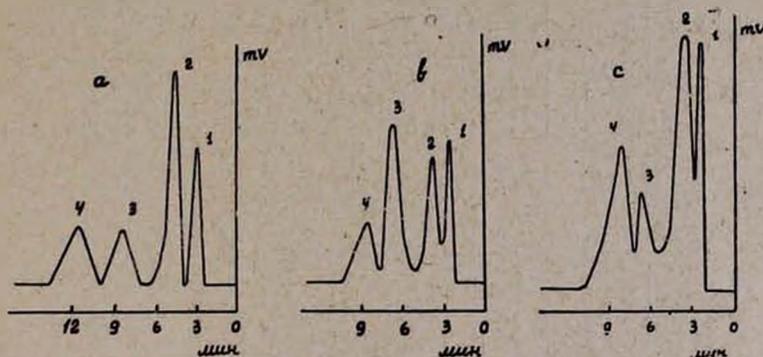


Рис. 1. Разделение углеводородной смеси. Колонка $200 \times 0,4$ см. Скорость газа носителя 80 мл/мин. 75°C. а — TA_1 (необработанный); 1 — циклогексан, 2 — бензол, 3 — *n*-октан, 4 — толуол. б — TA_1 (обр. кислотой); 1 — циклогексан, 2 — бензол, 3 — октан, 4 — толуол, с — TA_1 (обр. кислотой и щелочью); 1 — циклогексан, 2 — бензол, 3 — октан, 4 — толуол.

Во всех случаях отбиралось 40 г твердого носителя (фракция 0,1—0,2 мм), который пропитывался 2 г диоктилфталата.

Для сравнения характеристик колонок, наполненных обработанными и необработанными носителями, было измерено время удерживания (t_R), число теоретических тарелок (N), высота теоретической тарелки (H) и коэффициент разделения (β) для циклогексана, бензола, октана, толуола и нормальных спиртов C_1 — C_3 ; полученные данные суммированы в таблицах 1 и 2.

Результаты. Сравнение измеренных величин для необработанных и обработанных носителей показывает, что, хотя во всех случаях имеет место четкое разделение, обработка данных носителей кисло-

Таблица 1

Значения t_R , N , H и δ для циклогексана, бензола, *n*-октана и толуола 75°C

Носитель		Время удерживания, t_R сек.				Число теоретических тарелок, $N = 5,54 \cdot \left(\frac{L}{\omega^{1/2}}\right)^2$				Высота теоретической тарелки, см $H = \frac{l}{N}$				Коэффициент разделения, δ	
		цикло- гексан	бензол	<i>n</i> -ок- тан	толуол	цикло- гексан	бензол	<i>n</i> -октан	толуол	цикло- гексан	бензол	<i>n</i> -октан	толуол	цикло- гексан, бензол	<i>n</i> -октан, толуол
Не обрабо- танный	ТА ₁	180	306	522	720	152,7	155,12	234	180	1,30	1,25	0,85	1,11	0,58	0,72
	ТА ₂	178	288	478	650	180	188	200	280	1,10	1,06	1,0	0,71	0,61	0,73
	ТА ₃	296	486	810	1212	195,6	233	326	423	1,0	0,85	0,61	0,47	0,60	0,66
Обрабо- танный кисло- той	ТА ₁	162	234	414	522	199,5	234	325	199,5	1,0	0,85	0,59	1,0	0,69	0,79
	ТА ₂	180	252	414	576	182	220	210	227	1,20	0,90	0,95	0,87	0,71	0,71
	ТА ₃	288	450	792	1080	177,3	213	227	407	1,12	0,90	0,88	0,49	0,64	0,73
Обрабо- танный кисло- той и щелочью	ТА ₁	144	216	396	504	88,64	88,64	275	173,7	2,24	2,24	0,72	1,15	0,61	0,85
	ТА ₂	108	144	252	352	138,5	88,64	275,3	125	1,45	2,24	0,72	1,6	0,75	0,71
	ТА ₃	234	360	638	846	410	199,5	271,5	345	0,48	1,0	0,73	0,57	0,85	0,83

Таблица 9

Значения t_R , N , H и b для нормальных спиртов C_1-C_3 , $50^\circ C$

Носитель		Время выдерживания, t_R , сек.			Число теоретических тарелок, $N = 5,54 \left(\frac{L}{\omega^{1/4}} \right)^2$			Высота теоретической тарелки, см $H = \frac{l}{N}$			Кoeffициент разделения		
		CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	$\frac{CH_3OH}{C_2H_5OH}$	$\frac{C_2H_5OH}{C_3H_7OH}$	$\frac{CH_3OH}{C_3H_7OH}$
Необра- танный	ТА ₁	162	216	414	112	164,5	325	1,78	1,21	0,61	0,75	0,52	0,38
	ТА ₂	168	228	446	120	172	342	1,66	1,61	0,58	0,73	0,51	0,37
	ТА ₃	180	288	725	177	200	350	1,13	1,0	0,57	0,62	0,39	0,24
Обраба- ннй кис- той	ТА ₁	120	168	372	115	165	330	1,74	1,66	0,60	0,71	0,45	0,32
	ТА ₂	135	185	436	136	185	335	1,47	1,08	0,58	0,72	0,42	0,30
	ТА ₃	180	288	648	177	227	356	1,13	0,88	0,56	0,62	0,44	0,27
Обраба- ннй кисло- той и ще- лочью	ТА ₁	90	126	324	118	165	312	1,69	1,21	0,64	0,71	0,38	0,27
	ТА ₂	108	162	432	142	182	328	1,36	1,09	0,64	0,72	0,37	0,25
	ТА ₃	180	288	720	176	227	354,5	1,13	0,88	0,56	0,62	0,33	0,25

той или щелочью приводит к относительному ухудшению разделительной способности колонок при разделении неполярных углеводов (см. табл. 1 и рис. 1 а, б, с), что, вероятно, можно объяснить изменением поверхностных структур данных носителей.

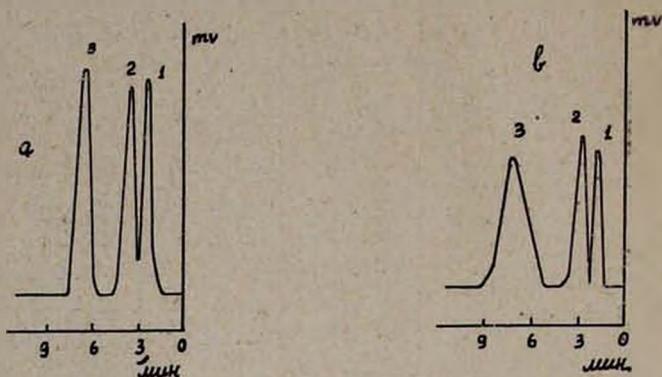


Рис. 2. Разделение нормальных спиртов C_1-C_3 . Колонка $200 \times 0,4$ см. Скорость газа-носителя 80 мл/мин. $75^\circ C$. а — TA_1 (необработанный); 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — пропанол. б — TA_2 (обр. кислотой и щелочью); 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — пропанол,

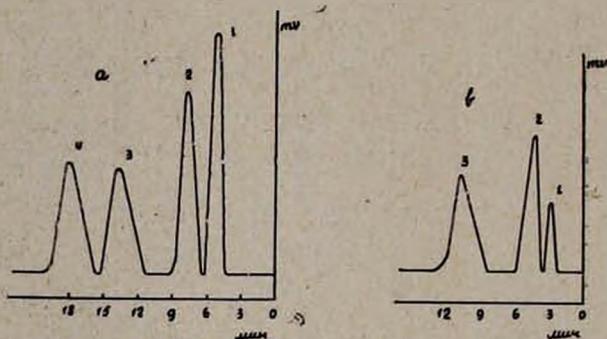


Рис. 3. Разделение углеводородных и спиртовых смесей. Колонка $200 \times 0,4$ см. Скорость газа-носителя 80 мл/мин. а — TA_2 (обр. кислотой); 1 — циклогексан, 2 — бензол, 3 — октан, 4 — толуол. б — TA_2 (обр. кислотой); 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — пропанол.

При разделении полярных соединений на колонках с обработанными носителями TA_1 и TA_2 , наблюдается обратное явление, т.е. относительное улучшение разделительной способности данных колонок (см. табл. 2 и рис. 2 а, в).

Особое место в этом ряду занимает носитель TA_2 . Заполненные им колонки, как обработанные так и необработанные, одинаково хорошо делят полярные соединения (см. табл. 2 и рис. 3 а, в), и, вероятно, нет необходимости в специальной обработке этого носителя.

Из приведенных таблиц и хроматограмм видно, что при разделении как углеводов, так и нормальных спиртов C_1-C_3 во всех случаях при небольшом числе теоретических тарелок наблюдается четкое разделение.

Как показывают данные таблиц 1 и 2, при применении обработанных носителей значительно уменьшается время удерживания всех анализируемых веществ.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 IV 1965

ՊԻՆԴ ԿՐՈՂԻ ԹԹՎԱՅԻՆ ԵՎ ՇԻՄԱՅԻՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՍՅՈՒՆԱԿՆԵՐԻ ԷՖԵԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ՏԱՐԲԵՐ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՊՈԼՅԱՐՈՒԹՅԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԱԺԱՆԵԼԻՍ

Ս. Ս. Մելիքյան և Ս. Հ. Վարդանյան

Ա մ ֆ ո ֆ ու մ

Ուսումնասիրված է TA_1 , TA_2 և TA_3 պինդ կրողների թթվային և հիմնային մշակման ազդեցությունը նրանցով լցված քրոմատոգրաֆիական սյունակների էֆեկտիվության վրա, տարբեր աստիճանի պոլյարության միացություններ բաժանելիս:

Ցույց է տրված, որ մշակված պինդ կրողներով ոչ պոլյար միացություններ բաժանելիս նկատվում է սյունակների էֆեկտիվության հարաբերական նվազում: Մշակված TA_1 և TA_2 պինդ կրողների դեպքում, պոլյար միացություններ բաժանելիս, տեղի է ունենում էֆեկտիվության մեծացում:

Բացառություն է կազմում TA_3 պինդ կրողը, որը ինչպես չմշակված, այնպես էլ մշակված վիճակում հավասարապես բարձր էֆեկտիվությամբ բաժանում է և պոլյար և ոչ պոլյար միացությունները: Տվյալ կրողը կարիք չունի հատուկ մշակման և հանձնարարվում է ուժեղ պոլյարության միացություններ բաժանելու համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Дести, Ф. Годфрей, К. Харбон, Газовая хроматография. Сб. докладов на II Международном симпозиуме в Амстердаме и конференции по анализу смесей летучих веществ в Нью-Йорке. ИЛ, 1961.
2. A. T. James, A. J. P. Martin, Biochem. J., 50, 679 (1952).
3. W. E. Link, R. A. Morrissette, A. D. Cooper, C. F. Smullin, J. Am. Oil Chemists' Soc., 37, 364 (1960).
4. F. R. Croppers, A. Heywood, Nature, 174, 1063 (1954).
5. J. B. Sorensen, P. Soltoft, Acta Chem. Scand., 10, 1673 (1956).
6. A. C. Calcar, R. J. Cvetanovic, Can. J. Chem., 33, 1256 (1955).
7. С. А. Вартамян, С. А. Мелконян, ЖПХ (в печати); Арм. хим. ж., 19, 31 (1966).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.955.2+547.413+547.431.4

Исследования в области галоидопроизводных диенов

II. Присоединение алкилхлорметиловых эфиров к 2,3-дихлорбутадиеву-1,3.
 Синтез 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиенов-1,3

Г. М. Мкрян, Р. А. Казарян, С. А. Акопян и С. Э. Зурабян

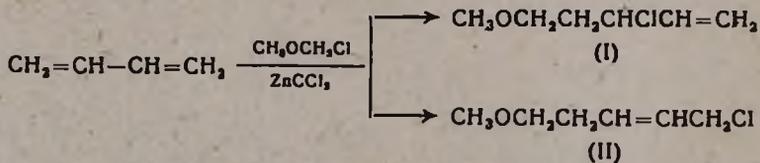
Осуществлено присоединение алкилхлорметиловых эфиров к 2,3-дихлорбутадиеву-1,3 в присутствии хлористого цинка. В результате получены 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентены-2 с выходами 68—79%.

Показано, что действие спиртовых растворов едкого кали на 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентены-2 приводит к легко полимеризующимся 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиенам-1,3. Образование продуктов замещения — диэфиров — происходит при этом в незначительной степени. Получены аддукты синтезированных алкоксидихлорпентадиенов с малеиновым ангидридом.

Все синтезированные соединения — 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентены-2, 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиены-1,3 и их аддукты с малеиновым ангидридом — 3-алкоксиметил-4,5-дихлортетрагидрофталевые кислоты и их ангидриды — описываются впервые.

Каталитическое присоединение хлорэфиров к диеновым соединениям исследовалось многими авторами.

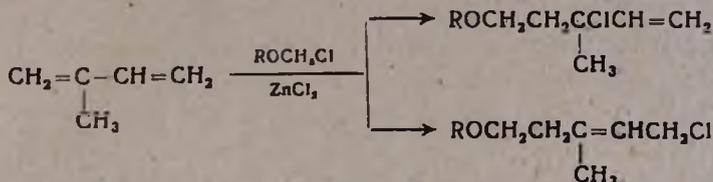
Штраус и Тиль [1] на примере бутадиена-1,3 впервые показали, что диеновые углеводороды под каталитическим влиянием хлористого цинка, сулемы или хлористого олова могут присоединять α-галондэфиры. В результате были выделены два изомерные метоксихлорпентена, являющиеся продуктами 1,2- (I) и 1,4-присоединения (II):



Было показано также, что 5-метокси-3-хлорпентен-1 (I) при перегонке под обыкновенным давлением частично изомеризуется в первичный хлорид — 5-метокси-1-хлорпентен-2 (II).

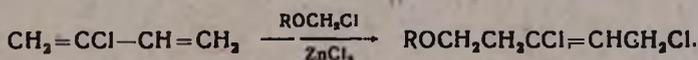
В дальнейшем Пудовик и Арбузов [2] изучали эту реакцию более подробно. Они установили, что в присутствии хлористого цинка (I) образуется на 73—75%, а (II) — только на 25%. Эти продукты устойчивы при комнатной температуре, однако при нагревании до ~ 140° в присутствии 10% хлористого цинка (I) изомеризуется во (II) на 80—90%. Обратная изомеризация протекает в тех же условиях лишь на 10%.

Позднее Пудовиком и Алтуниной [3] было осуществлено присоединение α -галогидэфиров к изопрену в присутствии хлористого цинка. Реакция протекает чрезвычайно энергично и приводит к значительному осмолению; удовлетворительные результаты были получены при проведении реакции в растворе диэтилового эфира при охлаждении. Порядок присоединения хлорметилаккиловых эфиров, такой же, как и в случае бутадиена:

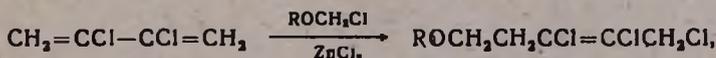


Авторы указывают, что изомеризация продукта 1,2-присоединения в продукт 1,4-присоединения здесь протекает легче, чем при соответствующих продуктах бутадиена.

Вартанян и Тосунян [4] осуществили присоединение алкилхлорметиловых эфиров к хлоропрену. Реакция проводилась при комнатной температуре в присутствии хлористого цинка. В отличие от вышеуказанных примеров, здесь результатом реакции оказался только один продукт — продукт 1,4-присоединения:

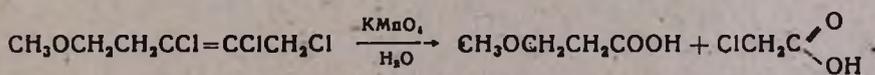


Нами осуществлено присоединение алкилхлорметиловых эфиров к 2,3-дихлорбутадиеву-1,3. В присутствии безводного хлористого цинка при комнатной температуре, без растворителя удается присоединить хлорметиловые эфиры к дихлорбутадиеву. В результате с хорошими выходами (до 79%) образуются продукты 1,4-присоединения — 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентены-2. Образование продуктов 1,2-присоединения — 5-алкокси-2,3,3-трихлорпентенов-1 не наблюдалось.

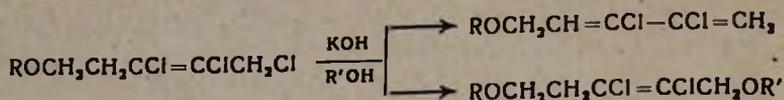


где $R=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$.

Окисление полученных 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентенов-2 водным раствором перманганата калия дает хлоруксусную и соответствующие алкоксипропионовые кислоты, как например:



Изучение действия спиртовых растворов едкого кали на полученные 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентены-2 показало, что, в отличие от указанных выше продуктов 1,4-присоединения алкилхлорметиловых эфиров к бутадиеву, изопрену и хлоропрену, образующих диэфиры [3—6], в этом случае происходит 1,4-отщепление хлористого водорода с образованием 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиенов-1,3 с выходами до 55%. Соответствующие 1,5-диэфиры образуются в незначительных количествах (около 10%).

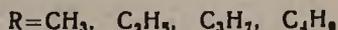
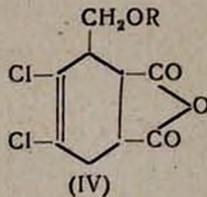
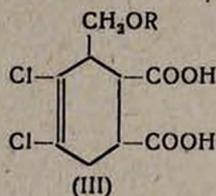


1,4-Отщепление хлористого водорода от соединения, имеющего структуру, подобную 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентена-2, наблюдалось также при дегидрохлорировании 1,2,3-трихлорбутена-2 [7].

Из 1,5-диалкоксипроизводных выделен и охарактеризован только 1,5-дипропокси-2,3-дихлорпентен-2. Остальные из-за близости температур кипения с исходными хлоридами и их малых количеств не были выделены.

5-Алкокси-2,3-дихлорпентадиены-1,3 при стоянии в течение 2—3 дней при комнатной температуре полимеризуются в мягкие клейкие каучукоподобные продукты.

Конденсацией алкоксидихлорпентадиенов с малеиновым ангидридом получены соответствующие аддукты—3-алкоксиметил-4,5-дихлортетрагидрофталевые кислоты (III) и их ангидриды (IV).



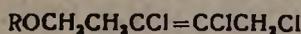
Все полученные соединения, как 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентены-2, так и 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиены-1,3 и их аддукты с малеиновым ангидридом (III и IV) описываются впервые.

Экспериментальная часть

5-Алкокси-1,2,3-трихлорпентены-2. К 0,6 моля алкилхлорметилового эфира с 4 г свежеплавленного порошкообразного хлористого цинка добавлялось по каплям при интенсивном перемешивании при 20—25° 0,5 моля 2,3-дихлорбутадиена-1,3 (т. кип, 40—42° при 80 мм, n_D^{20} 1,4881, d_4^{20} 1,1800; получен разработанным ранее способом [8]), стабилизированного гидрохиноном. Перемешивание продолжалось 14 часов, реакционная смесь оставлялась на ночь, после чего обрабатывалась и промывалась водой. Масляный слой отделялся и сушился хлористым кальцием. При пониженном давлении отгонялся непрореагировавший дихлорбутадиев (3—4 г до 50° при 80 мм). Остаток фракционировался. Выходы, физические константы и анализ на хлор синтезированных 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентенов-2 приведены в таблице 1.

Окисление 5-метокси-1,2,3-трихлорпентена-2. К 20,3 г 5-метокси-1,2,3-трихлорпентена-2 в 200 мл воды при перемешивании и

Таблица 1

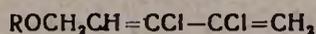


R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		% Cl	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	79,1	64,5—66/1,5	C ₈ H ₉ Cl ₃ O	1,4915	1,2889	45,76	45,68	52,15	52,26
C ₂ H ₅	74,4	85—87/3	C ₇ H ₁₁ Cl ₃ O	1,4890	1,2490	50,30	50,30	48,64	48,88
C ₃ H ₇	71,0	94—95/3	C ₈ H ₁₃ Cl ₃ O	1,4861	1,2001	55,36	54,92	45,82	45,95
C ₄ H ₉	68,5	106—107/3,5	C ₉ H ₁₅ Cl ₃ O	1,4838	1,1704	59,95	59,53	43,10	43,32

охлаждении снаружи водой добавлялось небольшими порциями 34,8 г перманганата калия. Двоокись марганца отфильтровывалась, промывалась горячей водой. Раствор органических кислот нейтрализовался добавлением раствора едкого кали, смесь упаривалась до суха. Остаток подкислялся концентрированной соляной кислотой, и из полученного раствора органические кислоты экстрагировались эфиром. Эфирный раствор высушивался сульфатом магния, и после удаления эфира фракционировкой из остатка выделены хлоруксусная кислота с т. кип. 185—190°/680 мм, т. пл. 61° и метоксипропионовая кислота с т. кип. 207—210°/680 мм, n_D²⁰ 1,4204, что соответствует литературным данным [4].

5-Алкокси-2,3-дихлорпентадиены-1,3. К 0,45 моля едкого кали в 80 мл этилового спирта при перемешивании прибавлялось по каплям 0,3 моля 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентена-2, стабилизированного 1—2 г неозона "D". Наблюдалось разогревание смеси; охлаждением снаружи водой не допускалось повышение температуры выше 50°. Перемешивание и нагревание при этой же температуре продолжалось еще 3 часа. Реакционная масса разбавлялась водой, промывалась разбавленной соляной кислотой и снова водой. Масляный слой, стабилизированный *n*-трет-бутилкateхином, сушился сульфатом магния и фракционировался.

Таблица 2

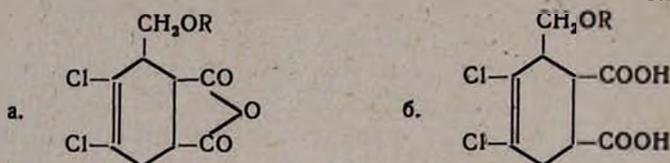


R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		% Cl	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	54,6	53—54/2	C ₈ H ₈ Cl ₂ O	1,4980	1,2160	40,22	40,35	42,49	42,45
C ₂ H ₅	55,1	68—69/5	C ₇ H ₁₀ Cl ₂ O	1,4938	1,1501	45,78	44,97	39,17	39,13
C ₃ H ₇	52,6	74,5—77,5/3,5	C ₈ H ₁₂ Cl ₂ O	1,4885	1,1202	50,25	49,59	36,60	36,36
C ₄ H ₉	54,3	83—85/3	C ₉ H ₁₄ Cl ₂ O	1,4855	1,0944	54,79	54,79	33,72	33,93

В таблице 2 приведены выходы, физические константы и анализ на хлор полученных 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиенов-1,3.

В вышекипящих фракциях содержались трудноразделяемые исходные алкокситрихлорпентены и 1,5-диалкокси-2,3-дихлорпентены-2. На примере дегидрохлорирования 5-пропокси-1,2,3-трихлорпентена-2 в присутствии пропилового спирта в вышеуказанных условиях после многократной фракционировки было выделено также 6,7 г (7,5%) фракции, соответствующей 1,5-дипропокси-2,3-дихлорпентену-2, с т. кип. 110—113°/3,5 мм, n_D^{20} 1,4655, d_4^{20} 1,0643. M_{R_D} 66,36, вычислено 65,55. Найдено %: Cl 28,22. $C_{11}H_{20}Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 27,81.

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °С растворитель для кристаллизации	Молекулярная формула	% Cl		
				найденно	вычислено	
CH ₃	а	68,9	104—105 (CCl ₄)	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O ₄	26,56	26,75
	б	85,2	208—209 (водн. спирт)	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ O ₅	25,55	25,03
C ₂ H ₅	а	86,6	118—119 (бензол)	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ O ₄	25,31	25,46
	б	93,1	177—178 (вода)	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ O ₅	23,70	23,87
C ₃ H ₇	а	—	—	—	—	—
	б	70,0	169,5—171 (водн. спирт)	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ O ₅	22,58	22,79
C ₄ H ₉	а	70,5	55,5—57 (<i>n</i> -октан)	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₂ O ₄	23,44	23,09
	б	84,2	163—164 (водн. спирт)	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₂ O ₅	21,78	21,80

Во всех случаях дегидрохлорирования наблюдалось образование полимерного продукта в количестве 10—15%, считая на алкоксидихлорпентадиен. Проведение реакции при комнатной температуре в течение более длительного времени не привело к снижению количества полимеров и повышению выхода алкоксидихлорпентадиенов.

Синтезированные 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиены-1,3 в течение 2—3 дней стояния без стабилизатора превращаются в подвижные липкие полимеры.

3-Алкоксиметил-4,5-дихлортетрагидрофталевые кислоты и их ангидриды. Смесь 0,1 моля 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиена-1,3, 0,1 моля малеинового ангидрида и 0,2 г *n*-трет.-бутилкateхина перемешивалась при 50—60° в течение 24 часов. После удаления непрореагировавших исходных веществ отгонкой в вакууме (2 мм) на кипящей водяной бане сырой аддукт — ангидрид 3-алкоксиметил-4,5-дихлортетрагидрофталевой кислоты — омылялся 5%-ным водным раствором едкого натра при нагревании в течение нескольких минут на водяной бане. При наличии полимерных продуктов раствор фильтровался, подкислялся разбавленной соляной кислотой; выпавшие кристаллы 3-алкоксиметил-4,5-дихлортетрагидрофталевой кислоты фильтровались, промывались водой и перекристаллизовывались.

Ангидриды кислот выделялись из сырого аддукта кристаллизацией.

Выходы, температуры плавления, растворитель для кристаллизации и анализ на хлор синтезированных аддуктов приведены в таблице 3.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 23 VII 1965

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻԵՆՆԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԱՅԻՆ ԱՍՄԱՆՑԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

II. Ալկիլբուրմբիլբրենների միացումը 2,3-դիքլորբուտադիեն-1,3-ին: 5-Ալկոքսի-2,3-դիքլորպենտադիեն-1,3-ների սինթեզ

Գ. Մ. Մկրյան, Ռ. Հ. Ղազարյան, Ս. Ա. Հակոբյան և Ս. Է. Զուռարյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Իրականացված է ցինկի քլորիդի ներկայությամբ 2,3-դիքլորբուտադիեն-1,3-ին ալկիլքլորմեթիլմեթիլենների միացում, որի հետևանքով ստացված են 5-ալկոքսի-1,2,3-տրիքլորպենտեն-2-ներ 68—79% ելքերով:

Ցուլց է տրված, որ կծու կալիումի սպիրտային լուծույթների և 5-ալկոքսի-1,2,3-տրիքլորպենտեն-2-ների փոխազդեցության հետևանքով առաջանում են հեշտ պոլիմերացող 5-ալկոքսի-2,3-դիքլորպենտադիեն-1,3-ներ: Այդ պայմաններում տեղակալման պրոդուկտներ՝ դիմեթիլենի առաջացում են չնչին քանակով:

Ստացված են սինթեզված ալկոքսիդիքլորպենտադիենների ադուկտները մալեինաթթվի անհիդրիդի հետ:

Բոլոր սինթեզված միացությունները՝ 5-ալկոքսի-1,2,3-տրիքլորպենտեն-ները, 5-ալկոքսի-2,3-դիքլորպենտադիեն-1,3-ները և նրանց ադուկտները մալեինաթթվի անհիդրիդի հետ — նկարագրվում են առաջին անգամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *F. Straus, W. Thiel, Lieb. Anp.*, 525, 151 (1936).
2. *А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 427.
3. *А. Н. Пудовик, Н. Алтунина*, ЖОХ, 28, 1635 (1956).
4. *С. А. Вартамян, А. О. Тосунян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 195 (1957).
5. *А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 377.
6. *А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 529.
7. *R. M. Thomas*, доп. пат. США 86407; С. А., 47, 4894 (1953).
8. *Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Р. А. Казарян, Г. Б. Арсенян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 50 (1965).

Химия винилацетилена

LXII. Окисление винилацетиленовых соединений с помощью пергидрола в растворе уксусной кислоты или уксусного ангидрида

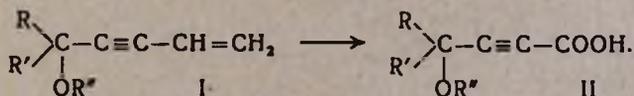
С. А. Вартамян, Л. Г. Григорян и В. Н. Жамагорцян

Показано, что винилацетиленовые спирты и их простые эфиры под действием пергидрола в растворе уксусной кислоты или уксусного ангидрида подвергаются окислению с образованием соответствующих окси(алкокси)ацетиленовых кислот. Установлено, что в аналогичных условиях при окислении изопропенилацетилена, винилизопропенилацетилена, а также изопропенилэтинилкарбинолов и их простых эфиров образуются ожидаемые кетоны.

Известно, что двойная связь окисляется перкислотами значительно быстрее тройной связи, причем скорость окисления этиленовых соединений увеличивается с увеличением числа заместителей при двойной связи [1].

Известно также, что при взаимодействии перкислот с олефинами последние окисляются с образованием соответствующих окисных соединений или отвечающих им гликолей [2]. В аналогичных условиях окисление винилацетилена и его производных приводит к получению ожидаемых окисей и гликолей ацетиленового ряда [3]. Все приведенные реакции проводились при низких температурах.

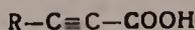
Представляло интерес исследовать реакцию перкислот с различными производными винилацетилена при более высоких температурах. Оказалось, что под влиянием пергидрола в растворе уксусной кислоты или уксусного ангидрида, при температуре 35—45° простые эфиры винилацетиленовых спиртов (I) подвергаются окислению с образованием соответствующих γ -алкоксикислот (II) ацетиленового ряда. Установлено, что с эфирами винилэтинилкарбинолов реакция окисления протекает лучше, чем с соответствующими спиртами [4].



По данным ИК-спектров, эти кислоты (II, R=R'=R''=CH₃) содержат алкоксильную группу (1075, 1245, 1256 см⁻¹), тройную связь (2230 см⁻¹), карбонильную группу (1734 см⁻¹). Кроме того, гидрированием γ -этокситетроловой кислоты получена описанная в литературе

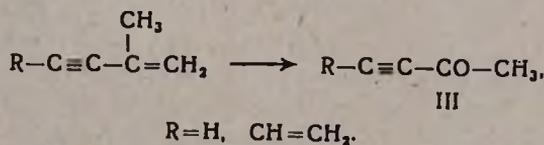
γ -этоксимасляная кислота. Приведенные данные подтверждают структуру кислот (II), константы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	M_{RD}		% С		% Н	
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
H ⁽⁸⁾	15	98/10	C ₃ H ₂ O ₂	1,4605	1,1312						
C ₂ H ₅ OCH ₂	59,60	117—118/2	C ₆ H ₈ O ₃	1,4680	1,1032	32,26	31,08	56,81	56,25	6,42	6,25
C ₃ H ₇ OCH ₂	16,40	125—126/2	C ₇ H ₁₀ O ₃	1,4720	1,0682	37,23	35,70	58,60	59,15	7,16	7,04
C ₃ H ₇ CH	47,22	123—124/1	C ₈ H ₁₂ O ₃	1,4680	1,0452	41,50	40,32	60,94	61,54	7,92	7,69
CH ₂ O (CH ₂) ₂ C	48,31	115—116/3	C ₇ H ₁₀ O ₃	1,4630	1,0662	36,69	35,70	59,20	59,15	6,82	7,04
CH ₂ O (CH ₂) ₂ C	35,91	112—113/1	C ₈ H ₁₂ O ₃	1,4645	1,0222	42,16	40,32	61,10	61,54	7,80	7,69
C ₂ H ₅ O CH ₂											
C ₂ H ₅ C	34,80	116—117/1,5	C ₈ H ₁₂ O ₃	1,4730	1,0422	42,00	42,74	60,85	61,54	8,09	7,79
CH ₂ O (CH ₂) ₂ C	20	114—116/3	C ₈ H ₁₀ O ₄	1,4645	1,1178	42,00	40,33	55,92	56,47	6,43	5,88
CH ₂ OSO											

В аналогичных условиях окислением изопропенилацетилена и винилизопропенилацетилена получены ожидаемые кетоны (III).



Показано, что изопропенилэтинилкарбинолы и их простые эфиры (IV) окисляются таким образом, что получают окси- и алкоксикетоны (V), соответственно. Кроме того в данном случае, наряду с ожидаемыми кетонами (V), получают также моноацетаты ацетиленовых глицеринов (VI).

R—C≡C—CO—CH₃

Таблица 2

R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	M _D ²⁰	d ₄ ²⁰	M _R D		Т. пл. 2,4-динитро- фенилгидра- зона	N, %		Литература
						найдено	вычис- лено		найдено	вычис- лено	
H	38,72	76—79/670	C ₄ H ₆ O					181			[9]
	35,34	62—64/40	C ₆ H ₄ O	1,4860				162—163			[9]
(CH ₃) ₂ CON	36,52	65—67/2	C ₇ H ₁₀ O ₂	1,4618				144—145			[10]
CH ₃ OSCH ₃	20,0	46—47/10	C ₆ H ₈ O ₂	1,4470	0,9741	30,60	29,56	84	18,98	19,11	
C ₂ H ₅ CH(OSCH ₃)	30,10	58—59/10	C ₆ H ₁₀ O ₂	1,4460	0,9639	42,50	43,41	129—130	17,23	16,75	
(CH ₃) ₂ COCH ₃	30,86	53—54/2	C ₈ H ₁₂ O ₂	1,4432	0,9487	39,14	38,79	128—129	17,44	17,50	
(CH ₃) ₂ COCC ₂ H ₅	23,80	61—62/2	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	1,4500	0,9373	52,18	52,65	151—152	15,26	15,47	

R—C≡C(CS(CH₃)(CH₂OH)O)COCH₃

Таблица 3

R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	M _D ²⁰	d ₄ ²⁰	M _R D		% C		% H	
						найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
CH ₃ OSCH ₃	22,50	115/5	C ₆ H ₁₀ O ₄	1,4675	1,0822	47,83	47,17	57,93	58,06	7,90	7,52
C ₂ H ₅ CH(OSCH ₃)	30,80	106—107/4	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	1,4645	1,0272	61,31	60,44	63,05	63,17	9,17	8,77
(CH ₃) ₂ COCH ₃	28,22	104—105/4	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	1,4695	1,0242	47,95	46,50	61,91	61,68	8,63	8,41
(CH ₃) ₂ COCC ₂ H ₅	19,20	112—113/1	C ₁₄ H ₂₄ O ₄	1,4620	0,9755	70,58	69,67	66,14	65,62	9,54	9,38

делившийся водный слой был отделен. Продукт нейтрализован раствором соды, высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 15 г (21,12%) 2-метил-5-метокси-1-октен-3-ина (IV, $R=H$, $R'=C_3H_7$, $R''=CH_3$); т. кип. 45—46° при 10 мм; n_D^{20} 1,4515; d_4^{20} 0,8346. MR_D найдено 49,08, вычислено 47,55. Найдено %: С 78,31; Н 10,52. $C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: С 78,95; Н 10,53.

2,5-Диметил-5-метокси-1-гексен-3-ин. В аналогичных условиях из 50 г диметилизопропенилэтинилкарбинола в растворе 30 мл метанола и 2 мл серной кислоты получено 28 г (50,36%) 2,5-диметил-5-метокси-1-гексен-3-ина (IV, $R=R'=R''=CH_3$); т. кип. 50—51° при 18 мм; n_D^{20} 1,4525; d_4^{20} 0,8343. MR_D найдено 44,67, вычислено 42,94. Найдено %: С 78,59; Н 10,00. $C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26, Н 10,14.

2,5-Диметил-5-бутокси-1-гексен-3-ин. Смесь 56 г бутилового спирта, 2,5 мл серной кислоты и 50 г диметилизопропенилэтинилкарбинола нагревалась при 100° в течение 5,5 часов. Получено 16 г (22,07%) 2,5-диметил-5-бутокси-1-гексен-3-ина (IV, $R=R'=CH_3$, $R''=C_4H_9$); т. кип. 68—69° при 10 мм; n_D^{20} 1,4530; d_4^{20} 0,8382. MR_D найдено 58,04, вычислено 56,79. Найдено %: С 79,80; Н 10,90. $C_{15}H_{20}O$. Вычислено %: С 80,00; Н 11,11.

Окисление простых эфиров винилацетиленовых спиртов. К смеси 30 мл уксусной кислоты или уксусного ангидрида и 0,116 моля винилацетиленового эфира (I) в течение 3 часов, при температуре 20° прибавлялось по каплям 30 мл уксусной кислоты (или ангидрида) в смеси с 33,6 г пергидроля. Реакционная смесь перемешивалась в течение 20—25 часов, при температуре 35—45°. Затем отогнан растворитель в небольшом вакууме, остаток перегнан в вакууме. Константы полученных ацетиленовых кислот приведены в таблице 1.

Гидрирование γ -этокситетроловой кислоты. 2 г свежеперегнанной кислоты гидрировалось в растворе 10 мл спирта в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,8 л вместо 0,75. Получено 1,6 г γ -этоксимасляной кислоты, т. кип. 119—120° при 8 мм; d_4^{20} 1,0202; n_D^{20} 1,4410. В литературе указано: т. кип. 125—126° при 10 мм; d_4^{20} 1,0195 [6].

Окисление простых эфиров изопропенилэтинилкарбинолов. К смеси 30 мл уксусной кислоты, 0,116 моля изопропенилацетиленового карбинола или его эфира (IV) и 0,020 г пирагаллола при интенсивном перемешивании в течение 2—3 часов прибавлено по каплям 30 мл уксусной кислоты в смеси 33,6 г (0,246 моля) пергидроля. Реакционная смесь перемешивалась при температуре 35—40° в течение 35—40 часов. После отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. Константы полученных кетонов приведены в таблице 2. При этом в некоторых опытах наряду с кетонами выделены также моноацетаты (VI), константы которых приведены в таблице 3.

Гидролиз 1-окси-5-метокси-2-ацетокси-2,5-диметил-3-гексина. Смесь 5,5 г моноацетата (VI, $R=R'=R''=CH_3$) и 17 мл насыщенного

раствора соды нагревалась в течение 7 часов при температуре 50—60°. Продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и перегнан в вакууме. Получено 3,8 г 2,5-диметил-1,2-диокси-5-метокси-3-гексина (VII); т. кип. 104° при 4 мм, n_D^{20} 1,4695; d_4^{20} 1,0242. MR_D найдено 46,82, вычислено 46,45. Найдено %: С 62,31; Н 9,63. $C_9H_{10}O_3$. Вычислено %: С 62,79; Н 9,30.

Расщепление 2,5-диметил-1,2-диокси-5-метокси-3-гексина. 2,6 г вещества (VII) и 2,4 г порошкообразного едкого кали осторожно нагревалось до 90° и перегонялось. После высушивания и вторичной перегонки получено 1,3 г 3-метил-3-метокси-1-бутина; т. кип. 75° при 670 мм; n_D^{20} 1,4030. В литературе указано: т. кип. 77—79°; n_D^{20} 1,3970 [7].

Окисление винилизопренилацетилена. Из 10,8 г винилизопренилацетилена в растворе 50 мл уксусной кислоты, 33,6 г пергидроля вышеописанным способом получено 4 г метилвинилэтинилкетона. Константы приведены в таблице 2.

Окисление изопропенилацетилена. Аналогично предыдущему опыту, из 7,6 г изопропенилацетилена в 60 мл уксусной кислоты и 33,6 г пергидроля получено 3 г метилэтинилкетона, константы которого приведены в таблице 2.

Окисление винулацетилена. Окисление 10 г винулацетилена проведено аналогично в 60 мл уксусного ангидрида, в течение 20 часов при комнатной температуре. Получено 2 г ацетиленкарбоновой кислоты (см. табл. 1).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 24 II 1965

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXII. Վինիլացետիլենային միացությունների օքսիդացումը քացախաթթվի կամ քացախաթթվական անհիդրիդի լուծույթում պերհիդրոլի օգնությամբ

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

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ քացախաթթվի կամ քացախաթթվական անհիդրիդի լուծույթում, 35—45°-ում պերհիդրոլի փոխազդումից վինիլացետիլենային սպիրտների եթերները (I) ենթարկվում են օքսիդացման, առաջացնելով ացետիլենային շարքի γ -ալկոքսիթթուներ (II): γ -էթօքսիտետրոլաթթվի հիդրոլիզ ստացված է գրականության մեջ նկարագրված γ -էթօքսիկարագաթթուն: Նման պայմաններում օքսիդացնելով իզոպրոպենիլային միացությունները, ստացվում են համապատասխան ացետիլենային կետոններ (III): Այս դեպքում իզոպրոպենիլացետիլենային սպիրտների եթերները կետոնների հետ միասին առաջացնում են նաև ացետիլենային գլիցերինների մոնոացետատ-

ներ (VI): Կերտինների կառուցվածքը ապացուցված է հիդրոլիզելով ացետատը (VI, $R=R'=R''=CH_3$), ապա՝ ստացված մեթօքսիդիկոլը (VII) ճեղքելով հիմնային ազնետով, ստացվել է դիմեթիլթիմիլկարբինոլի մեթիլթերը:

Ստացված կետոնների մի մասը նույնականացված է 2,4-դիմիտրոֆենիլհիդրազոնների ձևով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Raphael, Acetylenic Compounds in Organic Synthesis, London, 1955, 33.
2. Н. Прилежаев, Бер., 42, 4811 (1909); ЖРФХО 42, 1387 (1910); D. Swern, Орг. реакции, т. 7, 477, ИЛ, Москва, 1956.
3. V. A. Engelhardt, J. E. Castle, J. Am. Chem. Soc., 75, 1734 (1953).
4. С. А. Вартамян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 348 (1964).
5. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОМОН 1938, 707, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 125 (1957).
6. Bellst., 3, 311 (118).
7. G. F. Hennlon, A. P. Boisselle, J. Org. Chem., 26, 2677 (1961).
8. A. W. Johnson, The Chemistry of Acetylenic Compounds, v. 2, 283, London, 1950.
9. K. Bowden, J. M. Hellbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. 1946, 39.
10. N. A. Milas, J. T. Nolan, J. Am. Chem. Soc., 80, 5826 (1958).

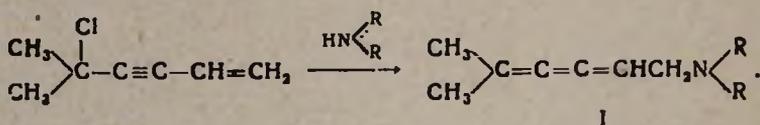
Химия винилацетиленов

LXVIII. О строении и некоторых превращениях 1-диалкиламино-5-метилгексатриена-2,3,4

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

При действии соляной кислоты кумуленовые амины (I) подвергаются гидратации с образованием аминокетонов (II) и (III), а при нагревании с водными растворами вторичных аминов гидратируются с образованием соответствующих алленовых аминок спиртов (IV). Под влиянием спиртового раствора едкого кали или метилата натрия кумуленовые амины (I) изомеризируются в винилацетиленовые амины (V).

Нами было установлено, что при замещении хлора в диметилвинилэтинилхлорметане аминами реакция протекает через ацетилен-аллен-кумуленовую перегруппировку с образованием кумуленовых аминов (I) [1]:



В настоящей работе мы приводим результаты исследований, которые посвящены более глубокому изучению строения кумуленового амина (I) и некоторых его превращений.

Изучение ИК-спектра йодметилата кумуленового амина (I, R = CH₃, рис. 1) показало, что частота кумуленовой группировки лежит при 2063 см⁻¹. В спектре отсутствуют частоты, характерные для ацетиленовой и алленовой группировок, а также незамещенной винильной группы.

В ЯМР-спектре амина (I, R = CH₃; рис. 2) сигнал 3,2 м. д. относится к CH₃ группе у двойной связи, а 3,4 м. д. — к (CH₃)₂N-группе. К —CH₂-группе, которая находится между атомом азота и двойной связью, относится сигнал 1,95 м. д. Последний расщепляется на два пика (J = 8 гц) благодаря взаимодействию с =CH—.

Сигнал 0,25 м. д. представляет собой триплет, который относится к водороду —CH-группы, соединенной с —CH₂-группой*.

* Спектр ЯМР снят В. Б. Лебедевым в Ленинградском технологическом институте, на приборе УМН-3, за что авторы приносят благодарность.

В спектре КР, который снят в 25%-ном растворе CCl_4 , обнаружены частоты в области 2988 см^{-1} , 2915 см^{-1} , 1538 см^{-1} , 2051 см^{-1} и несколько слабых поглощений в области деформационных колебаний СН. Характерной частотой с высокой интенсивностью, относящейся к кумуленовой цепи (>C=C=C<), мы считаем частоту 2051 см^{-1} ; последняя обнаружена также в ИК-спектрах. Ввиду сильного окрашивания раствора нам не удалось обнаружить слабые полосы скелета и частоты в области деформационных колебаний СН.

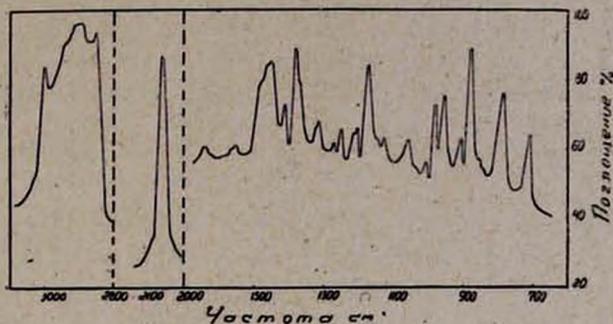


Рис. 1.

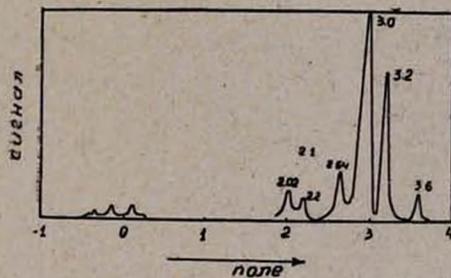
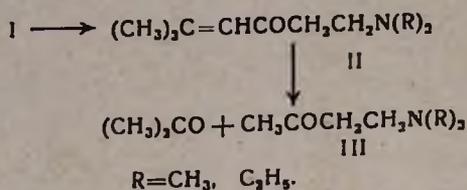


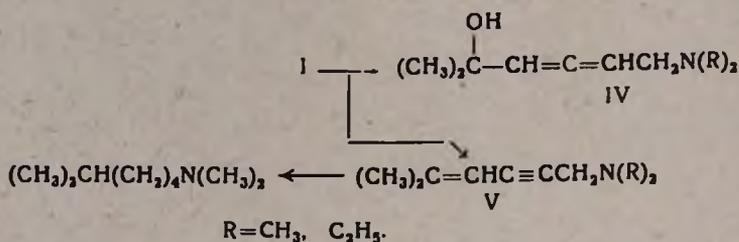
Рис. 2.

Вторая часть нашего исследования была посвящена изучению реакций соляной кислоты, водного раствора диметиламина и щелочного раствора метилового спирта с аминокумуленом (I).

Оказалось, что при взаимодействии соляной кислоты с 1-диметил- или 1-диэтиламино-5-метилгексатриеном-2,3,4 (I) при $50-60^\circ$ в течение 6 часов вместо присоединения хлористого водорода протекает гидратация аминокумуленов с образованием аминокетонов (II и III). По всей вероятности, аминокетоны (II) в условиях опыта частично расщепляются на ацетон и соответствующий аминокетон (III), что было доказано отдельным опытом; путем взаимодействия аминокетона (II, $\text{R}=\text{CH}_3$) с соляной кислотой в условиях эксперимента получены ацетон и метил- β -диметиламиноэтилкетон (II, $\text{R}=\text{CH}_3$). Строение аминокетонов (II) и (III) доказано идентификацией с известными образцами, соответственно [2, 3].



При нагревании кумуленовых аминов (I) с 30%-ным водным диметиламином в закрытой ампуле на кипящей водяной бане в течение 20—25 часов вместо ожидаемых продуктов присоединения получают алленовые аминспирты (IV) и винилацетиленовые амины (V), которые оказались идентичными с известными образцами [4, 5]. Кроме того, гидрированием амина (V, R=CH₃) в растворе спирта в присутствии Pt-катализатора получен известный амин (VI) [6].



Показано, что при нагревании (I, R=CH₃) в безводном метиловом спирте в присутствии едкого кали или метилата натрия, кумуленовые амины изомеризуются в соответствующие винилацетиленовые

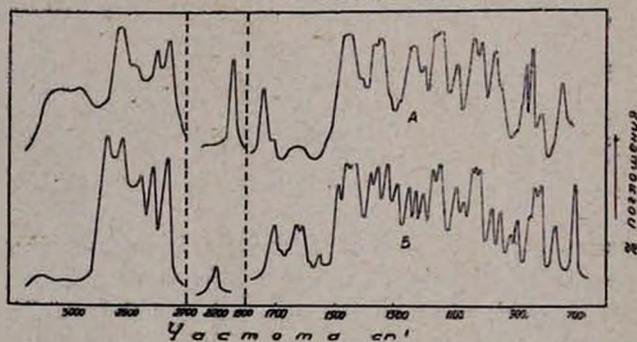


Рис. 3.

амины (V). Структура аминов (V) доказана идентификацией с известными образцами [5]. Кроме того, в ИК спектре аминспирта (IV, рис. 3А), обнаружена характерная частота алленовой группы в области 1950 см⁻¹, а поглощение гидроксильной группы лежит в области 3100—3200 см⁻¹. Такой большой сдвиг Δν частоты гидроксильной группы показывает, что последняя сильно ассоциирована. В спектре отсутствуют частоты, относящиеся к ацетилену, кумулену и изолированной двойной связи. Частоты в области 2200 см⁻¹, 1613 см⁻¹, 1637 см⁻¹, обнаруженные в спектре амина (V, R=CH₃, рис. 3В) ха-

рактируют винилацетиленовую сопряженную систему с замещенной винильной группой. Наряду с этим в спектре получалось также несколько слабых полос в области 1494 см^{-1} , 1556 см^{-1} и возможно 1637 см^{-1} , которые показывают, что амин (V) загрязнен следами сопряженного триенового амина.

Экспериментальная часть

Из 2,5 г кумуленового амина (I, $R=\text{CH}_3$, т. кип. 53° при 3 мм p_D^{20} 1,5140 [1] и 2,6 г йодистого метила в среде эфира обычным способом получено 5 г йодметилата; т. пл. $154\text{--}155^\circ$. Найдено %: N 5,47, %: J 45,35; $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NJ}$. Вычислено % N 5,00, J 45,50.

Взаимодействие соляной кислоты с 1-диметиламино-5-метилгексатриеном-2,3,4. Смесь 13 г кумуленового амина (I, $R=\text{CH}_3$) и 130 мл соляной кислоты нагревалась при 60° в течение 6 часов в присутствии 6,5 г хлористого аммония и 6,5 г хлористой меди. Затем реакционная смесь нейтрализована поташом, экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния и после отгонки эфира перегнана в вакууме. Получено 3 г метил-1-диметиламиноэтилкетона (III, $R=\text{CH}_3$); т. кип. 46° при 10 мм: p_D^{20} 1,4328, т. пл. пикрата 107° [3] и 1,3 г 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-3-она (II, $R=\text{CH}_3$); т. кип. 80° при 11 мм; p_D^{20} 1,4625; т. пл. пикрата 105° [5]. Константы обоих аминокетонов совпадают с литературными данными.

Расщепление 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-3-она. Смесь 7,5 г кетона (II, $R=\text{CH}_3$) и 60 мл соляной кислоты нагревалась при 60° в течение 6 часов. Затем реакционная смесь обработана аналогично вышеописанному. Выделено 1,6 г метил- β -диметиламиноэтилкетона (III, $R=\text{CH}_3$), т. кип. 46° при 10 мм; p_D^{20} 1,4332, т. пл. пикрата 107° [3]; не дает депрессии с предыдущим образцом. Выделен обратно 1 г 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-3-она (II, $R=\text{CH}_3$), т. кип. 69° при 6 мм; p_D^{20} 1,4601, т. пл. пикрата 105° [5].

Взаимодействие соляной кислоты с 1-диэтиламино-5-метилгексатриеном-2,3,4. Смесь 3 г кумуленового амина (I, $R=\text{C}_2\text{H}_5$) и 30 мл соляной кислоты нагревалась при 60° в течение 6 часов в присутствии 1,5 г хлористого аммония и 1,5 г хлористой меди. После обычной обработки выделено 0,8 г метил- β -диэтиламиноэтилкетона (III, $R=\text{C}_2\text{H}_5$), т. кип. $87\text{--}90^\circ$ при 19 мм; p_D^{20} 1,4619. По литературным данным т. кип. $76\text{--}78^\circ$ при 15 мм, p_D^{20} 1,4628 [3].

Взаимодействие диметиламина с 1-диметиламино-5-метилгексатриеном-2,3,4. 14 г кумуленового амина (I, $R=\text{CH}_3$) и 80 мл 30%-ного водного диметиламина нагревалось в закрытой ампуле на кипящей водяной бане в течение 24 часов. Избыток диметиламина удален в слабом вакууме, остаток высален поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира перегнан в вакууме. Получено 3,5 г 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-2-ина

(V, R=CH₃); т. кип. 57—59° при 10 мм; n_D^{20} 1,4802; т. пл. пикрата 68° [5] и 6,5 г 1-диметиламино-5-метил-2,3-гексадиен-5-ола (IV, R=CH₃); т. кип. 80—84° при 7 мм; n_D^{20} 1,4811 [4].

Взаимодействие диметиламина с 1-диэтиламино-5-метилгексатриеном-2,3,4. 5 г кумуленового амина (I, R=C₂H₅) и 25 мл 30%-ного водного диметиламина, как описано выше, нагревалось на кипящей водяной бане в течение 24 часов. Обработкой выделено 2,12 г 1-диэтиламино-5-метил-2,3-гексадиен-5-ола, т. кип. 103—105° при 7 мм; n_D^{20} 1,4755 [4].

Изомеризация 1-диметиламино-5-метилгексатриена-2,3,4.
а) *В присутствии едкого кали.* Смесь 10 г кумуленового амина (I, R=CH₃), 30 мл метилового спирта и 2 г едкого кали нагревалась в закрытой ампуле в течение 18 часов. После обработки выделено 5 г 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-2-ина (V, R=CH₃); т. кип. 67—70° при 12 мм; n_D^{20} 1,4820; т. пл. пикрата 68°, что соответствует литературным данным [5].

б) *В присутствии метилата натрия.* Аналогично вышеописанному, из 10 г кумуленового амина (I, R=CH₃) в 50 мл метанола и 2 г натрия получено 5,3 г 1-диметиламино-5-метил-3-гексен-2-ина (V, R=CH₃), т. кип. 59° при 5 мм, n_D^{20} 1,4812; т. пл. пикрата 68°; не дает депрессии с предыдущим образцом. Смолистый остаток — 3 г.

Гидрирование 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-2-ина. 3 г амина (V, R=CH₃) гидрировалось в 10 мл метанола в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Выделено 2 г известного 1-диметиламино-5-метилгексена (VI); т. кип. 152° при 680 мм, n_D^{20} 1,4210, т. пл. пикрата 76° [6].

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 6 V 1965

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXVIII. 1-Դիակիլիամինա-5-մեթիլհեքսատրին-2,3,4-ի կառուցվածքի
և մի քանի փոխարկումների մասին

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Ն. Բազանյան, Ս. Վ. Մուսեղյան և Լ. Ս. Հակոբյան

Ա մ փ ո փ ու մ

1-Դիակիլիամինա-5-մեթիլհեքսատրին-2,3,4-ը աղաթթվի հետ տաքաց-
նելիս ենթարկվում է հիդրատացիայի առաջացնելով 1-դիակիլիամինա-5-մեթիլ-
4-հեքսեն-3-ոն: Վերջինս ռեակցիոն միջավայրում մասամբ ճեղքվելով վեր է
ածվում մեթիլդիակիլիամինաէթիլհիլկետոնի և ացետոնի:

1-Դիակիլիամինա-5-մեթիլհեքսատրին-2,3,4-ը երկրորդային ամինների
ներկայությամբ միացնում է ջուր, առաջացնելով 1-դիակիլիամինա-5-մե-
թիլ-2,3-հեքսադիին-5-ոլ:

Չոր հիմքերի ներկայութեամբ 1-դիակլիլամինա-5-մեթիլհեքստրին-2,3,4-ը իզոմերանում է 1-դիակլիլամինա-5-մեթիլ-4-հեքսեն-3-ին:

Բերքած են ինչպես կոմպլեքսային ամինի, նույնպես և նրա ածանցյալների ԼԿ և ՄՄՌ-ի սպեկտրները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 547 (1963).
2. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ, 22, 1794 (1952).
3. С. Mannich, E. Salzmann, Ber., 72, 506 (1939); E. C. du Feu, F. J. McQuillin, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1937, 53.
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 37 (1959).
5. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 343 (1958).
6. Beilst., 4 (386).

Химия винилацетилена

L XIX. Присоединение α,β -дихлорэтилового эфира к винилацетилену, изопропенилацетилену и алкоксиметилвинилацетиленам и некоторые превращения полученных хлоридов

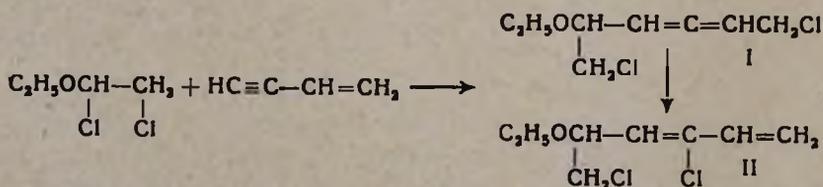
С. А. Вартамян, А. О. Тосуян, Л. Г. Месропян и Л. М. Косточка

Присоединением α,β -дихлорэтилового эфира к винилацетилену получена смесь двух изомерных дихлоридов, продукта 1,2-присоединения—3,6-дихлор-5-этокси-1,3-гептадиена (II) и продукта 1,4-присоединения—1,6-дихлор-5-этокси-2,3-гептадиена (I). В случае присоединения α,β -дихлорэтилового эфира к изопропенилацетилену кроме продукта 1,4-присоединения—1,6-дихлор-5-этокси-2-метил-2,3-гексадиена (III) и его изомера—3,6-дихлор-5-этокси-2-метил-1,3-гексадиена (IV), получается также продукт 3,4-присоединения—1,4-дихлор-2-этокси-4-метил-5-гексин (V). Присоединение α,β -дихлорэтилового эфира к алкоксиметилвинилацетиленам идет исключительно в положении 1,4 с образованием 1,6-дихлор-4-алкоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиенов (VI), которые в условиях эксперимента не изомеризуются. Изучены некоторые превращения полученных алленовых хлоридов (I, III, VI).

В течение последних лет в нашей лаборатории систематически изучается порядок и направленность присоединения α -хлорэфиров к разнообразным непредельным соединениям [1].

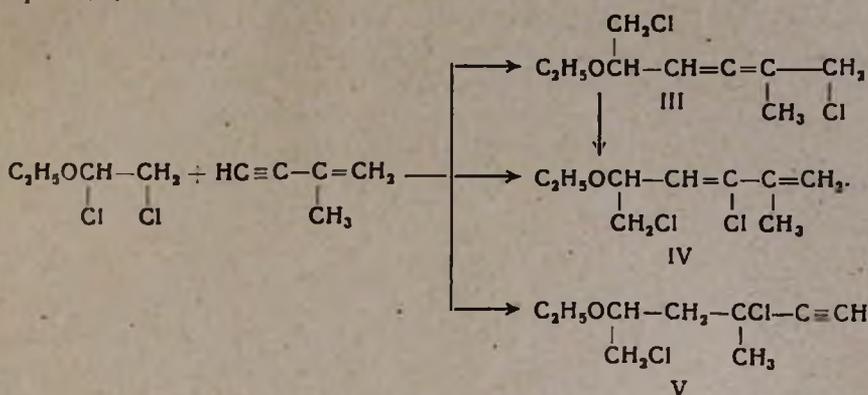
В настоящей работе впервые мы изучили реакцию присоединения α,β -дихлорэтилового эфира к винилацетилену, изопропенилацетилену и алкоксиметилвинилацетиленам и исследовали некоторые превращения полученных хлоридов.

Показано, что α,β -дихлорэтиловый эфир в растворе сухого эфира, в присутствии хлористого цинка присоединяется к винилацетилену в положении 1,4 с образованием хлорида (I) и продукта его изомеризации (II). Установлено, что алленовый хлорид (I) как в условиях эксперимента, так и под влиянием однохлористой меди изомеризуется в дихлорид (II):

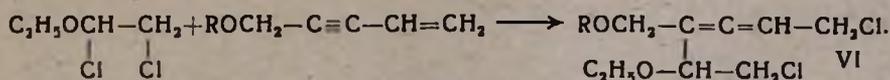


В случае присоединения α,β -дихлорэтилового эфира к изопропенилацетилену установлено, что кроме продуктов 1,4-присоединения алленового хлорида (III) и его изомера—хлорида (IV), в небольшом ко-

личестве получается также продукт 3,4-присоединения — ацетиленовый хлорид (V):



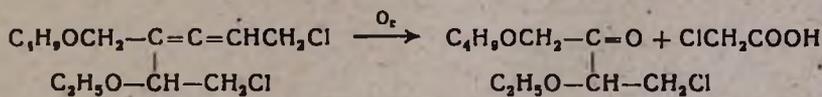
Интересно отметить, что α,β -дихлорэтиловый эфир в тех же условиях присоединяется к алкоксиметилвинилацетиленам только в положении 1,4 с образованием алленовых диалкоксихлоридов (VI), которые в условиях реакции не подвергаются изомеризации:



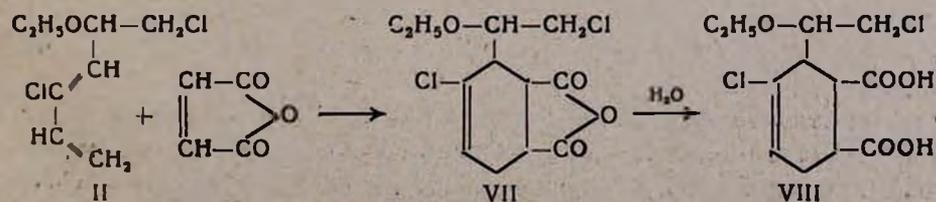
Структуры полученных хлоридов (I—VI) доказаны с помощью ИК-спектров и химическим путем. Найдены характерные частоты алленовой связи для хлоридов (I) — 1952 см^{-1} , (III) — 1953 см^{-1} , (IV), — 1952 см^{-1} , соответственно.

Характерные частоты сопряженных диенов со свободной винильной группой подтверждают строение хлоридов (II) — 1586 см^{-1} , (IV) — 1584 см^{-1} . В случае же хлорида (V) найдена характерная частота монозамещенной ацетиленовой связи (3303 см^{-1}).

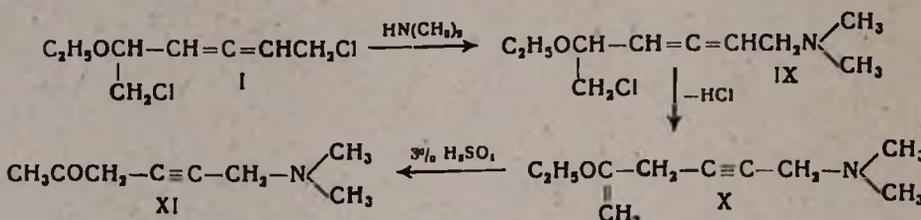
Кроме того, озонированием 1,6-дихлор-4-бутоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиена (VI, $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$) получены хлоруксусная кислота и 1-хлор-2-этокси-4-бутоксидибутан-3-он:



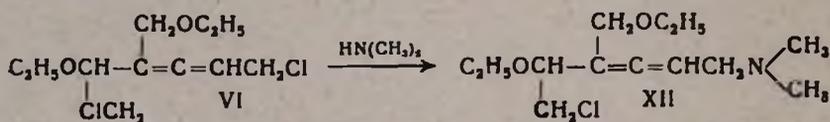
Хлорид (II) дает аддукт (VII) с малеиновым ангидридом, который легко гидролизуется водой, давая соответствующую дикарбоновую кислоту (VIII):



Взаимодействием водного раствора диметиламина с 1,6-дихлор-5-этоксигексадиеном (I) получен 1-диметиламино-6-хлор-5-этоксигексадиен (IX). Показано, что при отщеплении хлористого водорода от последнего с помощью спиртового раствора едкого кали происходит также изомеризация алленовой связи в ацетиленовую и в результате получается 1-диметиламино-5-этоксигексен-6-ин-2 (X), который, аналогично другим виниловым эфирам, легко гидролизуеться при нагревании с 3%-ной серной кислотой с образованием 1-диметиламино-1-гексин-5-она (XI):



Действием газообразного диметиламина на 1,6-дихлор-4-этоксиметил-5-этоксигексадиен (VI) получен соответствующий алленовый амин (XII).



Экспериментальная часть

Присоединение α,β -дихлорэтилового эфира к винилацетилену. В смесь 63 г α,β -дихлорэтилового эфира, 65 мл сухого диэтилового эфира, 1 г хлористого цинка и незначительного количества пиригаллола при непрерывном перемешивании пропущено 36 г винилацетилена при 10—12°, затем перемешивание продолжалось еще 12 часов при 12—15°. Продукт реакции промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 56 г (65,2%) смеси дихлоридов (I) и (II); т. кип. 78—92° при 3 мм.

В результате вторичной перегонки получены: первая фракция 16 г (30,2%) 3,6-дихлор-5-этоксигексадиен (II), т. кип. 78—79° при 3 мм; n_D^{20} 1,4830; d_4^{20} 1,1054; MR_D найдено 50,53, вычислено 49,59. Найдено %: Cl 36,58; 36,79. $C_8H_{12}OCl_2$. Вычислено %: Cl 36,41.

Вторая фракция 37 г (69,8%), 1,6-дихлор-5-этоксигексадиен (I), т. кип. 94—97° при 7 мм; n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 1,1127, MR_D найдено 51,40, вычислено 49,59. Найдено %: Cl 36,81; 36,62. $C_8H_{12}OCl_2$. Вычислено %: Cl 36,41.

Изомеризация 1,6-дихлор-5-этоксигексадиена (I). Смесь 6 г 1,6-дихлор-5-этоксигексадиена, 5 мл эфира, 4 мл 18%-ной соляной кислоты и 1 г однохлористой меди перемешивалась 3 часа

при 30—40°. Продукт промыт водой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 3,5 г (58,3%) 3,6-дихлор-5-этокси-1,3-гептадиена (II); т. кип. 78—79° при 3 мм; n_D^{20} 1,4842. Получено также 1,5 г исходного алленового хлорида; т. кип. 81—83° при 2 мм; n_D^{20} 1,4958.

Присоединение α,β -дихлорэтилового эфира к изопропенилацетилену. К смеси 56 г стабилизированного пирогаллолом изопропенилацетилена, 85 мл сухого эфира и 2 г свежерасплавленного хлористого цинка при 10—12° добавлено по каплям 123 г α,β -дихлорэтилового эфира. Реакционная масса перемешивалась еще 10 часов при 12°. Продукт промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 75,3 г (46,6%) смеси трех изомерных хлоридов (III, IV, V); т. кип. 62—101° при 2 мм. Получено также 12 г непрореагировавшего α,β -дихлорэтилового эфира; в колбе осталось 13 г смолы. При вторичной перегонке получены: первая фракция 5 г (7,3%) 1,4-дихлор-2-этокси-4-метил-5-гексин (V), т. кип. 62—65° при 2 мм; n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 1,0905; MR_D найдено 54,81, вычислено 53,137. Найдено %: Cl 34,12; 34,30. $C_9H_{14}OCl_2$. Вычислено %: Cl 33,90.

Вторая фракция 20 г (29%) 3,6-дихлор-5-этокси-2-метил-1,3-гексадиен (IV), т. кип. 72—74° при 2 мм; n_D^{20} 1,4985; d_4^{20} 1,0911; MR_D найдено 56,12. Вычислено 54,21. Найдено %: Cl 34,20, 43,30. $C_9H_{14}OCl_2$. Вычислено %: Cl 33,90.

Третья фракция 44 г (63,7%) 1,6-дихлор-5-этокси-2-метил-2,3-гексадиен (III), т. к. 99—100° при 3,5 мм; n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 1,1013; MR_D найдено 55,00, вычислено 54,21. Найдено %: Cl 34,00; 34,25. $C_9H_{14}OCl_2$. Вычислено %: Cl 33,90.

1,2-Дикарбокси-3-(α -этокси- β -хлорэтил)-4-хлорциклогексен-4 (VII). Смесь 15 г диенового хлорида (II) и 10 г маленового ангидрида в 30 мл ацетона нагревалась в течение 12 часов при 60°. После удаления ацетона к остатку прибавлено 20 мл воды, и смесь 4 часа нагревалась на водяной бане. Продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления эфира выпало 12 г (50,2%) белых кристаллов 1,2-дикарбокси-3-(α -этокси- β -хлорэтил)-4-хлорциклогексена-4. Перекристаллизованный из эфира продукт плавится при 182—183°. Найдено %: Cl 23,21; 23,64. $C_{12}H_{16}O_3Cl_2$. Вычислено %: Cl 23,10.

1-Диметиламино-6-хлор-5-этокси-2,3-гексадиен (IX). Через смесь 7 г дихлорида (I) и 50 мл сухого эфира пропущен ток газообразного диметиламина (привес 6 г). На следующий день после обычной отработки получено 3,7 г (51,4%) 1-диметиламино-6-хлор-5-этокси-2,3-гексадиена (IX). Т. кип. 104—107° при 4 мм; n_D^{20} 1,4752; d_4^{20} 0,9748; MR_D найдено 57,89, вычислено 55,10. Найдено %: N 7,1; 6,83. $C_{10}H_{18}ONCl$. Вычислено %: N 6,87.

Отщепление хлористого водорода от 1-диметиламино-6-хлор-5-этокси-2,3-гексадиена. К смеси 4 г едкого кали и 15 мл сухого спирта прибавлено 2,5 г 1-диметиламино-6-хлор-5-этокси-2,3-гекса-

диена. Реакционная масса кипятилась на водяной бане в течение 6 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 1,8 г 1-диметиламино-5-этокси-5-гексен-2-ина, т. кип. 101—102° при 6 мм; n_D^{20} 1,4830. Найдено %: N 8,58; 8,83. $C_{10}H_{17}ON$. Вычислено %: N 8,38, т. пл. пикрата 140° (из спирта). При взбалтывании 1-диметиламино-5-этокси-5-гексен-2-ина с 3%-ной серной кислотой получен известный 1-диметиламино-2-гексин-5-он, т. кип. 104° при 3 мм; n_D^{20} 1,4630, что совпадает с литературными данными [2].

1,6-Дихлор-4-метоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиен (VI, R = $-CH_3$). К раствору 20 г 1-метокси-4-пентен-2-ина [3] в 30 мл сухого эфира, в присутствии 1 г хлористого цинка и небольшого количества пиригаллола добавлено по каплям 30 г α,β -дихлорэтилового эфира. Реакция проводилась при комнатной температуре в течение 20 часов. Продукт реакции промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 12 г непрореагировавшего 1-метокси-4-пентен-2-ина и 23 г (46,2%) 1,6-дихлор-4-метоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиена (VI, R = $-CH_3$), т. кип. 125—128° при 8 мм; n_D^{20} 1,4871; d_4^{20} 1,1238; M_{RD} найдено 60,75. Найдено %: Cl 29,34; 29,41. $C_{10}H_{16}O_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 29,70.

1,6-Дихлор-4-этоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиен (VI, R = $-C_2H_5$). Из 40 г 1-этокси-4-пентен-2-ина и 55 г α,β -дихлорэтилового эфира вышеописанным способом получено 32 г (49,6%) дихлорида (VI, R = $-C_2H_5$), т. кип. 118—120° при 6 мм; n_D^{20} 1,4830; d_4^{20} 1,0849; M_{RD} найдено 65,08, вычислено 65,08. Найдено %: Cl 28,09. $C_{11}H_{18}O_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 27,71.

1,6-Дихлор-4-бутоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиен (VI, R = $-C_4H_9$). Из 42 г 1-бутокси-4-пентен-2-ина и 43 г α,β -дихлорэтилового эфира вышеописанным способом получено 27 г (51,04%) дихлорида (VI, R = $-C_4H_9$), т. кип. 144—146° при 6 мм; n_D^{20} 1,4812; d_4^{20} 1,0152. M_{RD} найдено 78,71, вычислено 74,58. Найдено %: Cl 24,74; 24,82. $C_{13}H_{22}O_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 25,26.

Озонирование 1,6-дихлор-4-бутоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиена (VI, R = $-C_4H_9$). 6 г 1,6-дихлор-4-бутоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиена в 25 мл сухого четыреххлористого углерода озонировалось при 0—2°. Скорость подачи озонированного кислорода — 5 л в час. После удаления растворителя (с помощью водоструйного насоса) к озониду добавлено 7 мл перекиси водорода и 20 мл воды. Смесь нагревалась на водяной бане при 50—60° в течение 3-х часов. Водный раствор кислоты нейтрализован поташом. После экстрагирования эфиром нейтральных продуктов водный раствор солей кислот выпарен досуха (на водяной бане), подкислен соляной кислотой и экстрагирован эфиром. Получено 0,3 г хлоруксусной кислоты, т. пл. 63°. Проба смешения с известным образцом депрессии не дала.

Из нейтральной фракции получено 1,9 г 1-хлор-2-этокси-4-бутокси-бутан-3-она, т. кип. 75—77° при 41 мм; n_D^{20} 1,4395; т. пл. 2,4-ди-

нитрофенилгидразона 129° (из спирта). Найдено %: N 13,11; C₁₁H₁₃O₆ClN₄. Вычислено %: N 13,83.

1-Диметиламино-4-этоксиметил-5-этоксигексадиен (XII). Смесь 6 г 1,6-дихлор-4-этоксиметил-5-этоксигексадиена с 30 мл 30%-ного водного раствора диметиламина перемешивалась при комнатной температуре в течение 20 часов.

После обычной обработки получено 5,2 г (83,8%), 1-диметиламино-4-этоксиметил-5-этоксигексадиена (XII), т. кип. 128—130° при 11 мм; n_D²⁰ 1,4708; d₄²⁰ 0,9888; MR_D найдено 73,41, вычислено 73,46. Найдено %: N 5,82; 5,42. C₁₃H₂₄O₂ClN. Вычислено %: N 5,35.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 IV 1965

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXIX. α,β-Դիքլորէթիլէթերի միացումը վինիլացետիլենից, իզոպրոպենիլացետիլենից և ալկոքսիմերիլվինիլացետիլեններից և ստացված քլորիդների մի քանի փոխարկումները

Ս. Հ. Չարզամյան, Հ. Հ. Թոսուևյան, Լ. Գ. Մեսրոպյան և Լ. Մ. Կոստյկա

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ α,β-դիքլորէթիլէթերը ցինկի քլորիդի ներկալուծվածքում միանում է վինիլացետիլենին, գոյացնելով երկու իզոմերային դիքլորիդների իսոանուրդ (I և II), ընդ որում ալլենային դիքլորիդը ինչպես փորձի պայմաններում, նույնպես և միարժեք պղնձի քլորիդի ազդեցության տակ իզոմերանում է, տալով 1,3-դիենային դիքլորիդ (II):

Նույն պայմաններում α,β-դիքլորէթիլէթերը իզոպրոպենիլացետիլենին միացնելիս, բացի ալլենային (III) և դիենային (IV) դիքլորիդներից, գոյանում է նաև ացետիլենային (V) դիքլորիդը, որը հանդիսանում է 3,4-միացման արդյունք, իսկ α,β-դիքլորէթիլէթերը ալկոքսիմերիլվինիլացետիլեններին միացնելիս գոյանում է միայն մեկ միացություն՝ ալլենային դիքլորիդ (VI): Ստացված միացությունների (I—VI) կառուցվածքը հաստատված է ինֆրակարմիր սպեկտրների միջոցով: Բացի այդ, (VI) դիքլորիդը օզոնացնելիս ստացվում է քլորաքացախաթթու և 1-քլոր-2-էթօքսի-4-բուտօքսիբուտան-3-ոն, իսկ (II) դիքլորիդը մալեինաթթվի անհիդրիդի հետ տալիս է առկտ, որը հիդրոլիզելով գոյանում է համապատասխան դիկարբոնաթթու (VIII): (I) Դիքլորիդը դիմեթիլամինի հետ փոխազդելիս ստացվում է 1-դիմեթիլամինա-6-քլոր-4-էթօքսի-2,3-հեքսադիեն (IX): Վերջինից քլորաջրածին պոկելիս ստացվում է 1-դիմեթիլամինա-5-էթօքսիհեքսենին-2 (X), որը 3%-անոց ծծմբական թթվով թափահարելիս վեր է ածվում համապատասխան կետոնի (XI): (VI) Դիքլորիդը նույնպես ռեակցիայի մեջ է մտնում դիմեթիլամինի հետ, տալով համապատասխան ալլենային ամին (XII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 195 (1957); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Изв. АН АрмССР, 13, 147 (1960); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, 15, 337 (1962); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, 16, 449 (1963); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян, Изв. АН АрмССР, 17, 184 (1964).
2. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Изв. АН АрмССР, 13, 147 (1990).
3. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, 10, 125 (1957).

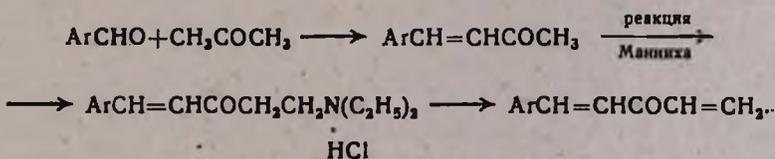
Синтез и полимеризация β -арилзамещенных дивинилкетонов

Э. Г. Дарбинян, М. Г. Аветян и С. Г. Мацюян

Изучена полимеризация β -арилзамещенных диенонов в массе и в бензольном растворе в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты. По скорости полимеризации изученные мономеры образуют ряд: β -*п*-метилфенилдивинилкетон > β -*о*-метоксифенилдивинилкетон > β -фенилдивинилкетон > β -*п*-метоксифенилдивинилкетон > β -метил- β -фенилдивинилкетон. На основании полученных данных найдено, что радикальная полимеризация β -арилзамещенных дивинилкетонов протекает циклизацией двух молекул мономера с образованием циклопентановых колец в полимерной цепи.

В предыдущих работах [1, 2] было показано, что полимеризация замещенных дивинилкетонов, в зависимости от характера заместителей, может протекать по двум направлениям с образованием циклопентановых или циклогексановых колец в главной цепи полимера.

С целью выяснения влияния ароматических заместителей на направленность реакции полимеризации и на свойства полимера в настоящей работе предприняты синтезы и изучение полимеризации ряда арилзамещенных дивинилкетонов. Синтез ароматических дивинилкетонов, содержащих одну свободную винильную группу, осуществляли по следующей схеме:



Таким путем были синтезированы β -фенилдивинилкетон, β -*п*-метилфенилдивинилкетон, β -*п*-метоксифенилдивинилкетон, β -*о*-метоксифенилдивинилкетон, а также β -(α -фурил)дивинилкетон. Получен также β -метил- β -фенилдивинилкетон, по способу, разработанному Назаровым и Котляревским [3].

Изучение полимеризации проводили в блоке и в растворах в присутствии свободнорадикальных инициаторов — перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК).

Для выяснения влияния природы инициатора на выход полимера поставлено несколько опытов, данные о которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Полимеризация β -арилзамещенных дивинилкетонов в блоке в присутствии 0,5 мол. % ПБ и ДАК, температура 80°

$\begin{array}{l} R \\ \diagdown \\ C=CHCOCH=CH_2 \\ \diagup \\ Ar \end{array}$		Время полимеризации в минутах	Выход полимера в %	
Ar	R		ПБ	ДАК
C ₆ H ₅	H	25	18,5	20,5
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	14	сшитый полимер	сшитый полимер
<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	70	—	24,9
<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	14	13,9	сшитый полимер
C ₆ H ₅	CH ₃	720	10,9	26,6
	H	720	44,9	47,2

Как видно из таблицы 2, степень превращения мономеров в присутствии ДАК, как и в случае алкилзамещенных дивинилкетонов [1, 2], больше, чем в присутствии ПБ.

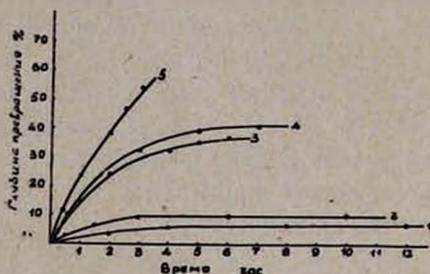


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации β -арилзамещенных дивинилкетонов в растворе бензола при 80°С, в присутствии 1 мол. % ПБ, концентрации мономеров 33,3 об. %. 1 — β -метил- β -фенилдивинилкетон; 2 — β -*p*-метоксифенилдивинилкетон; 3 — β -фенилдивинилкетон, 4 — β -*o*-метоксифенилдивинилкетон, 5 — β -*p*-метилфенилдивинилкетон.

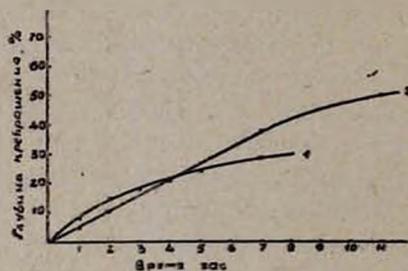


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации 1 — β -метил- β -фенилдивинилкетона, 2 — β -(α -фурил)дивинилкетона в блоке при 80°, в присутствии 1 мол. % ДАК.

Было интересно проследить как влияют заместители в бензольном ядре на скорость полимеризации ароматических дивинилкетонов. Кинетика полимеризации некоторых замещенных дивинилкетонов в блоке и в растворе, иницированной ПБ и ДАК при 80°, показана на рисунках 1 и 2.

Кинетические кривые до максимального значения глубины превращения, при полимеризации как в растворе, так и в массе имеют

плавный ход, следовательно, ускорения полимеризации (гельэффект) по мере образования полимера в принятых нами условиях не наблюдается. Из рисунка 1 видно, что наибольшая скорость полимеризации наблюдается у β -*п*-метилфенилдивинилкетона. По скорости полимеризации изученные мономеры можно расположить в ряд: β -*п*-метилфенилдивинилкетон $>$ β -*о*-метоксифенилдивинилкетон $>$ β -фенилдивинилкетон $>$ β -*п*-метоксифенилдивинилкетон $>$ β -метил- β -фенилдивинилкетон. Интересно отметить, что наши наблюдения согласуются с данными о порядке полимеризации ядернозамещенных стиролов; так, метоксистирола полимеризуются значительно медленнее соответствующих метилстиролов [4].

Все полученные нами полидивинилкетоны представляют собой порошкообразные вещества, растворимые в бензоле, хлороформе, толуоле, но нерастворимые в петролейном эфире и метаноле. Характеристическая вязкость температуры плавления и данные ИК-спектроскопии полимеров приведены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристическая вязкость (η) температуры плавления и частоты (ν ИК-спектров) полимеров β -арилзамещенных дивинилкетонов

Полимер	[η] в бензоле при 20°		Т. пл. °С	ν в см ⁻¹			Ненасыщенность на ед. мономера, %
	1 мол. % ПБ при 70**	0,5 мол. % ДАК при 80°		(C=O) в цикле	(C=O)**	(C=C)***	
Поли- β -фенилдивинилкетон	0,12	0,23	155—160	1742	1682	1600	25,6
Поли- β - <i>п</i> -метилфенилдивинилкетон	0,26	—	—	1740	1666	1610	25,7
Поли- β - <i>п</i> -метоксифенилдивинилкетон	—	—	210—220	1738	1671	1608	—
Поли- β - <i>о</i> -метоксифенилдивинилкетон	0,08	0,27	200—210	1736	1675	1611	—
Поли- β -метил- β -фенилдивинилкетон	0,06	0,10	180—190	1739	1681	1602	24,6
Поли- β (α -фурил)дивинилкетон	—	0,03	60—70	—	1683	1610	—

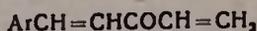
* Полимер получен в растворе, концентрация мономера 33,3 объем. %.

** Сопряжена с двойной связью

*** Сопряжена с карбонильной группой.

Как видно из таблицы 3, в очищенных образцах полученных полимеров остаточная ненасыщенность*, определенная бромид-бромат-

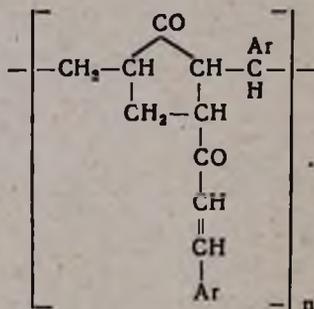
* Анализы полимеров β -*о*-метоксифенилдивинилкетона и β -*п*-метоксифенилдивинилкетона давали завышенные результаты вследствие металеписи в ароматическом ядре.



Ar	Выход* в %	Т. кип. в °С (мм)	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		% С		% Н	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₆ H ₅	40,2	100—101 (1)	C ₁₁ H ₁₀ O	1,0416	1,6040	52,23	48,47	83,61	83,61	6,88	6,37
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	43,2	115—116 (1) т. пл. 20	C ₁₃ H ₁₂ O	1,0389	1,6100	57,47	53,09	83,62	83,68	7,06	7,02
<i>n</i> -C ₁₀ H ₁₈ O	37,2	145—146 (2)	C ₁₃ H ₁₂ O ₂	т. пл. 54—55°	—	—	—	75,95	76,57	6,37	6,42
<i>o</i> -C ₈ H ₁₇ O	33,3	129 (2)	C ₁₃ H ₁₂ O ₂	1,1109	1,6138	59,03	54,73	76,41	76,57	6,72	6,42
C ₄ H ₉ O	49,2	95—96 (4)	C ₈ H ₈ O ₂	1,1004	1,6000	46,06	41,34	72,43	72,93	5,61	5,44

* При расчете на сырую соль основания Манниха.

ным методом, составляет 25% при расчете на единицу мономера (100%); в полимерах по данным ИК-спектроскопии, наряду с полосами поглощения сопряженной двойной связи (1600—1610 см⁻¹) и карбонильной группы (1671—1683 см⁻¹), имеется также полоса карбонильной группы цикlopentanонового кольца (1736—1742 см⁻¹). Эти данные дают основание предполагать, что полимеризация ароматических дивинилкетонов протекает по механизму, ранее предложенному для алифатических диенонов [1, 2] — циклизацией двух молекул мономера в цикlopentanоновые кольца; следовательно, элементарным звеньям полученных полимеров можно придать строение:



Следует отметить, что для полимера β-(α-фурил)дивинилкетона не обнаружены полосы поглощения карбонильной группы цикlopentanонового или циклогексанонового кольца. В этом случае, по-видимому, имеет место обычная винильная полимеризация по незамещенной двойной связи диенона.

Экспериментальная часть

β-Метил-β-фенилдивинилкетон был синтезирован отщеплением метанола от 1-метокси-5-фенил-4-гексен-3-она [3].

Получение β -арилзамещенных дивинилкетонов. В двухгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 0,24 моля соответствующего бензальацетона, полученного конденсацией ароматического альдегида с ацетоном, 27,3 г хлоргидрата диэтиламина (0,24 моля), 7,5 г параформа (0,25 моля) и 30 мл этилового спирта. Реакционную смесь перемешивали при 100—110° в течение 2—3 часов, затем к концу реакции прибавляли 2 капли концентрированной соляной кислоты и перемешивание продолжали до образования гомогенной массы (около получаса). После отгонки этанола в вакууме кристаллический остаток тщательно промывали эфиром и сушили до постоянного веса. Из полученных солей оснований Манниха хлоргидрат 1-диэтиламино-5-*п*-метилфенил-4-пентен-3-она с т. пл. 137—138° (найдено 5,39% N вместо 4,97% N, вычисленных для $C_{16}H_{24}ONCl$), и хлоргидрат 1-диэтиламино-5-*о*-метоксифенил-4-пентен-3-она с т. пл. 134—135° (найдено 4,23% N вместо 4,69% N, вычисленных для $C_{16}H_{24}O_2NCl$) синтезированы нами впервые. Хлористоводородные соли полученных оснований подвергались расщеплению без очищения.

В колбу Кляйзена, присоединенную к воздушному холодильнику, помещали 20 г хлоргидрата основания Манниха и нагревали при 190—220° в вакууме 1—3 мм. Продукты расщепления экстрагировали эфиром и после высушивания разгоняли в вакууме. Выходы и некоторые свойства полученных β -арилзамещенных дивинилкетонов приведены в таблице 3.

Полимеризация замещенных дивинилкетонов. Полимеризацию проводили в ампулах, в которые помещали свежеперегранный мономер, очищенный бензол (в случае полимеризации в растворе) и инициатор. Ампулы охлаждали, продували чистым азотом и после вакуумирования запаивали и нагревали в термостате до определенного времени. Полимер освобождали от мономера переосаждением из бензольного раствора петролейным эфиром, а в случае β -*п*-метоксифенилдивинилкетона — из бензольного раствора метанолом. Глубину полимеризации устанавливали по весу полученного полимера.

Измерение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Оствальда при 20° для растворов в бензоле. ИК-спектры полученных полимеров сняты на приборе ИКС-14 в пасте с вазелиновым маслом. Остаточную ненасыщенность полимеров определяли бромированием бромом в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой [1, 2].

β-ԱՐԻԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԴԻՎԻՆԻԼԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆՅԵԶԸ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Է. Գ. Դարբինյան, Մ. Գ. Ավետյան և Ս. Գ. Մաջոյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ տեղակալված դիվինիլկետոնների պոլիմերացումը կախված տեղակալիչների բնույթից, կարող է ընթանալ երկու ուղղությամբ, առաջացնելով պոլիմերի գլխավոր շղթայում ցիկլոպենտանոնային կամ ցիկլոհեքսանոնային օղակներ:

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է β-արիլ տեղակալված դիվինոնների պոլիմերացումը մասսայում և բենզոլային լուծույթում 80°-ում, բենզոլի պերօքսիդի և ազոբոկարազաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ:

Ստացված տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ արիլ տեղակալված դիվինիլկետոնների ռադիկալային պոլիմերացումն ընթանում է մոնոմերի երկու մոլեկուլի ցիկլիզացումով, առաջացնելով պոլիմերային շղթայում ցիկլոպենտանոնային օղակներ:

Գտնված է, որ ըստ պոլիմերացման արագության, ուսումնասիրված մոնոմերները կազմում են հետևյալ շարքը. β-պ-մեթիլֆենիլդիվինիլկետոն > β-օ-մեթոքսիֆենիլդիվինիլկետոն > β-ֆենիլդիվինիլկետոն > β-պ-մեթոքսիֆենիլդիվինիլկետոն > β-մեթիլ-β-ֆենիլդիվինիլկետոն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Գ. Ավետյան, Յ. Գ. Դարբինյան, Ալբ. Ա. Տաակյան, Փ. Ս. Կինոյան, Ս. Գ. Մաջոյան, Высокотемп. соед., 6, 3 (1964).
2. Ս. Գ. Մաջոյան, Մ. Գ. Ավետյան, Յ. Գ. Դարբինյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 412 (1964).
3. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, ЖОХ, 18, 907 (1948).
4. Н. П. Запелалова, М. М. Котон, ЖОХ, 27, 2138 (1957).

Исследования в области производных индола

3-(β-Индолил)- и 3-(5-метокси-β-индолил)-*п*-алкоксипропиофеноны

А. Л. Миджоян и Г. Л. Папаян

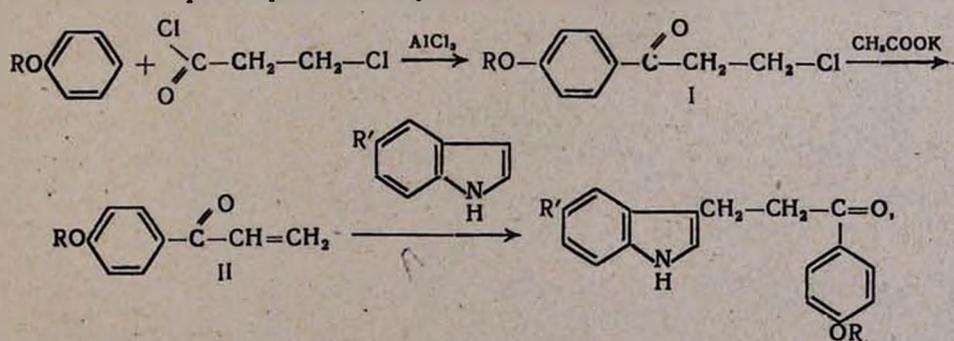
Разработан метод синтеза *п*-алкокси-3(β-индолил)пропиофенонов, исходя из *п*-алкоксифенилвинилкетонов. Из 5-метоксииндола и метилвинилкетона синтезирован с хорошим выходом (5-метоксииндолил-3)-бутанон-2. Восстановлением оксимонов (5-метоксииндолил-3)-бутанона-2 и (индолил-3)-бутанона-2 получены соответствующие амины, которые охарактеризованы в виде оксалатов и хлоргидратов.

За последние годы в литературе все чаще встречаются работы по синтезу кетонов индольного ряда и применению их в качестве исходных веществ в различных реакциях. В полученных соединениях, почти во всех случаях, кетогруппа (C=O) непосредственно связана с индольным ядром, например, в случаях 3-ацетилиндола [1, 2], 1,3-диацетилиндола [2], 3-пропионил- и 3-бутирилиндолов [3]. Только с применением метилвинилкетона (реакция Михаэля) были получены кетоны, в которых карбонильная группа была удалена от индольного кольца на несколько углеродных атомов [4].

В литературе отсутствуют данные об использовании других α,β-ненасыщенных кетонов в такого типа реакциях.

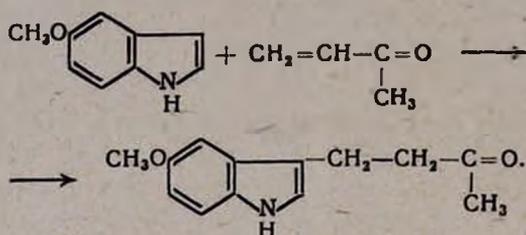
Настоящая работа проведена с целью изучения возможностей конденсации кетонов типа RO-C₆H₄-C(=O)-CH=CH₂ с индолом и его производными и синтеза по этому способу некоторых (индолил-3)-*п*-алкоксипропиофенонов.

Синтез пропиофенонов осуществлен по схеме:

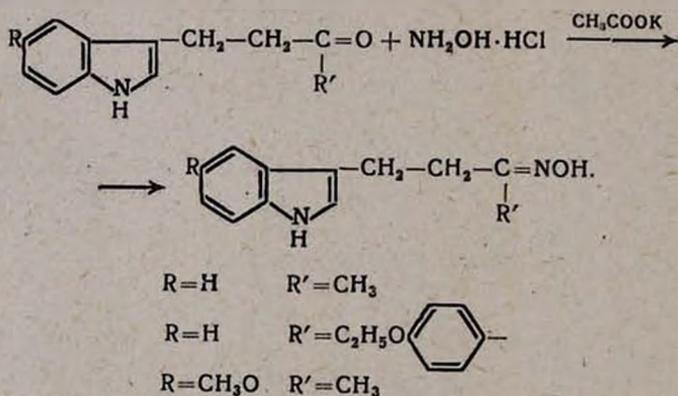


где R' = H, R = CH₃, C₂H₅, *n*-C₃H₇, *n*-C₄H₉, *n*-C₅H₁₁, изо-C₅H₁₁,
 R' = CH₃O, R = *n*-C₅H₁₁.

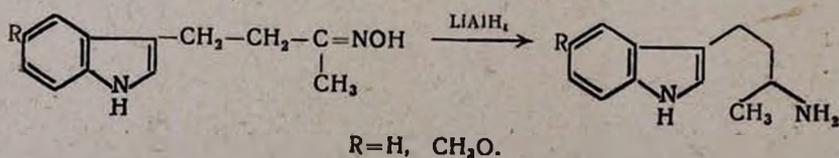
Исходные алкоксибензолы в присутствии безводного хлористого алюминия конденсировались с хлорангидридом β -хлорпропионовой кислоты. Полученные *п*-алкоксифенил- β -хлорэтилкетоны (I) [5] в среде абсолютного метанола и свежеплавленного уксуснокислого калия переводились в соответствующие ненасыщенные кетоны (II) [5], которые после обычной обработки без перегонки вводились в реакцию с индолом или его производными в присутствии ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида (при перегонке кетонов (II) в вакууме наблюдается осмоление или уплотнение продукта с образованием густой желтоватой стекловидной массы). Смесь после 24 часового стояния при комнатной температуре отфильтровывают от выпавшего осадка, промывают холодной водой и высушивают. Аналогичным образом, из 5-метоксииндола и метилвинилкетона получен (5-метоксииндолил-3)-бутанон-2 [6] и повторен синтез его индольного аналога [4].



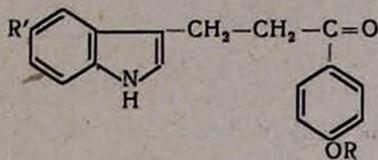
Три из синтезированных кетонов переведены в соответствующие оксимы



Восстановлением оксимов алюмогидридом лития получены амины, охарактеризованные в виде оксалатов и хлоргидратов. Оксалаты описываются впервые.



Таблица



R	R'	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %					
					С		Н		N	
					вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH ₃	H	60,7	114—116	C ₁₈ H ₁₇ NO ₂	77,42	77,70	6,09	5,90	5,01	5,80
C ₂ H ₅	H	61,1	128—130	C ₁₉ H ₁₉ NO ₂	77,81	77,90	6,48	5,26	4,77	4,58
n-C ₃ H ₇	H	52,19	132—133	C ₂₀ H ₂₁ NO ₂	78,17	78,85	6,84	6,74	4,56	4,40
n-C ₄ H ₉	H	58,3	126—128	C ₂₁ H ₂₃ NO ₂	78,50	78,31	7,16	6,82	4,36	4,39
n-C ₅ H ₁₁	H	65,0	119—120	C ₂₂ H ₂₅ NO ₂	78,80	78,93	7,46	7,68	4,18	3,98
C ₅ H ₁₁	H	51,5	112—113	C ₂₂ H ₂₅ NO ₂	78,80	78,88	7,46	7,89	4,18	4,58
n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	34,5	102—103	C ₂₃ H ₂₇ NO ₃	75,61	75,39	7,39	7,50	3,33	3,48
CH ₃ O	—	71,9	109—110	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂	71,88	71,79	6,91	7,04	6,45	6,72
H	—	77,5	93—94	C ₁₂ H ₁₃ NO	—	—	—	—	—	—
R	R'									
CH ₃ O	CH ₃	86,1	125—126	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂	67,19	67,06	6,89	7,05	12,06	12,11
H	—	70,0	124—125	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₂	74,02	73,92	6,49	6,39	6,39	9,12
H	CH ₃	78,66	110—111	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O	—	—	—	—	—	—
R	—	74,2	195—196	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄	(оксалат)				10,07	10,60
CH ₃ O	—	66,1	145—146	C ₁₃ H ₁₆ ClN ₂ O	(хлоргидрат)				Найдено %: Cl 13,94	Вычислено %: Cl 13,97

Экспериментальная часть*

n-Метокси-3-(β -индолил)пропиофенон. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 5,85 г (0,05 моля) индола, 50 мл ледяной уксусной кислоты, 10 мл уксусного ангидрида и 8,5 г (0,052 моля) *n*-метоксифенилвинилкетона. Смесь оставляют при комнатной температуре на 24 часа. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают, т. пл. 114—116°. Фильтрат нагревают 2—3 часа. По охлаждении разбавляют ледяной водой. Выделяется еще некоторое количество кристаллического продукта с т. пл. 108—109°, которое очищают из смеси метанол—ацетон—вода, т. пл. 112—114°. Общий выход 8,5 г (60,7%).

Так же синтезированы и остальные кетоны**, данные о которых приведены в таблице.

(5-Метокси- β -индолил)-бутанон-2. В круглодонную колбу помещают 14,7 г (0,1 моля) 5-метоксииндола в 60 мл ледяной уксусной кислоты и добавляют 7 г (0,1 моля) метилвинилкетона в 20 мл уксусного ангидрида. Смесь после 5—10 минутного стояния нагревают на водяной бане в течение 35—40 минут. По охлаждении в колбу постепенно вносят 100 г измельченного льда и 400 мл воды. Выделившийся осадок оставляют стоять 2—3 часа, отфильтровывают, промывают 2—3 раза холодной водой и высушивают. Выход сырого продукта с т. пл. 99—103° составляет 19,5 г.

Для перекристаллизации указанное количество кетона растворяют в 200 мл метанола, кипятят 5—10 минут с животным углем и после фильтрации осаждают 700 мл холодной воды. Выход высушенного на воздухе кетона 15,3—15,6 г (70,5—71,9%). Т. пл. 109—110°.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 12 III 1965

* В работе принимал участие студент М. А. Багоян.

** В тех случаях, когда выделяется маслянистое вещество, его экстрагируют эфиром, промывают водой. После высушивания и отгонки растворителя остаток очищают, растворяя в смеси метанол—ацетон и осаждая водой.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԻՆԴՈՒԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

3-(β -Ինդոլիլ)- և (5-մեթօքսի- β -ինդոլիլ) պ-ալկօքսիպրոպիոֆենոններ

Ս. Լ. ՄՆՁՅՈՒՅԱՆ և Հ. Լ. ՊԱՊՅԱՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Գրականությունից հայտնի ինդոլիլ շարքի համարյա բոլոր կետոններում կարրոնիլ խումբը անմիջականորեն գտնվում է ինդոլիլ կորիզին մոտ: Միայն

մեթիլլինիլկետոնի կիրառումը սինթեզներում հնարավորություն է տվել ստանալու նոր խումբ կետոններ, որտեղ կետոնային խումբը կորիզից բաժանված է

մի քանի ածխածիններով: Նպատակ ունենալով պարզելու $\text{Ar}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{CH=CH}_2 \end{array}$

տիպի կետոնների կոնդենսացման հնարավորությունը ինդոլի և նրա ածանցյալների հետ ձեռնարկեցինք ներկա աշխատանքը:

Այս կարգի չհաղեցած կետոններ սինթեզվել են ալկոքսիբենզոլների և β-քլորպրոպիլոնաթթվի քլորանհիդրիդի փոխազդեցությունից ու ստացված քլորիդների դիհիդրոքլորացումից:

Ստացված ալ-ալկոքսիֆենիլլինիլկետոնները սառցային քացախաթթվի և քացախաթթվական անհիդրիդի ներկալուծյամբ կոնդենսացվել են ինդոլի և նրա δ-մեթոքսի ածանցյալի հետ:

Այս ճանապարհով սինթեզվել են լոթ 3(β-ինդոլիլ)- և (δ-մեթոքսի-β-ինդոլիլ)ալկոքսիպրոպիոֆենոններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, ЖОХ, 26, 2350 (1956).
2. J. E. Saxton, J. Chem. Soc., 1952, 3592.
3. Английский пат. 885,608; С. А., 57, 11169 (1962).
4. J. Szmuszkowicz, J. Am. Chem. Soc., 79, 2819 (1957).
5. E. Profft, F. Runge, A. Jumar, J. pr. Chem., 1, 57 (1954) [С. А., 50, 986 (1956)].
6. А. Л. Миджоян, Г. Л. Папаян, Синтезы гетероциклических соединений, т. 7 (в печати).

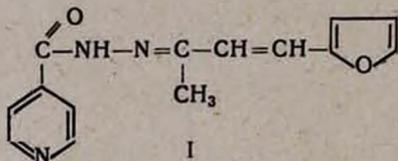
Исследования в области производных индола

Применение кетонов и альдегидов индольного ряда в синтезах гидразонов

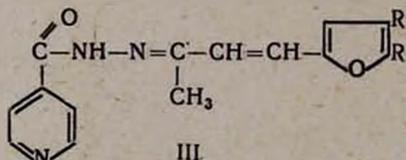
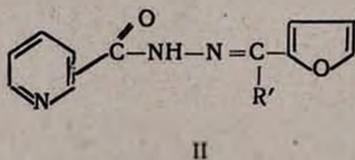
А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян и Л. С. Галстян

Синтезировано двенадцать не описанных в литературе, содержащих индольное ядро замещенных гидразидов α,β,γ -пиридинкарбоновых кислот.

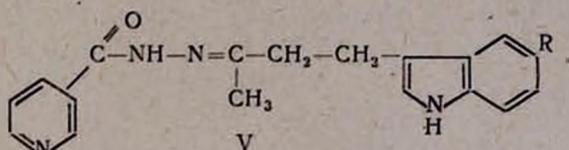
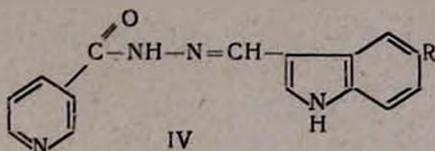
Высокая противотуберкулезная активность производных гидразида изоникотиновой кислоты (фтивазид, салюзид и др.) привела к синтезу целого ряда структурно сходных соединений. Один из препаратов этой группы, нашедший практическое применение — ларусан (I) [1]



является производным α,β -ненасыщенного кетона фуранового ряда. Исходя из гетероциклических систем фурана и пиридина, в нашем институте синтезирована большая группа гидразидогидразонов, сочетающих в молекуле указанные кольца (II, III) [2]:



Некоторые соединения этого ряда обладают выраженной противотуберкулезной активностью. В частности, одно из производных ацилфурана, названное армазидом, оказалось высокоактивным препаратом. Данные об использовании других типов гетероциклов в синтезах соединений с противотуберкулезной активностью отсутствуют в литературе. С целью изучения влияния на биологическую активность замены одного из применяемых гетероциклов (пиридин, фуран) [2] индольным ядром был намечен синтез гидразонов следующего строения:



Соединение (V) по своему строению сходно с ларусаном, являясь его насыщенным, индольным аналогом. Такое сходство в строении дает основание предполагать, что указанное соединение может обладать интересными свойствами. Нужные для синтеза исходные кетоны [3, 4] и альдегиды [5, 6] индольного ряда описаны.

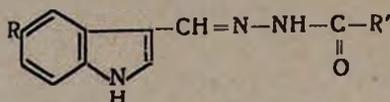
Взаимодействием указанных кетонов и формилиндолов с гидразидами α, β, γ -пиридинкарбоновых кислот в среде сухого бензола в присутствии небольшого количества пиперидина и уксусной кислоты синтезированы 12 гидразидо-гидразонов.

Данные о биологической активности полученных соединений будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

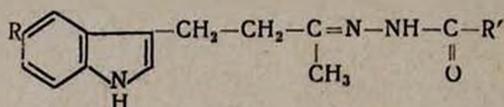
Изоникотиноилгидразон 5-метоксииндолил-3-альдегида*. В круглодонную колбу, снабженную водоотделителем, помещают 4,37 г (0,025 моля) 5-метоксииндолил-3-альдегида [6], 3,4 г (0,025 моля) гидразида изоникотиновой кислоты, 50 мл сухого бензола, 0,5 мл пиперидина и 0,75 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь нагревают на колбонагревателе. Через 1—1,5 часа кристаллические продукты растворяются, смесь приобретает темнокрасную окраску и начинается выделение воды. К концу нагревания, на что требуется 6—8 часов, выделяется теоретическое количество воды. По охлаждении выпадает осадок, который отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром и высушивают. Т. пл. 243—244° (перекристаллизация не отражается на т. пл. вещества). Выход 5,9 г или 80,0% теоретического количества. Аналогично получены и остальные гидразоны, данные о которых приведены в таблицах 1 и 2.

* В работе принимал участие студент М. А. Багоян.



R	R'	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	А н а л и з в %					
					С		Н		N	
					вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
H	2-пиридил	70,2	218—220	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O	68,18	68,16	4,54	4,72	21,21	21,40
H	3-пиридил	78,0	224—225	C ₁₅ H ₁₂ N ₄ O	68,18	67,88	4,54	4,75	21,21	21,40
H	4-пиридил	72,0	234—236	C ₁₅ H ₁₂ N ₄ O	68,18	68,39	4,54	4,67	21,21	21,34
CH ₃ O	2-пиридил	71,5	183—184	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	65,30	65,47	4,76	5,05	19,04	19,21
CH ₃ O	3-пиридил	83,6	234—235	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	65,30	65,58	4,76	4,55	19,04	18,92
CH ₃ O	4-пиридил	80,0	243—244	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	65,30	65,19	4,76	4,76	19,04	19,00

Таблица 2



H	2-пиридил	74,0	178—180	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O	70,13	70,22	5,88	5,79	18,30	17,92
H	3-пиридил	79,8	140—142	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O	70,13	70,52	5,88	5,27	18,30	18,50
H	4-пиридил	72,4	210—212	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O	70,13	69,92	6,88	5,47	18,30	18,29
CH ₃ O	2-пиридил	68,7	148—149	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₂	67,85	68,17	5,95	5,70	16,66	16,51
CH ₃ O	3-пиридил	69,0	123—125	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₂	67,85	67,74	5,95	5,92	16,66	16,51
CH ₃ O	4-пиридил	70,1	174—175	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₂	67,85	68,12	5,95	5,84	16,66	16,53

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 12 III 1965

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԻՆԴՈՒԼԻ ԱԾԱՆՅՅԱՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Ինդուլի շարքի ալկենիդների և կեաոնների կիրառությունը
ցիդրագոնների սինթեզում

Ս. Լ. Մճոյան, Հ. Լ. Պապայան և Լ. Ս. Գալստյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Իժշկութիւն մեջ կիրառող հակապալարախտալին պրեպարատ լարուսանը (I) իրենից ներկայացնում է ֆուրանի և պիրիդինի հետերոցիկլեր պարունակող հիդրազիդ-հիդրագոն:

Ֆուրանի և պիրիդինի օղակներ պարունակող մեծ թվով հիդրազիդո-հիդրազիններ են սինթեզվել նաև մեր ինստիտուտում, որոնցից մեկը արմազիդ անունը կրող պրեպարատը — օժտված է բարձր հակապալարտխտալին ակտիվությամբ:

Ալնքանով, որքանով այլ կարգի հետերոցիկլերի օգտագործման մասին նման հատկությունը օժտված միացությունների սինթեզներում, տվյալներ դրականության մեջ բացակայում են, ցանկացանք վերը նշված հետերոցիկլիկ օղակներից մեկը — ֆուրանը — փոխարինել ինդոլով և ուսումնասիրել նրա ազդեցությունը բիոլոգիական հատկությունների վրա:

Այդ պատճառով նպատակադրվեց սինթեզել ինդոլի շարքի հիդրազիդո-հիդրազոններ:

Սինթեզը իրականացվել է փոխազդեցության մեջ դնելով համապատասխան ինդոլալդեհիդները և կետոնները α, β, γ -պիրիդինկարբոնաթթուների հիդրազիդների հետ փոքր քանակությամբ պիպերիդինի և սառցալին քացախաթթվի ներկայությամբ (աղյուսակներ 1 և 2):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Д. Машковский, Лекарственные средства, Москва, 1960, стр. 485.
2. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, Л. Д. Журуян, Изв. АН АрмССР, ХИ, 15, 291 (1962).
3. T. Szpuszkowicz, J. Am. Chem. Soc., 79, 2819 (1951).
4. А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян, Арм. хим. ж., 19, 581 (1966).
5. Синтезы гетероцилических соединений, 4, АН АрмССР, Ереван, 1959, стр. 38; Автор. свид. № 132228 (1960).
6. K. G. Blatkle, Wm. H. Perkin, J. Chem. Soc., 125, 296 (1924).

Новые производные 2-(*п*-метоксифенил)-6-аминохинолина

Л. В. Гюльбудагян и Т. З. Папоян

При взаимодействии *п*-аминоацетанилида с этиловым эфиром *п*-метоксibenzoилуксусной кислоты образуется этиловый эфир β-(*п*-ацетаминифениламино)-*п*-метоксикоричной кислоты. Это соединение при нагревании в нейтральной среде (вазелиновое масло) до 250° подвергается циклизации, и образуется 2-(*п*-метоксифенил)-4-окси-6-ацетаминохинолин. При его деацетилировании под действием 20%-ной соляной кислоты получается хлоргидрат 2-(*п*-метоксифенил)-4-окси-6-аминохинолина, из которого обработкой гидроокисью аммония получено свободное основание. 2-(*п*-метоксифенил)-4-окси-6-ацетаминохинолин действием диметилсульфата превращен в 2-(*п*-метоксифенил)-4-метокси-6-аминохинолин, который при нагревании с ацетатом аммония переходит в 2-(*п*-метоксифенил)-4,6-диаминохинолин. При действии на 2-(*п*-метоксифенил)-4-окси-6-ацетаминохинолин хлорокисью фосфора образуется 2-(*п*-метоксифенил)-4-хлор-6-ацетаминохинолин. Из последнего при его деацетилировании и последующем подщелочении получается 2-(*п*-метоксифенил)-4-хлор-6-аминохинолин.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу синтезировать 4,6-диамино-2-(*п*-метоксифенил)хинолин (IV), получение которого, фактически, сводилось к синтезу некоторых производных 2-(*п*-метоксифенил)-6-аминохинолина, которые и описываются в данной работе.

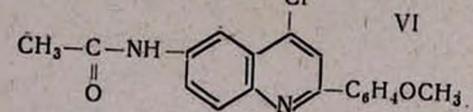
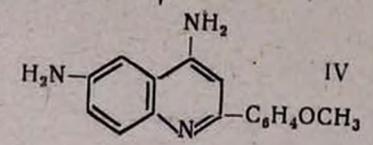
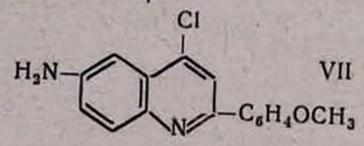
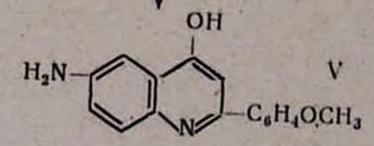
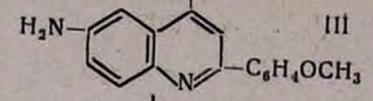
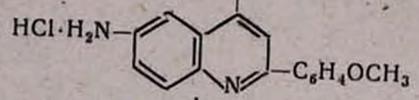
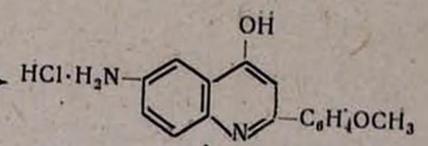
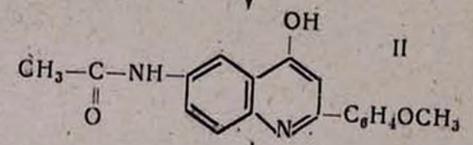
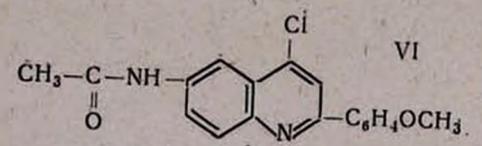
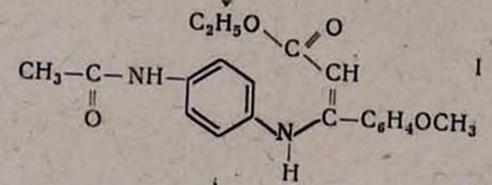
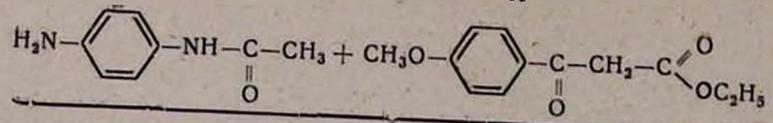
Характерными реакциями 6-аминохинолинов являются реакции, приводящие к образованию фенантролинов [1]. Как новые трипаноциды синтезированы бис-6,6'-хинолиламины двухосновных кислот взаимодействием 6-аминохинолинов с хлорангиридами двухосновных кислот, а также α,ω-бис-[6,6'-хинолиламино]полиметилены [2]. Кроме того известно, что некоторые производные 4-аминохинолина, например, хлорхин, камохин, также обладают биологической активностью.

С другой стороны, включение в хинолиновое кольцо фенильной группы во втором положении также в некоторой степени способствует усилению биологической активности (атофан, новоатофан, триоксиатофан). Поэтому, введение метоксифенильной группы с этой точки зрения должно быть благоприятствующим.

Таким образом, полученный нами диамин может представить определенный интерес как исходное вещество для дальнейших синтезов биологически активных веществ.

Синтез указанного диамина (IV) осуществлен следующим путем. *п*-Аминоацетанилид введен в реакцию с анизоилуксусным эфиром. Получено белое кристаллическое вещество — этиловый эфир β-(*п*-ацетаминифениламино)-*п*-метоксикоричной кислоты (I) с температурой плавления 196—198°. При термической циклизации полученного анила (I) образовалось белое блестящее кристаллическое вещество — 2-(*п*-метоксифенил)-4-окси-6-ацетаминохинолин (II).

C K E M A



II метилировано при помощи диметилсульфата. Получены желтые кристаллы 2-(*n*-метоксифенил)-4-метокси-5-аминохинолина (III), который плавится при температуре 245—247°. При этой реакции происходит диацетилирование ацетиламиногруппы в шестом положении и метилирование гидроксильной группы в четвертом положении.

При нагревании III с ацетатом аммония получены светлокоричневые кристаллы 2-(*n*-метоксифенил)-4,6-диаминохинолина (IV). Кроме этого, II подвергнуто деацетилированию действием 20%-ной соляной кислоты. Хлоргидрат 2-(*n*-метоксифенил)-4-окси-6-аминохинолина обработан 25% раствором гидроокиси аммония. Получен 2-(*n*-метоксифенил)-4-окси-6-аминохинолин (V).

С другой стороны, действием на II хлорокисью фосфора гидроксильная группа замещена хлором; получен 2-(*n*-метоксифенил)-4-хлор-6-ацетиламинохинолин (VI). VI деацетилировано в 2-(*n*-метоксифенил)-4-хлор-6-аминохинолин (VII).

Экспериментальная часть

*Этиловый эфир β-(*n*-ацетиламинофениламино)-*n*-метоксикоричной кислоты.* В 3-х горлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, помещено 15 г *n*-аминоацетанилида, 45 мл метилового спирта, 22,2 г этилового эфира анизоилуксусной кислоты и 1 капля соляной кислоты (катализатор). Смесь кипятилась на водяной бане 12 часов. Затем реакционная смесь охлаждена, выпавшие кристаллы этилового эфира β-(*n*-ацетиламинофениламино)-*n*-метоксикоричной кислоты отфильтрованы, промыты метиловым спиртом и перекристаллизованы из этилацетата. Получены белые блестящие кристаллы с температурой плавления 196—198°. Выход 26,7 г (73%). Найдено %: N 7,58. C₂₀H₂₃O₄N₂. Вычислено %: N 7,89.

*2-(*n*-Метоксифенил)-4-окси-6-ацетиламинохинолин.* В 3-х горлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, термометром, доходящим до дна колбы, нисходящим холодильником и воздушным холодильником, помещалось 50 мл вазелинового масла. К вазелиновому маслу, нагретому до 250°, из воздушного холодильника прибавлялось в течение 2-х минут и при энергичном перемешивании небольшими порциями 5 г этилового эфира β-(*n*-ацетиламинофениламино)-*n*-метоксикоричной кислоты. После добавления всего количества еще пять минут поддерживалась температура 250°. Затем смесь охлаждена до 50°, и выпавшие кристаллы 2-(*n*-метоксифенил)-4-окси-6-ацетиламинохинолина отфильтрованы. Фильтр промыт петролевым эфиром и несколько раз прокипячен со свежими порциями этилового спирта. Получено белое блестящее кристаллическое вещество с т. пл. 354°. Выход 4,8 г (92,3%). Найдено %: N 9,29. C₁₈H₁₆O₃N₂. Вычислено %: N 9,09.

2-(п-Метоксифенил)-4-метокси-6-аминохиолин. Смесь 1 г 2-(п-метоксифенил)-4-окси-6-ацетаминхиолина, 2 мл диметилсульфата и 30 мл толуола кипятилась 5 часов в колбе, снабженной обратным холодильником. Реакционная смесь охлаждена, толуол декантирован, и осадок несколько раз промыт эфиром. После подщелачивания осадка 2 н раствором едкого натра, осадок отфильтрован и перекристаллизован из воды. Спиртовый и водный растворы 2-(п-метоксифенил)-4-метокси-6-аминохиолина флуоресцируют. Температура плавления этого амина 245—247°. Выход 0,72 г (80%). Найдено % N 9,78. $C_{17}H_{16}O_2N_2$. Вычислено %: N 10,00.

2-(п-Метоксифенил)-4,6-диаминохиолин. Смесь 0,5 г 2-(п-метоксифенил)-4-метокси-6-аминохиолина и 4 г ацетата аммония нагревалась на масляной бане 4 часа при температуре 140°. Раствор охлажден, разбавлен водой и нейтрализован концентрированным раствором едкого натра. Кристаллы 2-(п-метоксифенил)-4,6-диаминхиолина отфильтрованы и перекристаллизованы из спирта. Получены светлоромашевые блестящие кристаллы с температурой плавления 305°. Выход 0,39 г (83%). Найдено %: N 16,10. $C_{16}H_{16}ON_2$. Вычислено %: N 15,85.

2-(п-Метоксифенил)-4-окси-6-аминохиолин. Смесь 5 г 2-(п-метоксифенил)-4-окси-6-ацетаминхиолина и 1 л 20% соляной кислоты нагревалась в колбе, снабженной обратным холодильником, до полного растворения осадка. Осадок полностью растворился через 3 часа. После охлаждения смеси по всему объему колбы осели белые хлопья хлоргидрата 2-(п-метоксифенил)-4-окси-6-аминохиолина. Осадок отфильтрован, высушен; т. пл. 292°. Выход — 4,1 г (83%). Найдено %: Cl 12,12. $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$. Вычислено %: Cl 11,74.

3 г хлоргидрата 2-(п-метоксифенил)-4-окси-6-аминохиолина обработаны 25% раствором гидроокиси аммония. Осадок отфильтрован и перекристаллизован из метилового спирта. Получены желтые кристаллы 2-(п-метоксифенил)-4-окси-6-аминохиолина; т. пл. 277—279°. Выход 2,3 г (83%). Найдено %: N 10,24. $C_{16}H_{14}O_2N_2$. Вычислено %: N 10,52.

2-(п-Метоксифенил)-4-хлор-6-ацетаминхиолин. В пробирку, соединенную с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, помещалось 2 г 2-(п-метоксифенил)-4-окси-6-ацетаминхиолина и 10 мл $POCl_3$. Смесь кипятилась на водяной бане 6 часов. После окончания реакции раствор слит в колбу Вюрца и под уменьшенным давлением отогнан избыток $POCl_3$. К остатку добавлен мелкоизмельченный лед. На следующий день вода декантирована, а осадок после подщелачивания едким натром отфильтрован. После перекристаллизации из спирта получены желтые кристаллы 2-(п-метоксифенил)-4-хлор-6-ацетаминхиолина. Температура плавления 205—206°. Выход 1,94 г (91%). Найдено %: Cl 10,56. $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$. Вычислено %: Cl 10,87.

2-(*n*-Метоксифенил)-4-хлор-6-аминохинолин. Смесь 2 г 2-(*n*-метоксифенил)-4-хлор-6-ацетаминохинолина и 100 мл 20% соляной кислоты нагревалась 30 минут. Осадок полностью растворился. При охлаждении реакционной смеси хлоргидрат 2-(*n*-метоксифенил)-4-хлор-6-аминохинолина выпал в виде желтых кристаллов; т. пл. 175—177° (из спирта). Выход 1,3 г (87%). Найдено %: Cl 22,10. $C_{16}H_{14}ON_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 21,87.

1 г хлоргидрата 2-(*n*-метоксифенил)-4-хлор-6-аминохинолина обработан 25% раствором гидроокиси аммония. Выпавшие яркожелтые кристаллы 2-(*n*-метоксифенил)-4-хлор-6-аминохинолина перекристаллизованы из спирта. Спиртовой раствор флуоресцирует; т. пл. 151°. Выход составляет 0,62 г (77%). Найдено %: Cl 12,18. $C_{16}H_{13}ON_2Cl$. Вычислено %: Cl 12,47.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 25 III 1965

2-(ԱՎՄԹՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)-6-ԱՄԻՆԱԽԻՆՈԼԻՆԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

Լ. Վ. Գյուլբուդյան և Ց. Ջ. Պապոյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Բիրոզդիապես ակտիվ շատ նյութեր, որոնք իրենցից ներկայացնում են խինոլինի ածանցյալներ, խինոլինային օդակում պարունակում են ամինա- և ֆենիլխամբեր:

Այս աշխատանքում նկարագրված է (պ-մեթօքսիֆենիլ)-4,6-դիամինախինոլինի (IV) սինթեզը: Որոշ նկատառումներով այն կարող է ելանյութ հանդիսանալ բիրոզդիապես ակտիվ նյութերի հետագա սինթեզի համար: Այդ ընթացքում ստացվել են նաև 2-(պ-մեթօքսիֆենիլ)-6-ամինախինոլինի մի շարք նոր ածանցյալներ:

Դիամինի (IV) սինթեզը իրականացնելու համար անիզոլիլքացախաթթվի էթիլ էսթերը ռեակցիայի մեջ է դրվել պ-ամինաացետանիլիդի հետ: Ստացված β-(պ-ացետամինաֆենիլամինա)-պ-մեթօքսիդարչնաթթվի էթիլ էսթերը (I) ենթարկվել է թերմիկ ցիկլիզացիայի:

Ստացված 2-(պ-մեթօքսիֆենիլ)-4-օքսի-6-ացետամինախինոլինը (II) դիմեթիլսուլֆատի միջոցով մեթիլացվել է 2-պ-(մեթօքսիֆենիլ)-4-մեթօքսի-6-ամինախինոլինի (III): Վերջինս ամոնիումի ացետատի հետ տաքացնելիս փոխարկվել է 2-(պ-մեթօքսիֆենիլ)-4,6-դիամինախինոլինի (IV):

2-(պ-մեթօքսիֆենիլ)-4-օքսի-6-ացետամինախինոլինի (II), դեացետիլացումից ստացվել է 2-(պ-մեթօքսիֆենիլ)-4-օքսի-6-ամինախինոլինը (V), իսկ $POCl_3$ հետ տաքացնելու միջոցով այն (II) փոխարկվել է 2-(պ-մեթօքսիֆենիլ)-4-քլոր-6-ացետամինախինոլինի (VI), ապա և 2-(պ-մեթօքսիֆենիլ)-4-քլոր-6-ամինախինոլինի (VII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Bangdiwala, Desai, J. Indian Chem. Soc., 31, 9, 688 (1954).
2. J. N. Ashlev, M. J. Davis, J. Chem. Soc., 1957, 812.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.54

Получение цианамид кальция в псевдоожигенном слое известняка (извести). II.

М. С. Егикян и Л. А. Дасоян

Экспериментально показана возможность синтеза цианамид кальция с содержанием связанного азота 30—31% против теоретически возможного 34,98% в псевдоожигенном слое известняка. Изучена зависимость содержания связанного азота в цианамиде кальция от температуры синтеза, продолжительности реакции и соотношения подаваемых газов CH_4/NH_3 . Экспериментальным путем установлено влияние различных примесей, содержащихся в исходном известняке на ход синтеза и содержание связанного азота в цианамиде кальция. Дана зависимость содержания связанного азота в получаемом продукте от концентрации CaCO_3 в известняке.

В нашей предыдущей работе [1] приводились термодинамические расчеты, показывающие теоретическую возможность синтеза цианамид кальция путем взаимодействия метана и аммиака с известняком (известью), т. е. минуя стадию получения карбида кальция.

В данной работе приводятся экспериментальные данные, доказывающие справедливость теоретических расчетов, а также принципиальная технологическая схема синтеза цианамид кальция в псевдоожигенном слое известняка (см. рис. 1).

Принцип работы установки заключается в следующем: исходные газовые компоненты (природный газ и аммиак) замеряются, проходя через ротаметры, и поступают в кварцевый реактор (диаметром 37 мм), заполненный известняком (известью), который предварительно нагрет до температуры реакции 1000—1100°. Регулирование теплового режима в реакторе осуществлялось электронным регулирующим потенциометром ЭПД-32, соединенным с термопарой типа ТПП-4, помещенной в реактор. Заданная температура поддерживалась с точностью $\pm 10^\circ$ автоматическим отключением печи через промежуточное реле, соединенное с потенциометром и магнитным пускателем. Нагрев твердого сырья осуществлялся в токе азота. Реактор помещен в керамическую электропечь, нагреваемую карборундовыми электродами. Отходящие газы, охлаждаясь, измерялись ротаметром и выводились из системы.

Количество подаваемых газов рассчитывалось, исходя из условий псевдоожигения, которые заключались в следующем: скорость подачи

газа 0,20—0,30 л/сек, грануляция известняка — $1 + 0,5$ мм, число псевдооживления около 2-х. Полученный продукт анализировался на содержание цианмида кальция по ГОСТ 1780—56, а на содержание общего азота—по методу Кьельдаля. Отходящие газы анализировались на содержание следующих

компонентов: CH_4 , NH_3 , CO , CO_2 , H_2 , HCN , N_2 , C_nH_{2n} .

Были проведены исследования с целью подбора некоторых оптимальных параметров синтеза — температуры процесса, соотношения подаваемых газов, продолжительности реакции и т. д.

Подбор указанных параметров процесса осуществлялся в зависимости от качества получаемого продукта (процентного содержания цианмидного азота в цианмиде кальция — % N_d).

Опыты по подбору температурного режима проводились при продолжительности реакции 180 минут, соотношении исходных газов $\text{CH}_4/\text{NH}_3 = 1,8$. Известняк во всех опытах содержал 96% CaCO_3 , грануляция его была 0,5 мм.

Полученные данные по влиянию температуры синтеза на содержание связанного азота в цианмиде кальция изображены на рисунке 2.

Как видно из приведенных данных, с ростом температуры до 1050° , как и следовало ожидать, улучшается качество получаемого продукта. При дальнейшем повышении температуры наблюдается резкое снижение процентного содержания связанного азота за счет распада и возгонки образовавшегося цианмида кальция, что находится в соответствии с термической диссоциацией цианмида кальция по изобаре Кошэ.

Опыты по определению оптимальной продолжительности реакции образования цианмида кальция проводились при температуре 1050° и соотношении подаваемых газов $\text{CH}_4/\text{NH}_3 = 1,8$. Полученные данные по влиянию продолжительности реакции на содержание связанного азота в цианмиде кальция изображены на рисунке 3.

Как видно из приведенных данных, при прочих равных условиях с увеличением продолжительности реакции качество получаемого цианмида кальция улучшается. Содержание связанного азота через 110 минут достигает 30,4% против теоретически возможного 34,98%.

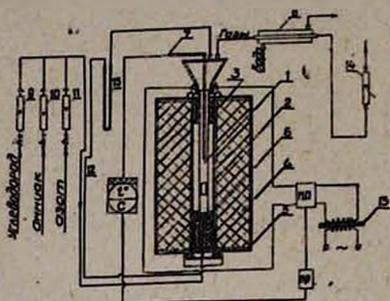


Рис. 1. Схема лабораторной установки получения цианмида кальция в псевдооживленном слое. 1 — кварцевый реактор, 2 — карборундовые электронагреватели, 3 — наконечники к электродам, 4 — теплоизоляция, 5 — металлический кожух печи, 6 — керамические кольца, 7 — термопара ТПП-IV, 8 — водяной холодильник, 9, 10, 11 — ротаметры для замера углеводорода, аммиака и азота соответственно, 12 — электронный потенциометр типа ЭПД-32, 13 — автотрансформатор, 14 — ротаметр отходящих газов, 15 — дифманометр.

Дальнейшее увеличение продолжительности реакции до 240 минут практически не влияет на содержание связанного азота.

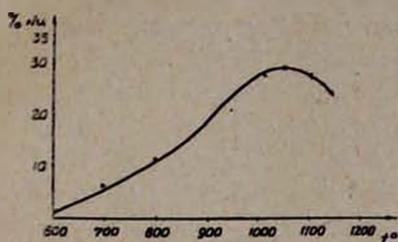


Рис. 2. Влияние температуры синтеза на содержание N_ц в CaCN₂.

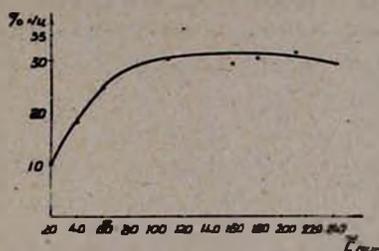


Рис. 3. Влияние продолжительности реакции на содержание N_ц в CaCN₂.

Опыты по определению оптимального соотношения исходных газов CH₄/NH₃ проводились при температуре 1050° и продолжительности реакции 180 минут. Данные по влиянию соотношения исходных газов CH₄/NH₃ на содержание связанного азота изображены на рисунке 4.

Как видно из приведенных данных, изменение соотношения подаваемых газов CH₄/NH₃ от 0,5 до 2,3 значительно влияет на процентное содержание связанного азота в цианамиде кальция. При увеличении этого соотношения содержание связанного азота сначала растет, при соотношении 1,6—1,8 достигает максимума, затем опять падает. Максимум на кривой, возможно, объясняется тем, что при малых концентрациях метана в газовой смеси аммиак разлагается в большой степени, не успевая вступать в реакцию, что приводит к снижению содержания связанного азота в получаемом продукте. При больших же концентрациях метана количество недиссоциированного аммиака может оказаться недостаточным для полного связывания извести.

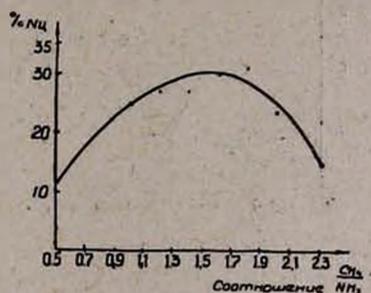


Рис. 4. Влияние соотношения подаваемых газов CH₄/NH₃ на содержание N_ц в CaCN₂.

Известняк, добываемый в различных карьерах Советского Союза, содержит различные примеси (CaSO₄, SiO₂, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, P₂O₅ и др.), которые могут оказывать различное влияние на процесс синтеза цианамиды кальция. Поэтому проведено несколько серий опытов с целью выяснения влияния каждого из вышеуказанных соединений, а также CaCl₂, CaF₂ и др. на процесс синтеза цианамиды кальция в псевдооживленном слое в зависимости от температуры при взаимодействии известняка с природным газом и аммиаком.

Опыты проводились в интервале температур 750—1100°, при продолжительности реакции 150 минут, соотношении подаваемых га-

зов $\text{CH}_4/\text{NH}_3 = 1,8$. Известняк содержал 96% CaCO_3 , грануляция его 0,5 мм.

Полученные данные по влиянию примесей Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 , CaSO_4 в известняке на содержание связанного азота в цианамиде кальция приведены на рисунках 5—8.

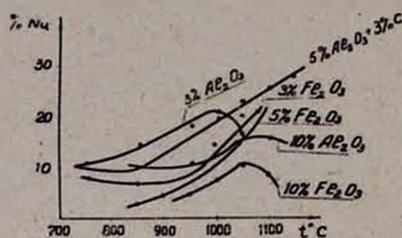


Рис. 5. Влияние примесей Al_2O_3 и Fe_2O_3 в известняке на содержание N_{II} в CaCN_2 .

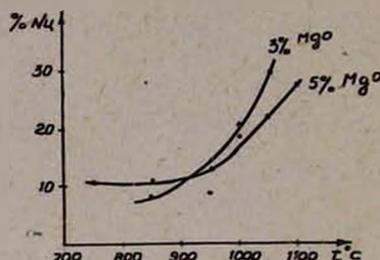


Рис. 6. Влияние примеси MgO в известняке на содержание N_{II} в CaCN_2 .

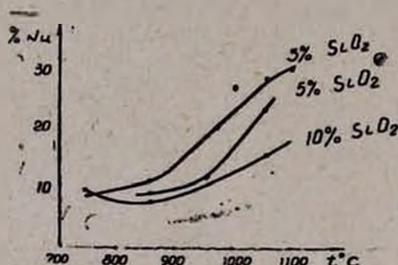


Рис. 7. Влияние примеси SiO_2 в известняке на содержание N_{II} в CaCN_2 .

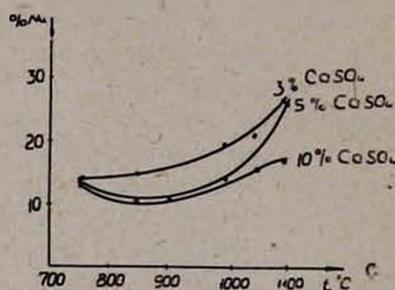


Рис. 8. Влияние примеси CaSO_4 в известняке на содержание N_{II} в CaCN_2 .

Из приведенных данных видно, что прибавление к известняку различных добавок отрицательно влияет на процесс синтеза цианамид кальция, причем одни добавки влияют незначительно, другие же существенно снижают процент связанного азота в цианамиде кальция.

В результате проведенных исследований по выяснению влияния различных примесей на ход синтеза установлено, что по характеру своего действия примеси можно разделить на три группы. К первой группе следует отнести примеси, которые исключают возможность синтеза в псевдооживленном слое известняка (CaCl_2 , CaF_2 , P_2O_5), так как наличие их в исходном известняке в определенных количествах приводит к образованию низкоплавких смесей. В ходе экспериментов с добавлением указанных примесей даже при температурах, значительно ниже оптимального предела, через 5—10 минут происходило полное плавление и комкование известняка. Ко второй группе относятся примеси, которые едут себя как балласт, снижая концен-

трацию активной окиси кальция, причем сами не вступают в реакцию связывания азота (CaSO_4 , SiO_2 , MgO и др.).

К третьей группе примесей относятся Fe_2O_3 , Al_2O_3 , которые значительно понижают содержание связанного азота. Это можно объяснить восстановлением данных соединений углеводородами, возможным разложением аммиака при образовании нитридов, а также, блокированием поверхности извести парами образующихся посторонних соединений, таких как продукты восстановления окислов углекислым газом и парами воды. В процессе работы подмечено, что наличие железа при конструктивном решении аппаратуры резко снижает выход продукта по аммиаку.

С целью определения пригодности известняка для синтеза цианамиды кальция данным методом проведена серия опытов с применением твердого сырья различного качества. Образцы для опытов подбирались из известняка в пределах 83—97% CaCO_3 . Опыты проводились в тех же условиях, что и выяснение влияния примесей в известняке. Полученные данные по влиянию концентрации CaCO_3 в исходном известняке на содержание связанного азота в цианамиде кальция приведены на рисунке 9.

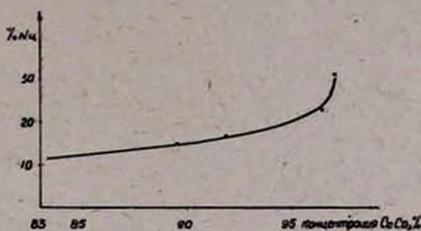


Рис. 9. Влияние концентрации CaCO_3 в известняке на содержание N в CaCN_2 .

Из графика видно, что приемлемым исходным материалом для синтеза является известняк, содержащий не менее 97% CaCO_3 , так как при использовании известняка ниже указанной концентрации CaCO_3 наблюдается резкое снижение процента связанного азота в цианамиде кальция.

АРМНИИХИМПРОЕКТ, г. Кировакан

Поступило 26 II 1965

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԿՐԱՔԱՐԻ (ԿՐԻ) „ԵՌԱՑՈՂ“ ՇԵՐՏՈՒՄ: II.

Մ. Ս. Եղիկյան և Լ. Ս. Դասոյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված կալցիումի ցիանամիդի ստացման հնարավորությունը մեթանից, ամոնիակից և կրաքարից կամ կրից վերջինների տեղադրված շերտում:

Փորձական աշխատանքները տարված են լաբորատոր կայանքի վրա և որոշված են պրոցեսի անցկացման օպտիմալ պայմանները:

Ջերմաստիճանը 1050—1070°, մեթանի և ամոնյակի հարաբերությունը՝ 1,6 : 1,8, կալցիումի ցիանամիդի գոլացման ռեակցիայի տևողությունը՝ 110—120 րոպե: Որոշված է նմանապես ելանյութ հանդիսացող կրաքարի մեջ եղած մի շարք խառնուրդների ազդեցությունը ստացվող կալցիումի ցիանամիդի ելքի և որակի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Ս. Եգիկյան, Լ. Ա. Դասոյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 19, 453 (1966).

ԸՆԳԻՏՈՒՐ և ՖԻԳՐԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

Վ. Ա. Կոստանյան — Հայված ապակիներէ էլեկտրահազարդականութան սնուցման մի բանի հարցերը 1.	471
Ա. Մ. Սարկիս — Ոչիզոթերմիկ պրոցեսներէ թեորիայի հարցի շուրջը	479

ԱճՈՐԳԱՆԱԿԱՆ և ԱՆՈՒՍԻԿԻ ԲԻՄԻՄ

Ս. Ն. Ալագյան, Ռ. Ա. Կարապետյան — Կորալաի, Նիկիէի և պոնտի ջրերի գնիներէ խառը ամինաօլեֆինային միացութիւններէ ստացումը	480
Ս. Ա. Մելքոնյան, Ս. Հ. Վարդանյան — Գինդ կրողի թթվային և հիմնային մշակման ազդեցութիւնը բրոմատոզրաֆիական սյունակներէ էֆեկտիվութեան վրա տարբեր աստիճանի բեռայնութեան միացութիւններ բաժանելիս	494

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ

Գ. Մ. Մկրյան, Ռ. Հ. Ղազարյան, Ս. Ա. Հակոբյան, Ս. Է. Զուրբյան — Հետազոտութիւններ դիէններէ հալոգենային ածանցյալներէ բնագավառում: II. Ալիլ-քլորմեթիլմեթիլներէ միացումը 2,3-դիքլորբուտադիէն-1,3-ին և 5-Ալիլօքսի-2,3-դիքլորպենտադիէն-1,3-ներէ սինթէզ	500
Ս. Հ. Վարդանյան, Լ. Գ. Գրիգորյան, Վ. Ն. Ժամազորձյան — Վինիլացետիլներէ քիմիան: LXII. Վինիլացետիլներային միացութիւններէ օքսիդացումը քաղախաթթվի կամ քաղախաթթվական անհիդրիդի լուծուցում պերհիդրոլի օգնութեամբ	507
Ս. Հ. Վարդանյան, Ե. Հ. Բաղդանյան, Ա. Վ. Մուշեղյան, Լ. Ա. Հակոբյան — Վինիլացետիլներէ քիմիան: LXVIII. 1-Դիալիլմամիւն-5-մեթիլհեքսապրիէն-2,3,4-ի կառուցվածքի և մի քանի փոխարկումներէ մասին	514
Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոսունյան, Լ. Գ. Մեորոպյան, Լ. Մ. Կոստոյկա — Վինիլացետիլներէ քիմիան: LXIX. ա,β-Դիքլորէթիլմեթիլներէ միացումը վինիլացետիլներին, իզոպրոպիլացետիլներին և ալիլօքսիմեթիլվինիլացետիլներին և ստացված քլորիդներէ մի քանի փոխարկումները	520
Է. Գ. Դարբինյան, Մ. Հ. Ավետյան, Ս. Գ. Մացոյան — β-Արիլ աերդակաված դիվինիլ-կետոններէ սինթէզը և պոլիմերացումը	527
Ա. Լ. Մճըրյան, Հ. Լ. Պապայան — Հետազոտութիւններ ինդոլի ածանցյալներէ բնագավառում: 3-(β-ինդոլիլ)- և (5-մեթիլքսի-β-ինդոլիլ)- պ-ալիլօքսիպրոպիլֆենոլներ	533
Ա. Լ. Մճըրյան, Հ. Լ. Պապայան, Լ. Ս. Գալստյան — Հետազոտութիւններ ինդոլի ածանցյալներէ բնագավառում: Ինդոլի շարքի ալիլհիդրիդներէ և կետոններէ կիրառութիւնը հիզրազոններէ սինթէզում	538
Լ. Վ. Գյուլբուղաղյան, Տ. Չ. Պապայան — 2-(պ-Մեթիլֆենիլ)-6-ամինախինոլինի նոր ածանցյալներ	542

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՁԵՒՆՈՒՅՑԻՄ

Մ. Ս. Նիկոյան, Լ. Ա. Դատոյան — Կլոբիւմի ցիանամիդի ստացումը կրաքարի (կրի) շեռացող շերտում: II.	547
---	-----

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

- К. А. Костяни* — Некоторые вопросы теории электропроводности расплавленных стекол. I. 471
- А. М. Маркевич* — К теории неизотермических процессов. II. 479

Неорганическая и аналитическая химия

- С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян* — Получение смешанных амино-олефиновых соединений хлоридов кобальта, никеля и меди 490
- С. А. Мелконян, С. А. Вартамян* — Влияние кислотной и щелочной обработки твердых носителей на эффективность колонок при разделении соединений различных полярностей 494

Органическая химия

- Г. М. Мкрян, Р. А. Казарян, С. А. Акопян, С. Э. Зурабян* — Исследования в области галондопроизводных диенов. II. Присоединение алкилхлорметилловых эфиров к 2,3-дихлорбутадиему-1,3. Синтез 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиенов-1,3 500
- С. А. Вартамян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян* — Химия винилацетилена. LXII. Окисление винилацетиленовых соединений с помощью пергидроля в растворе уксусной кислоты или уксусного ангидрида 507
- С. А. Вартамян, Ш. О. Бадамян, А. В. Мушегян, Л. А. Акопян* — Химия винилацетилена. LXVIII. О строении и некоторых превращениях 1-диалкиламино-5-метилгексатриена-2,3,4 514
- С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Л. М. Косточка* — Химия винилацетилена. LXIX. Присоединение α,β -дихлорэтилового эфира к винилацетилену, изопропенилацетилену и алкоксиметилвинилацетиленам и некоторые превращения полученных хлоридов 520
- Э. Г. Дарбинян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацоян* — Синтез и полимеризация β -арилзамещенных дивинилкетонов 527
- А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян* — Исследования в области производных индола. 3-(β -Индолил)- и 3-(5-метокси- β -индолил)-*n*-алкоксипропифеноны 533
- А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян, Л. С. Галстян* — Исследования в области производных индола. Применение кетонов и альдегидов индольного ряда в синтезах гидразонов 538
- Л. В. Гюльбудагян, Т. Э. Папоян* — Новые производные 2-(*n*-метоксифенил)-6-аминохинолина 542

Химическая технология

- М. С. Егшкян, Л. А. Дасоян* — Получение цианамиды кальция в псевдооживленном слое известняка (извести). II. 547

