

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՅԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (*Խմբագրի տեղակալ*), Ա. Ա. Ալշուշյան, Հ. Գ. Բա-
բայան, Գ. Տ. Քաղեոսյան (*պատ. Խմբագիր*), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Զալթիկյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Բրմոյան

Խմբագրության լրարիչ՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Зав. редакцией: А. А. Давтян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

2. 2. Զարկյան, Օ. 2. Վարդապետյան, Ա. Գ. Առաքելյան — Cu(II)-ի կոմպլեքսները ամինսպիրտների հետ: I. Ջրային լուծույթներում մոնո-, դի- և տրի-էթանոլամինների հետ Cu(II)-ի կոմպլեքսների սպեկտրաֆոտոմետրիկ ուսումնասիրություն	89
Մ. Ե. Մովսիսյան, Ա. Ա. Սահակյան — Քլորապրենի կոմբինացիոն ցրման սպեկտրների հեռազոտություն	94
2. 2. Ամանյան, Լ. Գ. Մելքոնյան — Գոլիջուրապրենի կառուցվածքի ուսումնասիրություն: II. Գոլիջուրապրենի կառուցվածքն ուսումնասիրելու ինֆրակարմիր սպեկտրալ ջանակական մեթոդ	98

Օրգանական բիմիա

Ս. Գ. Մացոյան, Լ. Ա. Հակոբյան — Ացետիլենային զլիկոլների զլիցիդիլային եթերների սինթեզ	106
Ս. 2. Վարդանյան, 2. 2. Ֆուսուլյան, Լ. Մ. Կոստանյան — Քլորմեթանոլի միացում իզոպրոպենիլ- և վինիլիզոպրոպենիլացետիլեններին	110
2. Ա. Հարոյան, Լ. Ա. Ոսկանյան, Վ. Վ. Դարբինյան — 4-Բրոմ- և 2,4-դիբրոմֆենոլ-սիբացախաթթուների մի բանի ածանցյալների սինթեզ	114
Վ. Վ. Դովաբյան, Դ. Ա. Կոստանյան — Հերբիցիդների սինթեզ: XXI. բիս-N,N'(ա-ալկիլօքսի-β,β,β-տրիբլորէթիլ)միդանյուլթեր և 2-ամին-4,6-բիս-(α-ալկիլօքսի-β,β,β-տրիբլորէթիլամին)սիմ-տրիպեններ	123
Ա. Լ. Մնջոյան, 2. Ա. Ազարյան, Մ. Ա. Իրադյան, 2. Ա. Հարոյան — Մի բանի 4-ալկիլօքսիբենզոթիազոլիլ-2- և 6-ալկիլօքսիբենզոթիազոլիլ 2-ամինների սինթեզ	127
2. Ս. Ազարյան, Ռ. Գ. Մելիք-Օհանջանյան, Մ. 2. Կալրիկյան, 2. Ա. Հարոյան — Մի բանի 4-(պ-հալոգենաֆենիլ)թիազոլիլ-2-, 6-բրոմ- և 6-նիտրոբենզոթիազոլիլ-2-ամինների սինթեզ	135
Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Ա. Մնացականյան, Ռ. Ա. Ալեքսանյան, Ն. Օ. Ստեփանյան — Ալկալոիդների կառուցվածքի ձևափոխում: I. Արմեդալինի որոշ ածանցյալներ	141

Բիմիական սեխոնոլոգիա

Ս. Բ. Բադալյան, Ս. 2. Նալչաշյան — Նոսվածքների լվացումը լվացող հեղուկով մայր լուծույթի արտամղումով	149
Գ. 2. Գրիգորյան, Ս. Ա. Կարախանյան, Ռ. Լ. Միրումյան, Ի. Մ. Մանասյան — Կերակրի աղի կոմպլեքսային մշակում: VI. Ապոտիտային կոնցենտրատի քայքայում ամոնիումի բիսուլֆատով, թթվի բարձր նոսմայի գործադրությամբ և այդ պրոցեսում ստացվող շլամի ֆելտրման և լվացման օպտիմալ պայմանների որոշում	157
Գ. 2. Գրիգորյան, Ռ. Մ. Կիրակոսյան — Ամոնիումի սուլֆատի ստացում ցածր կոնցենտրացիայի ծծմբական գազերից, ազոտի օքսիդների՝ որպես ինիցիատորի ներկայությամբ SO ₃ -իոնը հեղուկ ֆազում օդի թթվածնով օքսիդացնելով	164

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

О. А. Чалтыкян, О. А. Вартапетян, А. К. Аракелян — Комплексы Cu(II) с аминспиртами. I. Спектрофотометрическое изучение комплексов Cu(II) с моно-, ди- и триэтаноламинами в водных растворах	89
М. Е. Мовсесян, А. А. Саакян — Исследование спектров комбинационного рассеяния хлоропрена	94
Э. О. Аждаджян, Л. Г. Мелконян — Изучение структуры полихлоропрена. II. ИК-спектральный количественный метод исследования микроструктуры полихлоропрена	98

Органическая химия

С. Г. Мацюян, Л. А. Акопян — Синтез глицидиловых эфиров ацетиленовых гликолей	106
С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. М. Косточка — Присоединение хлорметанола к изопропенил- и винилизопропенилацетиленам	110
А. А. Ароян, Л. А. Восканян, В. В. Дарбинян — Синтез некоторых производных 2-бром- и 2,4-дибромфеноксиуксусных кислот	114
В. В. Довлатян, Д. А. Костанян — Синтез гербицидов. XXI. Бис- N,N' (α -алкокси- β,β,β -трихлорэтил)мочевины и 2-аминно-4,6-бис (α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиламино)-симм-триазины	123
А. Л. Мнджоян, А. С. Азарян, М. А. Ирадян, А. А. Ароян — Синтез некоторых 4-алкоксибензотиазолил-2 и 6-алкоксибензотиазолил-2-амидов	127
А. С. Азарян, Р. Г. Мелик-Оганджянян, М. А. Калдрикян, А. А. Ароян — Синтез некоторых 4-(p -галогенофенил)тиазолил-2-, 6-бром- и 6-нитробензотиазолил-2-амидов	135
А. Л. Мнджоян, В. А. Мнацаканян, Р. А. Алексанян, Н. О. Степанян — Модификация структур алкалоидов. I. Некоторые производные армепавина	141

Химическая технология

С. Б. Бадалян, С. О. Налчаджян — Промывка осадков с вытеснением маточного раствора промывной жидкостью	149
Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Р. Л. Мирумян, И. М. Махтесян — Комплексная переработка поваренной соли. VI. Разложение апатитового концентрата бисульфатом аммония с повышенной нормой кислоты и установление оптимальных условий для фильтрации и промывки полученного шлама	157
Г. О. Григорян, Р. М. Киракосян — Получение сульфата аммония из низкоконцентрированных сернистых газов окислением SO_3^- -иона в жидкой фазе кислородом воздуха в присутствии окислов азота, как инициатора	164

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.56+546.56+547.435

КОМПЛЕКСЫ Cu(II) С АМИНОСПИРТАМИ

1. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С МОНО-, ДИ- И ТРИЭТАНОЛАМИНАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

О. А. ЧАЛТЫКЯН, О. А. ВАРТАПЕТЯН и А. К. АРАКЕЛЯН

Спектрофотометрически изучены водные растворы соединений ацетата Cu(II) со следующими аминспиртами: моноэтаноламином, диэтаноламином и триэтаноламином. По методу Жоба обнаружено образование поглощающего комплекса одинакового состава (аминспирт: Cu(II)) = 1:1, независимо от употребляемого аминспирта, при pH 7 и 9.

Известно, что добавление некоторых металлических ионов (Cu^{++} , Ag^{++} и др.) к таким инициирующим полимеризацию системам, как перекись—амины и перекись—аминспирты, часто меняет скорость инициирования и кинетику протекающих процессов. Тогда как полимеризация винилацетата системой триэтаноламин—персульфат калия ускоряется в присутствии ионов Cu^{++} или Ag^{++} , ионы Cd^{++} и Co^{++} , по-видимому, не влияют [1]. Вероятно, наблюдаемый каталитический эффект является следствием образования хелатных комплексов аминспирт—металл.

Изучение таких комплексов стало предметом многих исследований с целью определения ролей аминной и алкогольной групп в связи металл—лиганд.

Согласно Фланри и сотр. [2], Cu(II) связан только с азотом аминной группы, тогда как алкогольные группы не участвуют в образовании комплекса. Действительно, изменяя число алкогольных групп лиганда, они не наблюдали никакого изменения координационного числа меди, равною четырем в комплексах с этаноламином, диэтаноламином и этилэтаноламином.

Использованный Коршуновым и Малюгиной [3] полярографический метод давал другие результаты. Согласно этим авторам, координационное число меди в комплексах с моноэтаноламином и триэтаноламином равно 4, тогда как в комплексе с диэтаноламином это число равняется 6.

Задача представляет определенный интерес для химии полимеров. Для ее решения нам казалось интересным применить спектрофотометрический метод Жоба [4], который позволяет определить формулу

комплекса и функциональной группы, связанной с металлом. Так как электролитическая диссоциация аминных и алкогольных групп зависит от pH, эксперименты проводились при постоянном pH.

Экспериментальная часть

Моноэтаноламин был перегнан при 70°C под 15 мм рт. ст. Показатель преломления полученного продукта n_D^{20} 1,4538 (по справочным данным n_D^{20} 1,4539). Диэтаноламин был перегнан при 160°C под 23 мм рт. ст. Измеренный n_D^{20} 1,4774 (по справочным данным n_D^{20} 1,4776). Располагаемый нами триэтаноламин, будучи совершенно бесцветным, не был очищен. Измеренное значение n_D^{20} 1,4882 полностью соответствует приведенному в справочнике. Был использован химически чистый моногидрат уксуснокислой меди.

Водные растворы смесей аминспирты—соли Cu(II) имеют значения pH от 5 до 12. Значение pH были скорректированы до определенного точного значения с помощью растворов NaOH или CH₃COOH. Для измерений pH был использован электронный pH-метр со стеклянным электродом. Оптическое изучение растворов производилось на спектрофотометре СФ-4, снабженном водородной лампой ДВС-25 для области длин волн $220 \text{ мкм} \leq \lambda \leq 320 \text{ мкм}$. Для $\lambda > 320 \text{ мкм}$ была использована вольфрамовая лампа накаливания. Кварцевые кюветы имели толщину 1 см. В смесях, богатых солью Cu(II), обладающих кислым pH, добавление едкого натра вызвало осаждение гидроокиси Cu(II). Во избежание этого было необходимо работать при больших разбавлениях (10^{-3} М).

Для определения состава комплексов были использованы эквимолекулярные серии, согласно методике Жоба [4].

X мл раствора ацетата Cu(II) молярной концентраций C, было смешано с (1-X) мл раствора аминспирта той же концентрации C. pH был доведен до желаемого значения, а оптическая плотность D измерена при разных длинах волн для каждого раствора.

Обсуждение результатов

Независимо от природы аминспирта и длины волны, для двух значений pH (7 и 9) наблюдается один единственный максимум поглощения, соответствующий составу смеси аминспирт: ацетат Cu(II) 1:1.

Исследованная область концентраций ($1 \cdot 10^{-3}$ М до $2 \cdot 10^{-3}$ М) довольно узкая вследствие осаждения гидроокиси меди при больших концентрациях.

Тем не менее, можно предположить, что в рабочих условиях, использованных в настоящей работе, все комплексы Cu(II) со следующими аминспиртами: моноэтаноламин, диэтаноламин и триэтаноламин, при pH=7 и 9, имеют одинаковое строение $(1 \text{ Cu}: 1 \text{ A})^{++}$. Это.

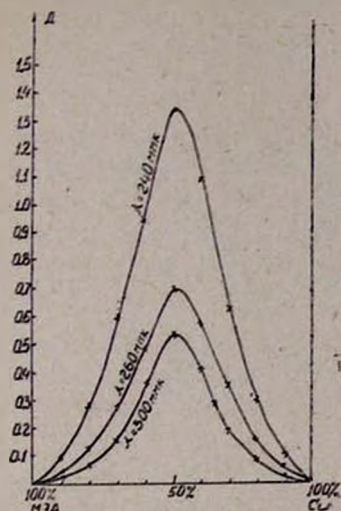


Рис. 1. Система моноэтанол-амин—ацетат Cu(II) . Эквимолекулярные серии концентрации $C = 2 \cdot 10^{-3}$ М, при $\text{pH} = 7$. Кривые, изображающие зависимости оптической плотности смесей от соотношения составляющих их веществ при разных длинах волн.

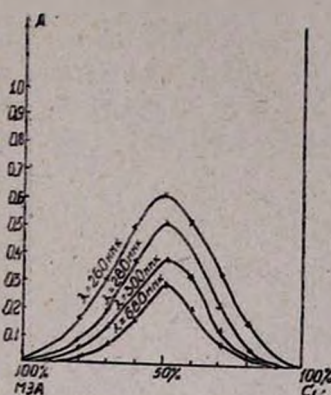


Рис. 2. Система моноэтанол-амин—ацетат Cu(II) . Эквимолекулярные серии концентрации $C = 10^{-3}$ М при $\text{pH} = 9$.

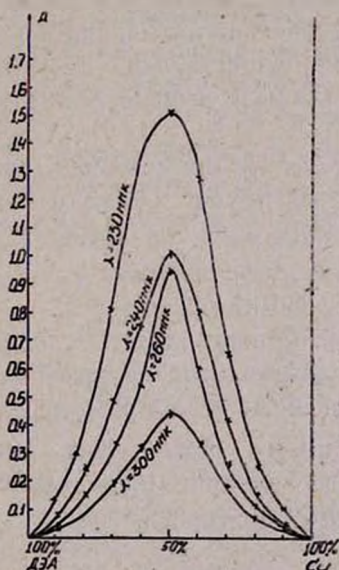


Рис. 3. Система диэтаноламин—ацетат Cu(II) . Эквимолекулярные серии концентрации $C = 2 \cdot 10^{-3}$ М при $\text{pH} = 7$.

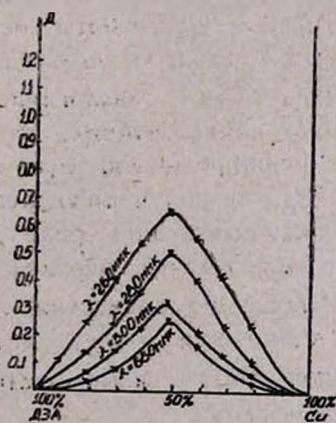


Рис. 4. Система диэтаноламин—ацетат Cu(II) . Эквимолекулярные серии концентрации $C = 10^{-3}$ М при $\text{pH} = 9$.

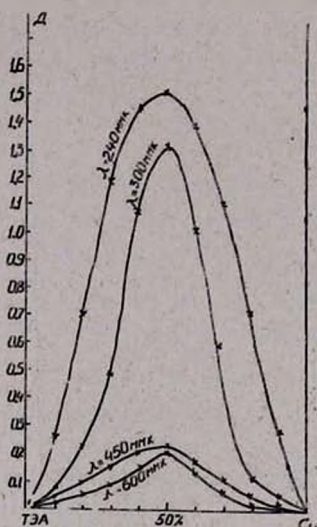


Рис. 5. Система триэтанол-амин—ацетат Cu(II) . Эквимольные серии концентрации $C = 2 \cdot 10^{-3}$ М при $\text{pH} = 7$.

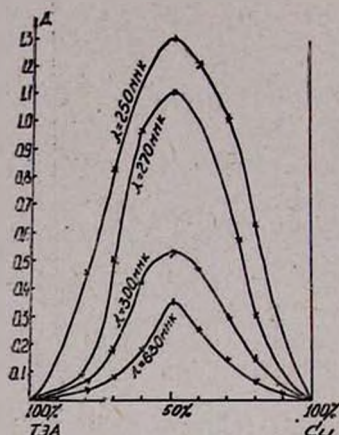


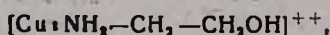
Рис. 6. Система триэтанол-амин—ацетат Cu(II) . Эквимольные серии концентрации $C = 10^{-3}$ М при $\text{pH} = 9$.

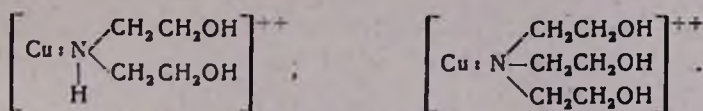
находится в согласии с работой Боллинга и Холла [5], которые при $\text{pH} = 7$ и 8 нашли комплекс 1:1 между перхлоратом Cu(II) и триэтаноломином (спектрофотометрический метод). Жибо [6] также, используя дифференциальный потенциометрический метод, при основных pH нашел комплекс 1 Cu :1 триэтаноламин, существующий в конденсированной форме (Cu_2 : T_2) и (Cu_4 : T_4), что было выявлено спектральным и криоскопическим методами [7].

Новизна нашей работы состоит в том, что мы показали, что при основных pH , моно- и диэтанол амины реагируют и образуют комплекс с ионом Cu^{++} аналогично триэтаноламину, по крайней мере, при слабых концентрациях. Это позволяет предположить, что алкогольная функция не участвует в связи с Cu(II) при $\text{pH} > 7$.

Исходя из полученных результатов, можно сделать следующее заключение: в основной среде водород алкогольной группы обладает кислыми свойствами, и, вероятно, образованные алкоголяты натрия не связываются с металлическим ионом (Cu^{++}), тогда как аминная группа становится более реакционноспособной: пара свободных электронов азота связывает атом азота с ионом Cu^{++} .

Получаем:





Координационное число меди, по меньшей мере, равно четырем в большинстве стабильных комплексов этого элемента. Вероятно, в данном случае металлический ион способен к связи с другими лигандами. Это позволяет предвидеть большую каталитическую активность этих комплексов, особенно для инициирования полимеризации [8].

Ереванский государственный университет

Проблемная лаборатория кинетики
полимеризационных процессов

Поступило 31 I 1966

Cu(II)-ի ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԵՏ

1. ԶՐԱՅՆԻ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ՄՈՆՈ-, ԴԻ- եՎ ՏՐԻԲԱՆՈՒԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ Cu(II)-ի ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՍՊԵԿՏՐԱՆՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

2. 2. ԶԱԼԹԻՎՅԱՆ, Օ. 2. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ և Ա. Գ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Cu(II)-ի տրիէթանոլամինային կոմպլեքսները բավականին լավ են ուսումնասիրված:

Այդ ուսումնասիրությունը մենք տարածել ենք առաջնային (մոնոէթանոլամին) և երկրորդային (դիէթանոլամին) ամինասպիրտների վրա:

Սպեկտրաֆոտոմետրիկ եղանակով ցույց ենք տվել, որ համապատասխանաբար pH = 7 և 9 հաստատուն արժեքներով ջրային լուծույթներում Cu(II)-ի քաղախաթթվական աղի և դիտված ամինասպիրտի միջև գոյանում է միայն մեկ կլանող կոմպլեքս: Բոլոր դեպքերում վերջինիս բաղադրությունը համապատասխանում է ամինասպիրտ : Cu(II) = 1 : 1 հարաբերությանը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН АрмССР, ХИ, 14, 209 (1961).
2. R. J. Flannery, B. Ke, Merland W. Grlab, D. Trivich, J. Am. Chem. Soc., 77, 2996 (1955).
3. Коршунов, Малюгина, Ученые зап. Горьк. гос. ун-та, серия Химия, № 32, 21 (1958).
4. P. Job, Ann. Chim., 9, 113 (1928).
5. J. M. Bolling, J. L. Hall, J. Am. Chem. Soc., 75, 3953 (1953).
6. M. Gibaud, C. R. Acad. Sci., 238, 1127 (1954).
7. M. Gibaud, C. R. Acad. Sci., 244, 1930 (1957).
8. Л. А. Николаев, ЖФХ, 25, 1927 (1951).

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ХЛОРОПРЕНА

М. Е. МОВСЕСЯН и А. А. СААКЯН

Изучено изменение интенсивности линии сопряженной $C=C$ связи в спектре комбинационного рассеяния хлоропрена при полимеризации. Появление новой линии в спектре подтверждает предположение, что при полимеризации хлоропрена в блоке (без инициатора) в основном образуются молекулы полимера с конфигурацией 1,4-*транс*. Сравнение эксперимента и теории показывает, что процесс полимеризации ближе к мономолекулярной реакции.

Исследованию спектров комбинационного рассеяния хлоропрена посвящены две работы [1,2]. В этих работах определены частоты линий комбинационного рассеяния хлоропрена и полихлоропрена. В работе [2] наблюдаются смещения частоты колебания сопряженной двойной связи по мере полимеризации мономера и появление других новых частот, отсутствующих в спектре хлоропрена. В указанных работах качественно оценено и изменение интенсивности линий в спектре комбинационного рассеяния по мере полимеризации. Например, в работе [2] отмечается уменьшение интенсивности линии сопряженной двойной связи в процессе полимеризации.

Целью настоящей работы было количественное изучение изменения интенсивности спектральной линии, относящейся к сопряженной двойной связи хлоропрена, при полимеризации.

Экспериментальная часть

Работа проведена на спектрографе ИСП-51. Для измерения интенсивности спектральных линий применялся метод фотографической фотометрии [3]. В качестве стандартного источника сплошного спектра использовался спектр люминесценции раствора сернокислого хинина.

Напряжение на лампу стабилизировалось, и режим горения контролировался амперметром класса 0,5. Спектральная линия бензола 992 см^{-1} служила линией сравнения интенсивности линий хлоропрена на разных пластинках и на разных стадиях процесса полимеризации. Для регистрации спектров использовались пластинки Инфра 720 и панхроматические „Raman Platten“ фирмы „Agfa“. Для определения частот в спектрах комбинационного рассеяния использовался спектр железа. Измерения проводились на компараторе ИЗА-2.

Полимеризация хлоропрена проводилась в самой кювете для получения спектров комбинационного рассеяния как с инициатором (перекись бензоила), так и без инициатора, при комнатной температуре и при температуре 45°C. Обычно, при полимеризации и, особенно при 45° или при наличии инициатора, когда вязкость становилась большой, появлялось один или несколько пузырей, которые делали невозможным дальнейшее измерение интенсивности линий для данного образца. Это отмечено и в работе [2]. Для одного случая полимеризации при комнатной температуре нам удалось провести процесс полимеризации достаточно глубоко, без образования пузырей.

Полученные результаты и их обсуждение

Для удобства сравнения в таблице приведены спектры комбинационного рассеяния хлоропрена, полученные другими авторами, и наши результаты. Как видно из таблицы, определенные нами частоты колебаний молекулы хлоропрена в основном совпадают с приведенными в работе [2] (см. табл.).

Таблица

Частоты линий спектра комбинационного рассеяния
хлоропрена (см^{-1})

Перумова [1]	Кубота [4]	Гантмахер, и Медведев [2]	Н а ш и
3104	3113 (5в)	3109 (2)	3118 (2)
3070	3015 (6)	3018 (4)	3025 (4)
3006	—	—	—
2967	—	—	—
1620	1628 (15)	1628 (10)	1633 (10)
1574	1581 (4)	1583 (2)	—
—	1526 (1)	—	—
1468	—	—	—
1411	1417 (6)	1418 (5)	1420 (3)
—	1382 (1)	1383 (1)	1386 (0)
1334	1359 (0)	1359 (1)	1360 (0)
1279	1287 (7)	1286 (5)	1290 (3)
1206	1214 (3)	1215 (2)	1221 (1)
—	—	—	—
1006	—	—	—
—	1020 (2)	1018 (1)	1024 (0)
—	923 (2в)	921 (1)	927 (0)
—	882 (2в)	880 (1)	890 (0)
722	735 (0)	735 (0)	—
620	629 (6)	630 (6)	634 (2)
514	518 (4)	520 (3)	523 (1)
—	—	—	504 (1)
435	—	—	—
—	387 (3)	388 (2)	391 (1)
242	249 (4в)	250 (1,5)	255 (0)
—	158 (1в)	—	164 (1)

В наших спектрах тоже наблюдались линии с частотами 1582 см^{-1} и 1534 см^{-1} , но эти линии мы не внесли в таблицу, так как полагаем, что они являются повторениями сильной комбинацион-

ной линии 1633 см^{-1} от других линий синего возбуждающего триплета.

Линия 1117 см^{-1} , очень слабая в начале полимеризации; постепенно усиливается. Эту частоту можно отнести к валентным колебаниям С—С связи в полимерной молекуле [2]; эта линия в полимере широкая и диффузная.

При полимеризации спектр хлоропрена сильно меняется. Особенно сильно ослабляется линия 1633 см^{-1} . По мере увеличения

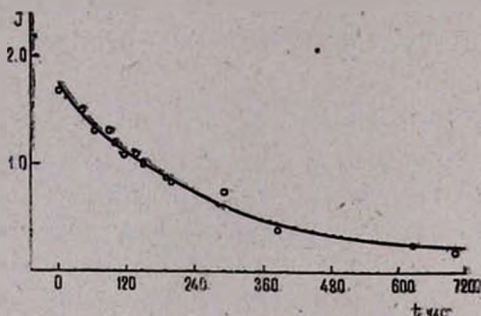


Рис. 1. Зависимость интенсивности линии 1633 см^{-1} от времени. По оси абсцисс — время в часах, а по оси ординат — относительная интенсивность линии 1633 см^{-1} .

глубины полимеризации ее ослабление продолжается и вместе с этим появляется новая линия с частотой 1660 см^{-1} , с большой вероятностью относящаяся к молекуле полимера в 1,4-*транс* конфигурации. В пользу такой интерпретации говорят следующие факты. Из литературы известно [5], что полимеризация хлоропрена в блоке без инициатора идет в основном по схеме 1,4-*транс*. Частота валентных колебаний связи С=С для *транс*-конфи-

гурации ниже, чем для *цис*-конфигурации. Например, *транс*-дихлорэтилен имеет частоту С=С 1577 см^{-1} , а *цис*-дихлорэтилен — 1590 см^{-1} , [6]. Изучение хлоропреновых каучуков по инфракрасным спектрам поглощения показывает, что 1,4-*цис*-конфигурации соответствует частота 1653 см^{-1} , а *транс*-конфигурации — 1662 см^{-1} [7].

Образование *цис*-конфигурации в некотором количестве возможно, но соответствующая линия нами не наблюдается, по-видимому, из-за малой интенсивности.

Ход полимеризации по ослаблению интенсивности линии хлоропрена 1633 см^{-1} дает кривая, приведенная на рисунке 1. По оси абсцисс отложено время, а по оси ординат — интенсивность линии 1633 см^{-1} в относительных единицах.

Для количественного описания кинетики процесса полимеризации можно предположить два типа этого процесса.

Один тип, это когда скорость полимеризации пропорциональна квадрату числа молекул мономера

$$\frac{dn}{dt} = -an^2 \quad (\text{бимолекулярная реакция}),$$

и второй тип, когда скорость полимеризации пропорциональна числу молекул мономера

$$\frac{dn}{dt} = -an \quad (\text{мономолекулярная реакция}).$$

n — число молекул мономера в момент времени t ,
 z — коэффициент ослабления, независимый от времени.
 Для первого случая интегрирование дает

$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 z t},$$

а для второго случая

$$n = n_0 e^{-z t}$$

n_0 — количество молекул мономера в момент $t = 0$.

Сравнение экспериментальных точек с этими теоретическими кривыми показывает, что они лучше согласуются с функцией типа $n = n_0 e^{-z t}$. Таким образом, процесс полимеризации ближе к мономолекулярной реакции.

Ослабление интенсивности линии 1633 см^{-1} , появление и усиление линии 1660 см^{-1} наблюдается и авторами работы [2]. Нами наблюдается еще и следующее явление. Дальнейшая полимеризация приводит к тому, что линия 1660 см^{-1} тоже постепенно исчезает, что, по-видимому, связано с сшиванием полимерных молекул, т. е. разрушением вновь образовавшихся двойных связей.

Полимеризация при высокой температуре (45°C) и при наличии инициатора протекает быстрее, но характер изменения интенсивности линии 1633 см^{-1} такой же, как на рисунке 1.

ЦНИ физико-техническая лаборатория
 АН АрмССР

Поступило 18 III 1966

ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԿՈՄԲԻՆԱՑԻՈՆ ՑՐՄԱՆ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. Ե. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ Ե Ա. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հուլիսի կոմբինացիոն ցրման եղանակով ուսումնասիրված է քլորապրենի $\text{C}=\text{C}$ զուգակցված կրկնակի կապին համապատասխանող սպեկտրալ գծի ինտենսիվության քանակական փոփոխությունը պոլիմերացման ժամանակ:

Ենթադրվում է, որ սովորական պայմաններում (առանց ինիցիատորի) պոլիմերացումն ընթանում է հիմնականում 1,4-տրանս ձևով: Տեսական և փորձնական կորերի համեմատումից երևում է, որ պոլիմերացման ժամանակ տեղի է ունեցել մոնոմոլիկուլային ռեակցիա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Д. Перумова, ЖФХ, 14, 346 (1940).
2. А. Р. Гактмахер, С. С. Медведев, ЖФХ, 17, 12 (1943).
3. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, АН СССР, Москва, 1956.
4. Т. Kubota, Bull. Chem. Soc. Japan, 13, 678 (1938).
5. Г. С. Уитби, Синтетический каучук. ИЛ, Ленинград, 1957.
6. В. М. Чулановский, Введение в молекулярный спектральный анализ, Гос. изд. Тех. теор. лит., Москва, Ленинград, 1951.
7. Т. Mayward, W. E. Mochel, J. Pol. Sci., 13, 251 (1954).

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

II. ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Э. О. АЖАНДЖЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

На основе низкомолекулярных соединений (*цис*-4-хлороктен-4, *цис*-5-хлортецен-5, *транс*-4-хлороктен-4 и 2-хлоргексен-1), моделирующих разные порядки присоединения мономерных звеньев в полихлоропрене, разработана методика ИК-спектрального количественного микроструктурного анализа полихлоропрена на содержание звеньев 1,4-*цис*, 1,4-*транс* и 3,4-присоединений, соответственно при выбранных аналитических волновых числах: 1653 см^{-1} , 1662 см^{-1} , 1636 см^{-1} . Количество 1,2-звеньев рассчитывается по разности. Определены микроструктуры некоторых полихлоропреновых каучуков, синтезированных в одинаковых условиях и отличающихся только природой применяемого регулятора. Установлена независимость микроструктуры полимера от химической природы регулятора.

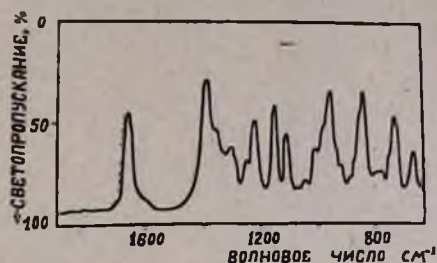
В литературе имеются многочисленные работы, относящиеся к спектральному определению микроструктур полидиеновых макромолекул. Однако, они в основном относятся к полибутадиену [1] и полиизопрену [2]. Такой распространенный эластомер, как полихлоропрен, мало изучен [3, 4]. Это объясняется трудностью получения соответствующих модельных соединений. Попытки синтезировать стереоспецифический полихлоропрен по ионному механизму привели к некаучукоподобным, нерастворимым порошкам, в которых мономерные звенья присоединены преимущественно в положении 1,2 с последующим выделением HCl и циклизацией [3, 5].

Все полихлоропрены, полученные до сих пор, особенно при низких температурах полимеризации, имеют в основном 1,4-*транс* строение. Единственной возможностью увеличения количества *цис*-строения при радикальном механизме, видимо, является повышение температуры полимеризации. Имеющиеся в распоряжении химиков образцы полихлоропрена, фактически, содержали максимально до 16% 1,4-*цис* звеньев от общего количества 1,4 присоединения, и общее содержание последних составляло около 97%. Остальная доля мономерных звеньев распределяется между присоединениями 1,2 и 3,4 [3]. В последнее время появились сообщения [6] о косвенном синтезе *цис*-полихлоропрена, содержащего до 99% 1,4-*цис* звеньев.

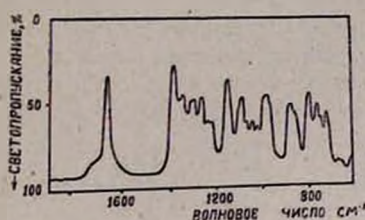
Целью настоящей работы является разработка ИК-спектрального количественного метода анализа микроструктуры полихлоропрена, а также изучение структуры некоторых образцов наирита.

Результаты и их обсуждение

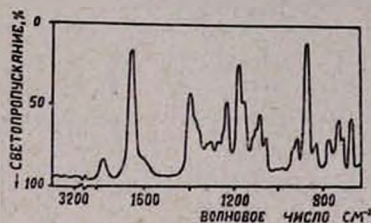
Из-за отсутствия высокомолекулярных модельных соединений полихлоропрена разного присоединения мономерных звеньев, в качестве таковых использовались низкомолекулярные синтезированные авторами [7]: *цис*-4-хлороктен-4, *цис*-5-хлордецен-5, *транс*-4-хлороктен-4 и 2-хлоргексен-1, для моделирования соответственно *цис*, *транс* и 3,4-присоединения. Количество 1,2 звеньев определялось по разности.



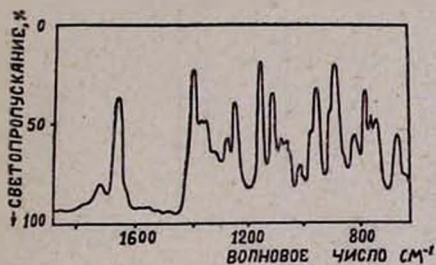
а



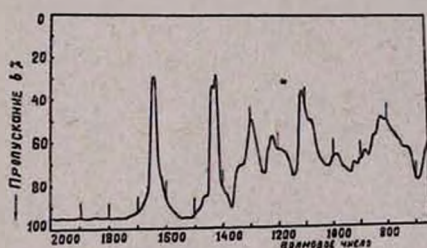
б



в



г



д

Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения: а) *цис*-5-хлордецен-5 б) *транс*-4-хлороктен-4, в) 2-хлоргексен-1, г) *цис*-4-хлороктен-4, д) полихлоропрен марки нан-рит П.

Из приведенных на рисунке 1 спектров поглощения в области 2000—650 см^{-1} видно, что наиболее характерными и удобными для использования в качестве аналитических являются полосы поглощения: 1662 см^{-1} для 1,4-*транс*, 1653 см^{-1} для 1,4-*цис* и 1636 см^{-1} для 3,4 присоединений, соответствующих валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ связи с одним замещенным хлором в *транс* и *цис* положении и волновое число $\text{C}=\text{C}$ связи в хлорзамещенной винильной группе.

Для снятия спектров упомянутых модельных соединений и полимера использовался спектрофотометр Н-800 фирмы „Hilger и Watts“ с призмой из CaF_2 , которая дает намного более высокую степень дисперсии в исследуемой области ($1700-1600 \text{ см}^{-1}$), чем призма NaCl .

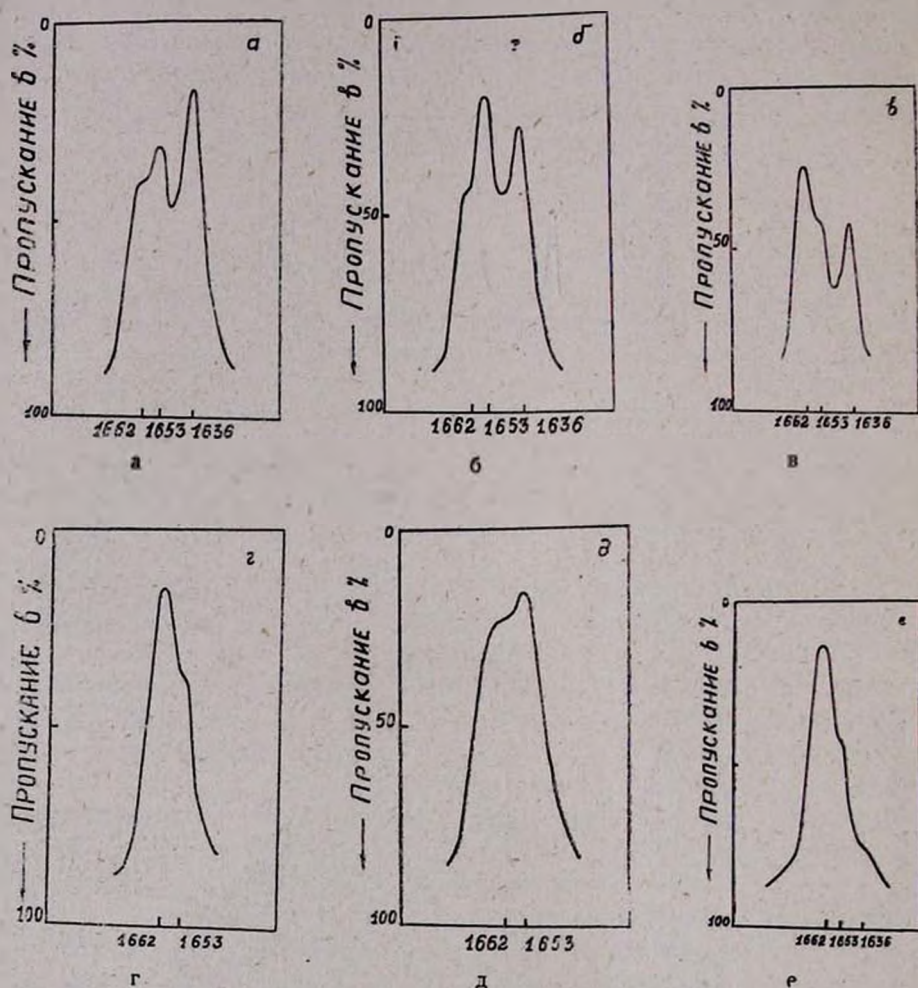


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения смесей модельных соединений. а) *цис:транс*:3,4 — 37,9:36,5:25,6; б) *цис:транс*:3,4 — 54,8:26,6:19,6; в) *цис:транс*:3,4 — 18:69,8:12,2; г) *цис:транс* — 17,2:82,8; д) *цис:транс* — 50,8:49,2; е) наирит П.

Рассмотрение спектров модельных соединений, их смесей и полихлоропрена (рис. 2) показывает, что максимум полосы *транс*-модельного соединения совпадает с максимумом полосы полихлоропрена при 1662 см^{-1} ; явно очерченный выступ при 1653 см^{-1} в спектре полихлоропрена соответствует максимуму полосы *цис*-модели. Для измерения 3,4 присоединения мы пользовались максимумом полосы 2-хлоргексена-1 при 1636 см^{-1} , где полихлоропрен также имеет выступ.

Из сказанного следует, что для количественных измерений *цис*, *транс*-1,4 и 3,4 звеньев в полихлоропрене можно пользоваться коэффициентами поглощения соответствующих модельных соединений при волновых числах 1662, 1653 и 1636 см^{-1} .

Зависимости оптических плотностей растворов *цис*-4-хлороктена-4, *цис*-5-хлордецена-5, *транс*-4-хлороктена-4 и 2-хлоргексена-1 в четыреххлористом углероде от концентрации последних приведены на рисунках 3–6 для волновых чисел 1662, 1653 и 1636 см^{-1} .

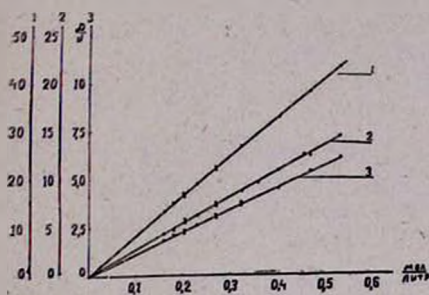


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора *цис*-4-хлороктена-4 от концентрации при соответствующих аналитических волновых числах: 1 — при 1653 см^{-1} , 2 — при 1662 см^{-1} , 3 — при 1636 см^{-1} .

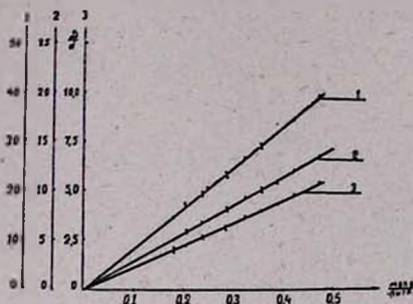


Рис. 4. Зависимость оптической плотности раствора *цис*-5-хлордецена-5 от концентрации при соответствующих аналитических волновых числах: 1 — при 1653 см^{-1} , 2 — при 1662 см^{-1} и 3 — при 1636 см^{-1} .

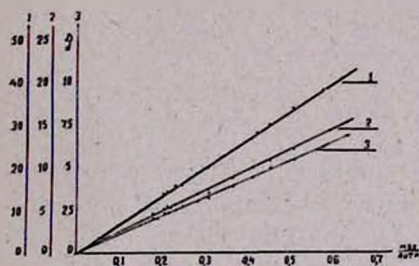


Рис. 5. Зависимость оптической плотности раствора *транс*-4-хлороктена-4 от концентрации при соответствующих аналитических волновых числах: 1 — 1662, 2 — 1653, 3 — 1636 см^{-1} .

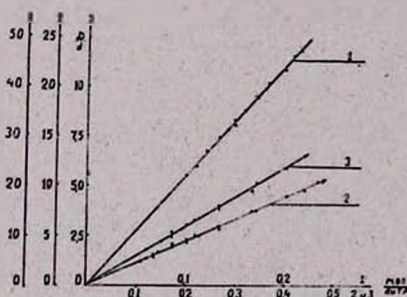


Рис. 6. Зависимость оптической плотности раствора 2-хлоргексена-1 от концентрации при соответствующих аналитических волновых числах: 1 — 1636, 2 — 1653, 3 — 1662 см^{-1} .

Как видно из кривых рисунков (3–6), отклонения от прямолинейности нет; следовательно, закон Бугера—Ламберта—Беера ($D = \epsilon Cd$) вполне применим.

Молярные коэффициенты поглощения, вычисленные по кривым зависимостей оптических плотностей от концентрации звеньев, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Молярные коэффициенты поглощения модельных соединений при аналитических волновых числах

№/№	Модельные соединения	Коэффициенты поглощения в литр/моль·см при волновых числах см ⁻¹		
		1662	1653	1636
1	<i>цис</i> -4-хлороктен-4	27,0	82,5	11,3
2	<i>цис</i> -5-хлордецен-5	28,6	81,7	11,3
3	<i>транс</i> -4-хлороктен-4	63,5	23,7	10,5
4	2-хлоргексен-1	14,9	22,2	218,0

Для коэффициентов поглощения *цис*-строения для каждого волнового числа нами приняты средние значения коэффициентов двух модельных соединений. Они равны 27,8, 82,1 и 11,3 соответственно при 1662, 1653 и 1636 см⁻¹.

Имея измеренные значения оптических плотностей D и коэффициентов поглощения, можно вычислить молярные концентрации звеньев *цис*-1,4, *транс*-1,4 и 3,4 численным решением системы уравнения (1), исходя из аддитивности поглощения системы при каждом волновом числе.

$$\begin{aligned}\frac{D^{1653}}{d} &= \varepsilon_{1653}^{\text{цис}} \cdot C_{\text{цис}} + \varepsilon_{1653}^{\text{транс}} \cdot C_{\text{транс}} = \varepsilon_{1653}^{3,4} \cdot C_{3,4}, \\ \frac{D^{1662}}{d} &= \varepsilon_{1662}^{\text{цис}} \cdot C_{\text{цис}} + \varepsilon_{1662}^{\text{транс}} \cdot C_{\text{транс}} + \varepsilon_{1662}^{3,4} \cdot C_{3,4}, \\ \frac{D^{1636}}{d} &= \varepsilon_{1636}^{\text{цис}} \cdot C_{\text{цис}} + \varepsilon_{1636}^{\text{транс}} \cdot C_{\text{транс}} + \varepsilon_{1636}^{3,4} \cdot C_{3,4}.\end{aligned}\quad (1)$$

Решение системы уравнений (1) с помощью определителей третьего порядка после постановки значений коэффициентов поглощения (ε) приводит к следующим выражениям для *цис*, *транс* и 3,4 при соединений полихлоропрена:

$$\begin{aligned}C'_{\text{цис}} &= \frac{13694 \cdot D^{1653} - 4937 \cdot D^{1662} - 1057 \cdot D^{1636}}{974530 \cdot d} \frac{\text{моль}}{\text{л}}, \\ C'_{\text{транс}} &= \frac{17450 \cdot D^{1662} - 5892 \cdot D^{1653} - 593 \cdot D^{1636}}{974530 \cdot d} \frac{\text{моль}}{\text{л}}, \\ C'_{3,4} &= \frac{4497 \cdot D^{1636} - 584,6 \cdot D^{1662} - 425,6 \cdot D^{1653}}{974530 \cdot d} \frac{\text{моль}}{\text{л}}.\end{aligned}$$

Зная концентрацию полимера в растворе n моль/л ($n = \frac{m}{88 \cdot v}$, где m — вес полимера в г, v — объем раствора), можно определить

концентрацию соответствующего присоединения в полимере $C_{\text{прис}}$ (в %) по формуле: $C_{\text{прис}} = \frac{C'_{\text{прис}}}{n} \cdot 100$. Подставляя значения $C'_{\text{прис}}$, получим:

$$C_{\text{цис}} = \frac{1,41 \cdot D^{1653} - 0,51 \cdot D^{1662} - 0,11 \cdot D^{1636}}{n \cdot d} \% ,$$

$$C_{\text{транс}} = \frac{1,79 \cdot D^{1662} - 0,61 \cdot D^{1653} - 0,061 \cdot D^{1636}}{n \cdot d} \% ,$$

$$C_{3,4} = \frac{0,462 \cdot D^{1636} - 0,060 \cdot D^{1662} - 0,044 \cdot D^{1653}}{n \cdot d} \% ,$$

где D — оптическая плотность раствора полимера при соответствующем волновом числе, d — толщина слоя (в см).

Для определения величины погрешности измерения были приготовлены искусственные смеси модельных соединений, измерены D их растворов и рассчитаны концентрации звеньев присоединений *цис*, *транс* и 3,4 по формулам (2). Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты ИК-спектрального анализа искусственных смесей модельных соединений хлоропрена

№ №	З а д а н о				Получено по формулам (2)				Относительная ошибка в %		
	<i>цис</i> -4-хлор-октен-4 в %	<i>транс</i> -4-хлор-октен-4 в %	2-хлоргексен-1 в %	Сумма	<i>цис</i> -4-хлор-октен-4 в %	<i>транс</i> -4-хлор-октен-4 в %	2-хлоргексен-1 в %	Сумма	<i>цис</i>	<i>транс</i>	3,4
1	37,9	36,5	25,6	100	38,8	35,5	25,1	99,4	+2,4	-2,8	-2,0
2	27,6	53,7	18,7	100	28,4	53,3	18,8	100,5	+2,9	-0,7	+0,5
3	24,0	59,8	16,2	100	24,8	59,0	15,8	99,6	+3,3	-1,4	-2,5
4	54,8	26,6	18,6	100	54,5	25,9	18,6	99,0	-0,5	-2,6	0,0
5	18,0	69,8	12,2	100	18,9	69,5	11,9	100,3	+5,0	-0,4	-2,5
6	50,8	49,2	—	100	51,3	49,5	—	100,8	+1,0	+0,6	—
7	18,0	69,8	12,2	100	18,2	70,4	11,8	100,4	+1,1	+0,9	-3,5
8	15,3	74,3	10,4	100	16,0	73,8	9,9	99,7	+4,6	-0,7	-5,0
9	75,3	14,5	10,2	100	74,8	13,7	10,7	99,2	-0,7	-5,5	+5,0
10	10,6	82,2	7,2	100	11,3	83,0	7,4	101,7	+6,5	+1,0	+3,0
11	29,3	70,7	—	100	30,0	71,5	0,3	101,8	+2,4	+1,1	—
12	17,2	82,8	—	100	17,8	82,0	0,6	100,4	+3,5	-1,0	—

Максимальная погрешность не превышает 6,5% относительных. С применением разработанной методики были подвергнуты анализу некоторые производственные образцы наирита (серийный, КР, П) и неопрена W на содержание *цис*-, *транс*-3,4 и 1,2 звеньев. Результаты ИК-спектрального анализа этих полихлоропренов в CCl_4 приведены в таблице 3.

Таблица 3

№	Марки каучука	Конц. р-ров каучука моль/л	Толщина слоя d (см)	Оптическая плот- ность при V см ⁻¹			Процентное содержание звеньев			
				1662	1653	1636	1,4 цис	1,4 транс	3,4	1,2
1	Наирит серийн.	0,470	0,05	1,400	0,710	0,275	11,8	87,0	0,5	0,7
2	Наирит КР	0,520	0,05	1,550	0,810	0,350	11,9	86,8	1,2	0,1
3	Наирит П	0,455	0,05	1,350	0,700	0,275	11,7	87,2	0,6	0,5
4	Неопрен W	0,480	0,05	1,420	0,755	0,274	12,8	86,0	0,5	0,7

Указанные марки полихлоропреновых каучуков синтезируются методом эмульсионной полимеризации в основном при $\approx 40^\circ\text{C}$ с применением различных регуляторов.

Следует отметить, что третичный хлористый аллил 1,2-единицы подвергается гидролизу и аллильной перегруппировке, поэтому измеренные (по разности) значения концентраций 1,2 присоединения относятся только к первоначальному образованию 1,2-единиц [13].

Как видно из данных таблицы 3, среднее содержание звеньев разного присоединения для изученных каучуков следующее: 1,4 *цис* = 12,0%, 1,4 *транс* = 87,0%, 3,4 = 0,5%, 1,2 = 0,5%. Следовательно, в первом приближении можно считать, что химическая природа употребляемого регулятора практически не влияет на микроструктуру полихлоропреновой цепи, синтезированной радикальной полимеризацией, инициированной персульфатом калия.

Экспериментальная часть

Все приведенные ИК-спектры растворов модельных соединений, их смесей и полихлоропрена в четыреххлористом углероде сняты на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре марки Н-800 с употреблением призм NaCl и CaF₂. На этом же приборе измерены оптические плотности растворов модельных соединений и полихлоропренов.

Во избежание изменений концентрации растворов, особенно при количественных измерениях, кюветы были наполнены охлажденными растворами с помощью предварительно охлажденного шприца.

Исследованные полимеры перед измерениями были очищены от ингредиентов и примесей растворением в бензоле и осаждением метанолом, с последующей сушкой осадка полимера в вакуум-сушильном шкафу, при давлении 20 мм рт. ст. и температуре, не выше 30°C (во избежание структурирования).

ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

II. ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԻ ԽՆՋՐԱԿԱՐՄԻՐ ՍՊԵԿՏՐԱԼ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ՄԵԹՈԴ

Հ. Հ. ԱԺԱՆՋՅԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Ա մ փ օ փ ու մ

Ցածրամոլեկուլային մոդելային միացութունների հիման վրա մշակված է քլորապրենի պոլիմերացման ժամանակ դոլացող 1,4-ցիս, 1,4-տրանս, 3,4 և 1,2 միացումների քանակները որոշելու ինֆրակարմիր սպեկտրալ մեթոդ:

Որոշված է նաև միևնույն պայմաններում, բալց տարբեր տեսակի կարգավորիչների օգտագործումով սինթեզված մի քանի պոլիքլորապրենային կաուչուկների միկրոկառուցվածքը:

Ցույց է տրված, որ պոլիքլորապրենի միկրոկառուցվածքը կախված չէ կարգավորիչի քիմիական բնույթից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. Moreo, A. Santambrogio, L. Porri, F. Ciampelli, Chim. e ind. (Milan), 41, 768 (1959); D. Bulgin, M. Madden, Rubber Abs. 41, № 12, 6856 (1963); Г. И. Залкинз, А. И. Шабаташ, В. И. Горбунов, А. Г. Нагибина, Пластические массы № 4, 61 (1965); Н. В. Козлова, Ф. Ф. Сухова, П. В. Базов, Зав. лаб., 968 (1965); R. Silas, J. Jates, V. Thronton, Analytical Chem., 31, 529 (1959); W. Kimmmer, E. O. Schmalz, Z. analyt. Chem., 170, 132 (1959).
2. К. В. Нельсон, Зав. лаб., 704 (1963); J. L. Binder, J. Pol. Sci., A1, № 37 (1963); L. Kossler, J. Vodehnal, J. Pol. Sci., B1, 415 (1963); J. L. Binder, H. C. Ronsan, Analytical Chem. 29, 503 (1957).
3. J. T. Maynard, W. E. Mochel, J. Pol. Sci., vol. XIII, 251 (1954).
4. Ferguson Raymond C., J. Pol. Sci., A2, 4735 (1964).
5. N. Caylord, Kossler, M. Stolka and Cs. Vodehnal, J. Am. Chem. Soc., 5, 85, (1963).
6. C. A. Aufdermarsh, Chem. Engeer: News 16, № 50, (1963); C. A. Aufdermarsh, R. Paciser, J. Pol. Sci., A2, 4727 (1964).
7. Г. А. Чухаджян, Э. О. Ажанджян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 597 (1966).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.37+547.424.23

СИНТЕЗ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЦЕТИЛЕНОВЫХ
 ГЛИКОЛЕЙ

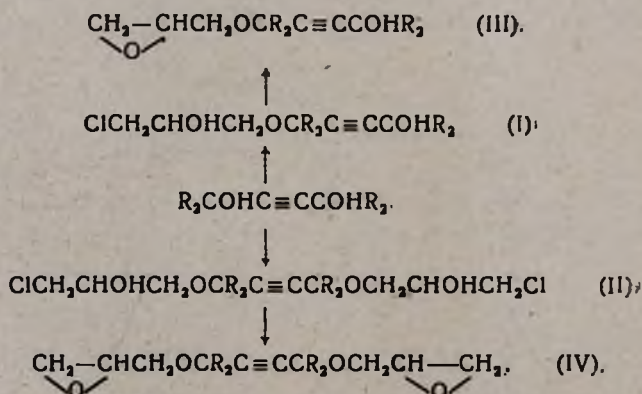
С. Г. МАЦОЯН и Л. А. АКОПЯН

Синтезированы моно- и диглицидиловые эфиры ацетиленовых γ -гликолей конденсацией 2-бутин-1,4-диола и 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола с эпихлоргидрином с последующим дегидрохлорированием соответствующих моно- и дихлоргидринов.

Ранее нами был описан синтез глицидиловых эфиров ацетиленовых спиртов путем конденсации карбинолов с эпихлоргидрином и последующим дегидрохлорированием соответствующих хлоргидринов [1].

С целью получения новых эпоксидных смол, содержащих тройную связь, в настоящей работе осуществлен синтез глицидиловых эфиров ацетиленовых γ -гликолей.

Выяснилось, что при взаимодействии 2-бутин-1,4-диола и 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола с эпихлоргидрином в присутствии каталитического количества эфирата трехфтористого бора образуются как моно- (I), так и дихлоргидрины (II); выходы которых меняются в зависимости от соотношения исходных компонентов. Синтез моно- (III) и диглицидиловых (IV) эфиров осуществляли дегидрохлорированием соответствующих хлоргидринов с помощью едкого кали в водной или эфирной среде:



В случае дегидрохлорирования монохлоргидрина (I, $R=H$) образовавшийся моноглицидиловый эфир (III, $R=H$) в условиях реакции подвергается самоконденсации, и поэтому его дегидрохлорирование проводили с помощью *трет*-бутилата натрия в среде эфира. Следует отметить, что диглицидиловый эфир (IV, $R=H$) получается также по одноступенчатому способу [2], при непосредственном взаимодействии 2-бутин-1,4-диола с эпихлоргидрином в присутствии едкого кали, однако выходы при этом сравнительно невелики.

В аналогичных условиях 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диол не способен вступать в реакцию с эпихлоргидрином.

Экспериментальная часть

Конденсация 2-бутин-1,4-диола с эпихлоргидрином. В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, поместили 5 г (0,058 моля) 2-бутин-1,4-диола (т. пл. 58°) и 30 мл сухого бензола, содержащего 0,05 мл эфирата BF_3 . При энергичном перемешивании к нагретой смеси ($45-50^\circ$) по каплям добавили 10,7 г (0,116 моля) эпихлоргидрина со скоростью, поддерживающей температуру реакционной смеси в пределах $45-50^\circ$. После внесения эпихлоргидрина перемешивание при 50° продолжали еще час. Катализатор нейтрализовали избытком триэтиламина (0,5 мл), бензол отогнали и остаток подвергли фракционной перегонке. Получено 3,3 г (31,8%) 2-бутин-1-(β -окси- γ -хлорпропокси)-4-ола (I, $R=H$) с т. кип. $147-148^\circ$ при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5040; d_4^{20} 1,2583. MR_D найдено 42,03; вычислено 42,08. Найдено %: Cl 19,96; 20,02. $C_7H_{11}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 19,85.

Получено также 6,5 г (41,3%) 1,4-бис-(β -окси- γ -хлорпропокси)-бутина-2 (II, $R=H$) с т. кип. $187-188^\circ$ при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5070; d_4^{20} 1,2980. MR_D найдено 62,17; вычислено 62,45. Найдено %: Cl 26,30; 26,39. $C_{10}H_{16}O_4Cl_2$. Вычислено %: Cl 26,15.

Из 8,6 г (0,1 моля) 2-бутин-1,4-диола и 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина в присутствии 0,05 мл эфирата BF_3 в 30 мл сухого бензола получено 8,2 г (45,8%) монохлоргидрина (I, $R=H$), 4,7 г (17,3%) дихлоргидрина (II, $R=H$) и обратно получено 2,9 г исходного гликоля.

Конденсация 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола с эпихлоргидрином. Аналогично, из 21,3 г (0,15 моля) диола (т. пл. $93-94^\circ$) в растворе 90 мл сухого бензола, содержащего 0,15 мл эфирата BF_3 и 27,7 г (0,3 моля) эпихлоргидрина, получено 11 г (31,3%) 2,5-диметил-3-гексин-2-(β -окси- γ -хлорпропокси)-5-ола (I, $R=CH_3$) с т. кип. $116-117^\circ$ при 1,5 мм, который при недолгом стоянии кристаллизуется; т. пл. $69,0-69,5^\circ$ (из *n*-гексана). Найдено %: Cl 15,34; 15,43. $C_{11}H_{19}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 15,11.

Получено также 18,9 г (38,5%) 2,5-бис-(β -окси- γ -хлорпропокси)-2,5-диметилгексина-3 с т. кип. $162-164^\circ$ при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4841; 2°

d_4^{20} 1,1495. M_{RD} найдено 81,47; вычислено 80,92. Найдено %: Cl 21,30; 21,72. $C_{14}H_{24}O_4Cl_2$. Вычислено %: Cl 21,67.

Из 13,2 г (0,093 моля) 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола и 8,6 г (0,093 моля) эпихлоргидрина в присутствии 0,1 мл эфирата BF_3 в 45 мл сухого бензола получено 8,3 г (38,1%) монохлоргидрина (I, $R=CH_3$), 6,0 г (19,8%) дихлоргидрина (II, $R=CH_3$) и обратно получено 4,5 г исходного гликоля.

Моноглицидиловый эфир 2-бутин-1,4-диола. К трет-бутилату натрия, приготовленному растворением 1,5 г (0,065 г-атома) натрия в трет-бутиловом спирте (~20 г) с последующим осаждением абсолютным эфиром добавили раствор 9,5 г (0,053 моля) монохлоргидрина (I, $R=H$) в 50 мл эфира. После трехчасового перемешивания при 30° реакционную смесь отфильтровали, отогнали эфир, остаток перегнали в вакууме. Получено 5,4 г (71,4%) моноэфира (III, $R=H$) с т. кип. 114—115° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4832; d_4^{20} 1,1613. M_{RD} найдено 34,97; вычислено 35,13. Найдено %: C 58,82; 59,18; H 7,27; 7,42. $C_7H_{10}O_3$. Вычислено %: C 59,14; H 7,09.

Моноглицидиловый эфир 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола. Смесь 6,3 г (0,027 моля) монохлоргидрина (I, $R=CH_3$) и раствора 3 г (0,053 моля) едкого кали в 5 мл воды при 40° перемешивали в течение 5 часов. Продукт экстрагировали эфиром, высушили сернокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 3,2 г (60,2%) моноэфира (III, $R=CH_3$) с т. кип. 88° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4608; d_4^{20} 1,0041. M_{RD} найдено 54,16; вычислено 53,61. Найдено %: C 66,79; 66,81; H 9,14; 9,32. $C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 66,64; H 9,15.

Диглицидиловый эфир 2-бутин-1,4-диола. Аналогично из 12,3 г (0,045 моля) дихлоргидрина (II, $R=H$), раствора 7,6 г (0,135 моля) едкого кали в 8 мл воды получено 6,3 г (70,1%) диэфира (IV, $R=H$) с т. кип. 133—134° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4788; d_4^{20} 1,1459. M_{RD} найдено 49,04; вычислено 48,55. Найдено %: C 60,34; 60,51; H 7,40; 7,49. $C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,59; H 7,12.

По патентным данным [3], диглицидиловый эфир 2-бутин-1,4-диола имеет т. кип. 140—142° при 1 мм и n_D^{20} 1,4783.

При перемешивании 5 г (0,058 моля) 2-бутин-1,4-диола, 27 г (0,292 моля) эпихлоргидрина и 16 г 50%-ного водного раствора едкого кали при 90° в течение 2 часов получено 2,1 г (18,3%) диглицидилового эфира 2-бутин-1,4-диола, с т. кип. 133—135° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4790.

Диглицидиловый эфир 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола. Смесь 9,8 г (0,03 моля) дихлоргидрина (II, $R=CH_3$), 7,5 г (0,0134 моля) едкого кали и 30 мл сухого эфира перемешивали при 30° в течение 5 часов. Получено 4,6 г (60,4%) диэфира (IV, $R=CH_3$) с т. кип. 118—120° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4627; d_4^{20} 1,0369. M_{RD} найдено 67,52; вычис-

лено 67,02. Найдено %: С 65,90; 66,07; Н 8,66; 8,88. $C_{14}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 66,12; Н 8,72.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 II 1966

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ԳԼԻՑԻԴԻԼԱՑԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ Լ Լ. Ա. ՀԱՎՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

2-Բուտին-1,4-դիոլը և 2,5-դիմեթիլ-3-հեքսին-2,5-դիոլը էպիքլորհիդրինի հետ BF_3 կթերատի ներկայությամբ առաջացնում են համապատասխան մոնո- (I) և դիքլորհիդրիններ (II), որոնց դեհիդրոքլորմամբ ստացվում են նշված գլիկոլների մոնո- (III) և դիգլիցիդիլալին եթերներ (IV):

Ցույց է տրված, որ 2-բուտին-1,4-դիոլի դիգլիցիդիլալին եթերը կարելի է ստանալ նաև մեկ ստադիալով՝ գլիկոլի և էպիքլորհիդրինի փոխազդեցությամբ՝ KOH ներկայությամբ, սակայն այդ դեպքում ելքերը փոքր են: Նման պայմաններում 2,5-դիմեթիլ-3-հեքսին-2,5-դիոլը էպիքլորհիդրինի հետ ռեակցիայի մեջ չի մտնում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

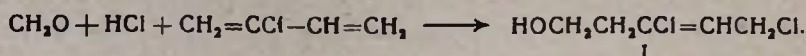
1. С. Г. Мацоян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 19, 275 (1966).
2. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, ИЛ, Москва, 1962.
3. Патент США, 2,792,381 [С. А., 51, 15173 (1957)].

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ХЛОРМЕТАНОЛА К ИЗОПРОПЕНИЛ- И ВИНИЛИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНАМ

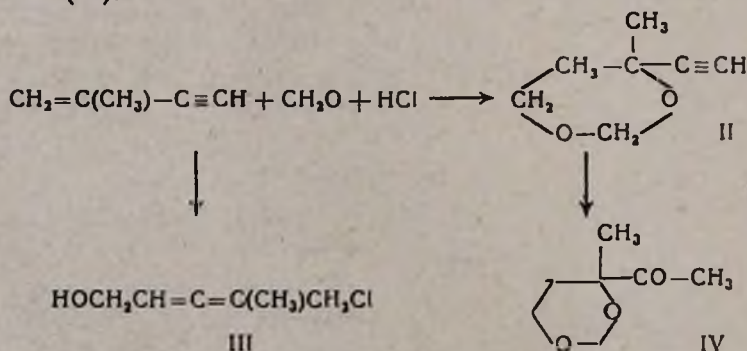
С. А. ВАРТАНЯН, А. О. ТОСУНЯН и Л. М. КОСТОЧКА

При взаимодействии 40%-ного формалина, насыщенного хлористым водородом, с изо-пропенил и винилизопропенилацетиленом протекает реакция Принса за счет замещенной двойной связи с образованием 4-метил-4-винилэтинил-*м*-диоксана (VII) и 4-метил-4-этинил-*м*-диоксана (II). Часть хлорметанола присоединяется к этим соединениям в положении 1,4. При этом образуются 1-хлор-2-метил-2,3-пентадиенол-5 (III) и 1,3-дихлор-4-оксиметил-5-метил-2,4-гептадиенол-7 (VIII).

Ранее нами было показано, что присоединение хлорметанола к 2-хлорбутadiену-1,3 протекает в положении-1,4 с образованием 1,3-дихлорпентен-2-ола-5 (I) [1]:

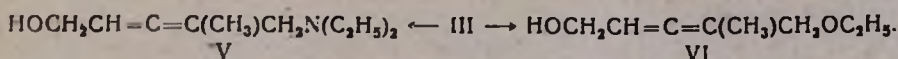


Целью настоящей работы являлось изучение порядка присоединения хлорметанола к изопропенил- и винилизопропенилацетиленам. Оказалось, что при перемешивании 40%- формалина, насыщенного хлористым водородом, с изопропенилацетиленом в присутствии хлористого цинка реакция протекает в двух направлениях: с образованием 4-метил-4-этинил-*м*-диоксана (II) и 1-хлор-2-метил-2,3-пентадиенола-5 (III):

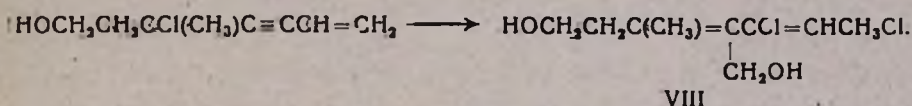
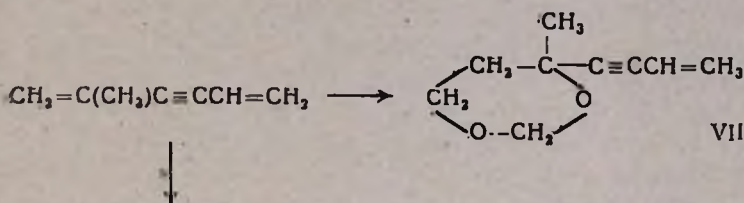


В ИК спектре продукта (II) найдены характерные частоты однозамещенной ацетиленовой (2203, 3308 и 3247 см^{-1}) и эфирной (1186, 1118 и 1064 см^{-1}) групп. Константы ацетиленового диоксана (II) совпадают с литературными данными [2]. Характерные частоты алленовой связи (1952 см^{-1}) и гидроксильной группы (3440 и 3515 см^{-1}) в спектре хлорида (III) подтверждают его строение.

4-Метил-4-этинил-*м*-диоксан гидратируется в присутствии сернистой ртути в 85%-ном метаноле с образованием 4-метил-4-ацетил-*м*-диоксана (IV). 1-Хлор-2-метил-2,3-пентадиенол-5 (III) вступает в реакцию с диэтиламино и с этиловым спиртом в присутствии едкого кали с образованием 1-диэтиламино-2-метил-2,3-пентадиенола-5 (V) и 1-этокси-2-метил-2,3-пентадиенола (VI), соответственно:



Реакция присоединения хлорметанола к винилизопропенилацетилену протекает аналогично. При этом получается известный 4-метил-4-винилэтинил-*м*-диоксан (VII) [2, 3] и, по всей вероятности, 1,3-дихлор-4-оксиметил-5-метил-2,4-гептадиенол-7 (VIII), который может образоваться путем присоединения двух молекул хлорметанола по схеме:



Для хлорида (VIII) найдены характерные частоты сопряженной диеновой связи (1596 см^{-1}) и гидроксильной группы (3442 и 3515 см^{-1}).

Экспериментальная часть

Взаимодействие хлорметанола с изопропенилацетиленом.

120 г 40%-ного формалина насыщено хлористым водородом (привес 30 г). Затем добавлено 3 г хлористого цинка, смесь охлаждена до 10°C , и к ней добавлено по каплям 33 г свежеперегнанного изопропенилацетилена. Реакционная масса перемешивалась при $10-12^\circ$ в течение 15 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 28 г смеси продуктов, кипящей при $47-96^\circ/8 \text{ мм}$ и 10 г смолы. После вторичной перегонки получены следующие фракции:

I — 10 г (38,4%) 4-метил-4-этинил-*м*-диоксана (II), т. кип. $47-48^\circ$ при 8 мм; n_D^{20} 1,4510; константы совпадают с литературными данными [2].

II — 16 г (61,6%) 1-хлор-2-метил-2,3-пентадиенола-5 (III), т. кип. $92-94^\circ$ при 8 мм; n_D^{20} 1,4812; d_4^{20} 1,0631; M_{rD} 35,39; вычислено 35,57. Найдено %: Cl 26,37; 26,61. $\text{C}_6\text{H}_8\text{ClO}$. Вычислено %: Cl 26,79.

Взаимодействие хлорметанола с винилизопропенилацетиленом. 150 г 40% формалина насыщено хлористым водородом (привес 40 г), затем добавлено 3,5 г хлористого цинка и 36,8 г винилизопропенилацетилена. Реакция длилась 16 часов при 18–20°. После обработки вышеописанным способом получено 32 г смеси продуктов, т. кип. 72–119° при 5 мм. После вторичной перегонки получены следующие фракции:

I — 22 г (78,4%) известного [2, 3] 4-метил-4-винилэтинил-*м*-диоксана (VII), т. кип. 76–78° при 9 мм; n_D^{20} 1,4845.

II — 6 г (21,6%) 1,3-дихлор-4-оксиметил-5-метил-2,4-гептадиенола-7 (VIII), т. кип. 116–118° при 4 мм; n_D^{20} 1,5215; d_4^{20} 1,2085. MR_D 56,64; вычислено 55,61. Найдено %: Cl 31,21. $C_9H_{14}Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 31,55.

Гидратация 4-метил-4-этинил-м-диоксана (II). Смесь 5 г 4-метил-4-этинил-*м*-диоксана (II), 20 мл 85% метанола, 1 г сернокислой ртути и несколько капель серной кислоты нагревалась в течение 10 часов при 80°. После удаления метанола в вакууме водоструйного насоса продукт экстрагирован эфиром, нейтрализован поташом, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 3,8 г (66,5%) 4-метил-4-ацетил-*м*-диоксана (IV), т. кип. 53–55° при 4 мм; n_D^{20} 1,4483; d_4^{20} 1,0704. MR_D 35,92; вычислено 35,62. Найдено %: C 58,30; 58,21; H 8,58; 8,39. $C_7H_{12}O_3$. Вычислено %: C 58,33; H 8,33. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 165° из спирта. Найдено %: N 17,71; 17,79. $C_{13}H_{16}N_4O_6$. Вычислено %: N 17,28.

1-Диэтиламино-2-метил-2,3-пентадиенол-5 (V). Раствор 3 г хлорида (III) и 4 г диэтиламина оставлен в запаянной ампуле, при комнатной температуре 24 часа. После обычной обработки получено 2,9 г (75,9%) 1-диэтиламино-2-метил-2,3-пентадиенола-5 (V), т. кип. 86° при 2 мм; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,8759. MR_D 53,64; вычислено 52,91. Найдено %: N 8,52; 8,55. $C_{10}H_{19}NO$. Вычислено %: N 8,29.

1-Этокси-2-метил-2,3-пентадиенол-5 (VI). К раствору 2 г порошкообразного едкого кали в 15 мл этанола по каплям добавлено 3 г 1-хлор-2-метил-2,3-пентадиенола-5 (III). Реакционная масса перемешивалась при 80° 3 часа. После удаления этанола остаток экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 2,5 г (77,8%) 1-этокси-2-метил-2,3-пентадиенола-5 (VI), т. кип. 88–90° при 7 мм; n_D^{20} 1,4628; d_4^{20} 0,9295. MR_D 42,01; вычислено 41,38. Найдено %: C 67,38; H 9,28. $C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: C 67,60; H 9,86.

ՔԼՈՐՄԵԹԱՆՈԼԻ ՄԻԱՑՈՒՄ ԻԶՈՊՐՈՊԵՆԻԼ- ԵՎ
ՎԻՆԻԼԻԶՈՊՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆՆԵՐԻՆ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ և Լ. Մ. ԿՈՍՏՈՉՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Իզոպրոպենիլացետիլենը ցինկի քլորիդի ներկայությամբ քլորաջրածնով հագեցած $\pm 0^{\circ}/_0$ -ոց ֆորմալինի հետ փոխազդելիս գոլանում են \pm -մեթիլ- \pm -էթինիլ-5-դիօքսան (II) և 1-քլոր-2-մեթիլ-2,3-պենտադիենոլ-5 (III):

(II) և (III) միացությունների ինֆրակարմիր սպեկտրների անալիզը հաստատում է նրանց վերագրվող կառուցվածքները: (II)-ը $85^{\circ}/_0$ -ոց մեթանոլի լուծույթում սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ հեթարկվում է հիդրատացման, տալով \pm -մեթիլ- \pm -ացետիլ-5-դիօքսան (IV): Մյուս կողմից (III)-ը կծու կալիումի ներկայությամբ մտնում է ռեակցիայի մեջ դիէթիլամինի և էթանոլի հետ, գոլացնելով համապատասխանաբար ամին (V) և եթեր (VI):

Վերոհիշյալ ռեակցիային նման է ընթանում նաև վինիլիզոպրոպենիլացետիլենի և քլորաջրածնով հագեցված $\pm 0^{\circ}/_0$ -ոց ֆորմալինի ռեակցիան: Այս դեպքում ստացվում են \pm -մեթիլ- \pm -վինիլէթինիլ-5-դիօքսան (VII) և 1,3-դի-քլոր- \pm -օքսիմեթիլ-5-մեթիլ-2,4-հեպտադիենոլ-7 (VIII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 263 (1958).
2. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, ЖОХ, 33, 3797 (1963).
3. С. А. Вартамян, С. К. Пиреян, Л. О. Аветян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 672 (1964).

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-БРОМ- И 2,4-ДИБРОМФЕНОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ

А. А. АРОЯН, Л. А. ВОСКАНЯН и В. В. ДАРБИНЯН

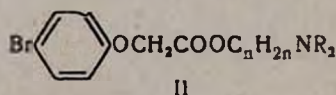
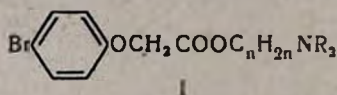
С целью испытания биологических свойств взаимодействием хлорангидридов 4-бром- и 2,4-дибромфеноксиуксусных кислот с различными аминоспиртами синтезировано 16 аминоэфиров этих кислот. Установлено, что диметил- и диэтиламиноэтиловые эфиры 4-бромфеноксиуксусной кислоты с 45—50% -ным выходом можно синтезировать непосредственным взаимодействием кислоты с соответствующими аминоспиртами в среде толуола.

Синтезированы также гидразид 4-бромфеноксиуксусной кислоты, тиосемикарбазиды и хлоргидраты (4-метилтиазолил-2)гидразидов 2-бром- и 2,4-дибромфеноксиуксусных кислот.

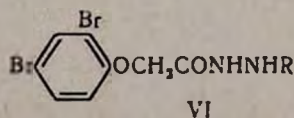
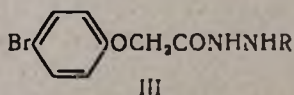
В числе синтетических продуктов, применяемых в сельском хозяйстве в качестве стимуляторов роста, гербицидов и инсектицидов, особое место занимают галондозамещенные феноксиуксусные кислоты и их производные.

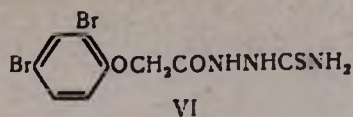
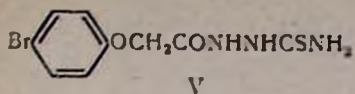
В результате многочисленных исследований в настоящее время установлены не только их гербицидные и стимулирующие свойства, но и некоторые закономерности связи структуры и активности этих соединений, а также определены перспективные направления синтеза аналогичных продуктов [1]. Однако, физиологическое действие различных производных этих кислот на организм животных и человека до настоящего времени не было предметом широких исследований. В частности, 2-бром- и 2,4-дибромфеноксиуксусные кислоты, стимулирующие и гербицидные свойства которых установлены работами ряда исследователей [2], по существу не были применены в синтезах веществ, представляющих интерес для испытания их биологической активности.

В данной работе приводится синтез некоторых аминоэфиров, гидразидов, тиосемикарбазидов и замещенных гидразидов 2-бром- и 2,4-дибромфеноксиуксусных кислот с общими формулами:

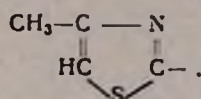


$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$





R=H.



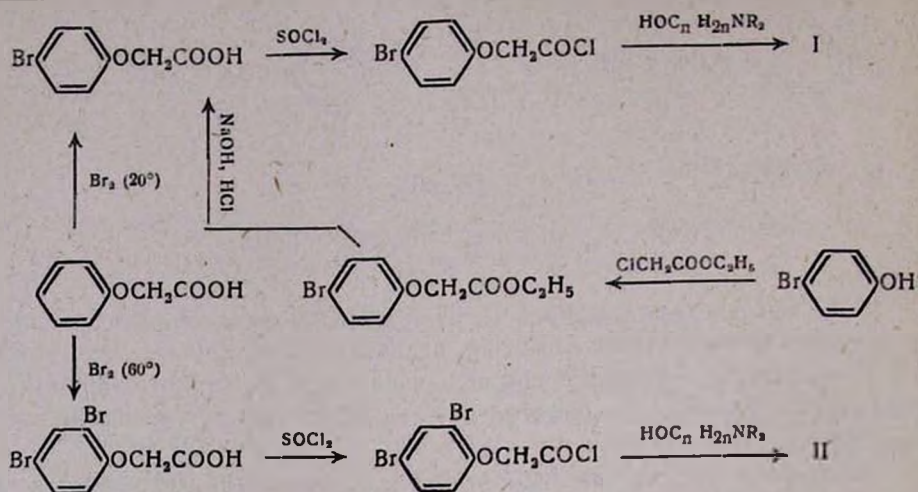
При синтезе аминоэфиров (I, II) в качестве аминокислотного компонента были применены диметил- и диэтиламиноэтанола, γ-диметил- и γ-диэтиламино-α-метилпропанола, γ-диметил- и γ-диэтил-α,β-диметиламинопропанола, γ-диметил- и γ-диэтил-β,β-диметиламинопропанола.

Интерес, представляемый этими соединениями, заключается в том, что некоторые аналогичные аминоэфиры обладают значительными анестетическими свойствами, а их четвертичные соли являются эффективными ганглиоблокирующими веществами. Соединения III, IV, V, VI представляют интерес для испытания их бактерицидных свойств.

Исходную 4-бромфеноксиуксусную кислоту мы синтезировали бромированием феноксиуксусной кислоты. Так как при этом мог образоваться также 2-замещенный изомер, 4-бромфеноксиуксусную кислоту синтезировали также омылением этилового эфира 4-бромфеноксиуксусной кислоты, полученного из 4-бромфенола и этилового эфира хлоруксусной кислоты в присутствии этилата натрия. Сравнение точек плавления и инфракрасных спектров полученных кислот показало, что, действительно, при первой схеме синтеза образуется небольшое количество орто изомера, от которого полностью освободиться перекристаллизацией трудно. Однако, во время практических работ этим можно пренебречь.

2,4-Дибромфеноксиуксусная кислота получена бромированием феноксиуксусной кислоты.

Мы попытались синтезировать аминоэфиры (I) и (II) нагреванием бромзамещенных феноксиуксусных кислот и аминокислот с азеотропной отгонкой выделившейся при реакции воды с толуолом. Однако выяснилось, что при этом удовлетворительные результаты получаются только при взаимодействии 4-бромфеноксиуксусной кислоты с диметил- и диэтиламиноэтанолами. При применении других аминокислот, в частности тех, которые содержат вторичные гидроксильные группы, не удалось выделить чистых продуктов. Поэтому, указанные аминоэфиры синтезировались взаимодействием аминокислот с хлорангидридами бромзамещенных феноксиуксусных кислот, полученных в свою очередь с 80—85%-ным выходом действием хлористого тионила на соответствующие кислоты.

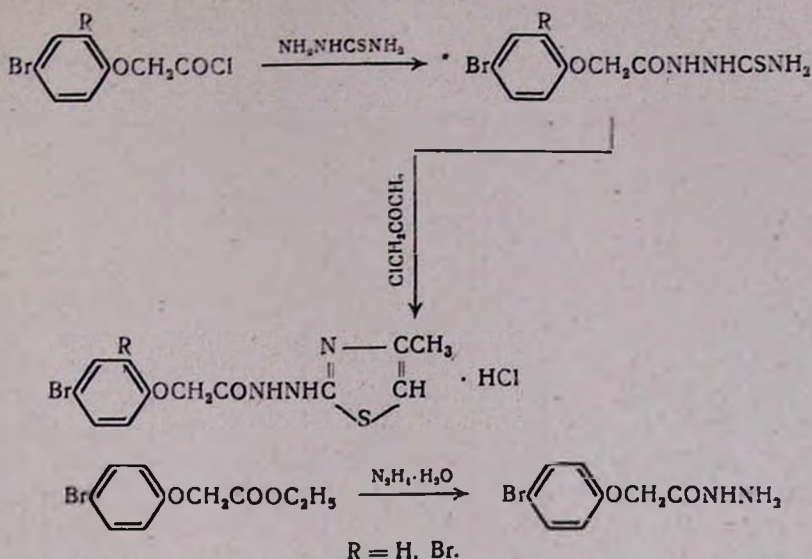


Полученные аминозфиры — густые, хорошо растворимые в органических растворителях жидкости, при длительном стоянии окрашивающиеся в светложелтый цвет. Хлоргидраты их получены в среде абсолютного эфира. Большинство хлорангидридов — белые кристаллические вещества с четкой температурой плавления, хорошо растворимые в воде, некоторые гигроскопичны. Йодметилаты и йодэтилты получены кипячением аминозэфиров с соответствующими алкилийодидами в среде абсолютного эфира или ацетона. Некоторые из четвертичных солей представляют собой густые масла.

После того, как нами была начата эта работа, в литературе появился реферат статьи Рембиеза [3]. Автор, с целью исследования анестетических и гипотензивных свойств, синтезировал ряд аминозэфиров галоидозамещенных феноксиуксусных кислот, в том числе два аминозфира, синтезированных и нами. При этом, он не выделил эти аминозфиры в чистом виде, а охарактеризовал их в виде хлоргидратов, т. пл. которых значительно отличаются от наших данных.

Гидразид 4-бромфеноксиуксусной кислоты с 55—57%-ным выходом синтезировали нагреванием эфира 4-бромфеноксиуксусной кислоты с гидратом гидразина. Замещенные гидразиды предполагалось синтезировать через хлоргидрат гидразида действием роданистого аммония с дальнейшей циклизацией полученного тиосемикарбазида с монохлорацетоном; однако этого не удалось осуществить ввиду того, что при попытке получения хлоргидрата гидразида 4-бромфеноксиуксусной кислоты в среде кипящего этанола он подвергался гидролизу с образованием 4-бромфенола. Поэтому тиосемикарбазида бромзамещенных феноксиуксусных кислот синтезировались взаимодействием хлорангидридов кислот с тиосемикарбазидом в среде пиридина при -3 , -2° .

Циклизацией тиосемикарбазидов с хлорацетоном получены замещенные гидразиды.



Хлоргидраты (4-метилтиазолил-2)гидразидов 4-бром- и 2,4-дибромфеноксиуксусных кислот — устойчивые кристаллические вещества. При попытке выделить свободные гидразиды действием соды на их 75%-ные спиртовые растворы с дальнейшим удалением растворителя на водяной бане происходит осмоление продукта.

Экспериментальная часть

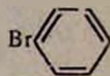
Этиловый эфир 4-бромфеноксиуксусной кислоты. Получен из 21,6 г (0,125 моля) 4-бромфенола, 2,9 г (0,125 г-ат.) натрия и 18,4 г (0,15 моля) этилового эфира хлоруксусной кислоты. Выход 22,0 г (67,2%). Т. кип. 142—144°/4 мм, т. пл. 59°. По литературным данным т. пл. 59° (4).

4-Бромфеноксиуксусная кислота. Получена омылением 31,1 г (0,12 моля) этилового эфира 4-бромфеноксиуксусной кислоты раствором 13,5 г (0,24 моля) едкого кали в 70 мл воды. Продукт реакции после перекристаллизации из воды или спирта плавится при 149—150°. Выход 23,5 г (85%). По литературным данным т. пл. 154° [5].

4-Бромфеноксиуксусная кислота получена также согласно прописи Гаскелберга [5].

2,4-Дибромфеноксиуксусная кислота. Получена согласно прописи Гаскелберга [5].

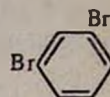
Диметиламиноэтиловый эфир 4-бромфеноксиуксусной кислоты. В колбу, снабженную обратным холодильником и водоотделителем, помещают 23,1 г (0,1 моля) 4-бромфеноксиуксусной кислоты, 22,2 г (0,25 моля) диметиламиноэтанола, 40 мл абсолютного толуола и смесь кипятят до прекращения выделения воды (12—15 часов). Затем обрабатывают насыщенным раствором поташа, отделяют толуольный



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}
$(CH_3)_2NCH_2CH_2^*$	93,2	189—191/14	$C_{12}H_{16}BrNO_3$	1,3521	1,5378
$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2^*$	91,7	204—206/14	$C_{14}H_{20}BrNO_3$	1,2901	1,5289
$(CH_3)_2NCH_2CH_2CHCH_3$	85,0	185—187/10	$C_{14}H_{20}BrNO_3$	1,2553	1,5220
$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CHCH_3$	81,6	204—206/10	$C_{16}H_{24}BrNO_3$	1,2314	1,5170
$(CH_3)_2NCH_2CH(CH_3)CHCH_3$	84,3	169—171/2	$C_{15}H_{22}BrNO_3$	1,2447	1,5190
$(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)CHCH_3$	78,2	179—181/2	$C_{17}H_{26}BrNO_3$	1,2153	1,5258
$(CH_3)_2NCH_2C(CH_3)_2CH_2$	77,3	176—177/2	$C_{15}H_{22}BrNO_3$	1,2455	1,5197
$C_2H_5)_2NCH_2C(CH_3)_2CH_2$	75,7	178—179/1	$C_{17}H_{26}BrNO_3$	1,2263	1,5170

* По литературным данным [3] хлоргидрат плавится при 114°.

** По литературным данным [3] хлоргидрат плавится при 139°.



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}
$(CH_3)_2NCH_2CH_3$	90,0	174—175/1	$C_{12}H_{15}Br_2NO_3$	1,6142	1,5651
$(C_2H_5)_2NCH_2CH_3$	87,5	195—198/2	$C_{14}H_{19}Br_2NO_3$	1,5072	1,5510
$(CH_3)_2NCH_2CH_2CHCH_3$	81,8	196—198/3	$C_{14}H_{19}Br_2NO_3$	1,5069	1,5502
$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CHCH_3$	81,0	197—199/2	$C_{16}H_{23}Br_2NO_3$	1,4522	1,5496
$(CH_3)_2NCH_2CH(CH_3)CHCH_3$	83,6	191—192/2	$C_{15}H_{21}Br_2NO_3$	1,4729	1,5478
$(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)CHCH_3$	79,4	226—227/7	$C_{17}H_{25}Br_2NO_3$	1,4205	1,5410
$(CH_3)_2NCH_2C(CH_3)_2CH_2$	77,0	196—199/2	$C_{15}H_{21}Br_2NO_3$	1,4638	1,5428
$(C_2H_5)_2NCH_2C(CH_3)_2CH_2$	74,0	198—200/1	$C_{17}H_{25}Br_2NO_3$	1,4207	1,5416

слой, к водному слою приливают 4—5 мл 20%-ного раствора едкого кали и несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт присоединяют к толуольному слою, высушивают над прокаленным сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 13,5 г (44,6%), т. кип. 189—191°/14 мм; d_4^{20} 1,3605; n_D^{20} 1,5389.

Таблица 1

 OCH_2COOR

MR_D		А н а л и з в %						Т. пл. солей в °С		
найде- но	вычислено	С		Н		N		хлор- гидратов	йодме- тилатов	йод- этилатов
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			
69,80	69,02	47,91	47,68	5,40	5,32	4,55	4,63	125—126	165—166	146—147
79,08	78,25	50,84	50,93	5,89	6,11	4,35	4,24	140—141	142—143	144—145
79,22	78,25	51,20	50,93	5,90	6,11	4,19	4,24	178—179	145—146	133—134
87,49	87,49	53,42	53,64	6,85	6,75	3,63	3,91	—	103—104	169—170
84,00	82,87	52,45	52,33	6,80	6,44	4,37	4,06	128—129	158—159	—
93,02	92,11	55,16	54,83	7,34	7,03	3,47	3,76	—	140—141	—
82,98	82,87	52,21	52,33	6,81	6,44	3,68	4,06	—	139—140	—
92,63	92,11	54,50	54,83	7,10	7,03	3,51	3,76	148—150	130—131	—

Таблица 2

 OCH_2COOR

MR_D		А н а л и з в %						Т. пл. солей в °С		
найде- но	вычислено	С		Н		N		хлор- гидратов	йодме- тилатов	йод- этилатов
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			
76,91	76,78	37,49	37,78	4,07	3,96	4,03	3,67	146—148	143—144	128—130
86,61	86,02	41,29	41,11	4,90	4,69	3,39	3,42	118—119	129—130	152—153
86,52	86,02	41,58	41,11	4,61	4,69	3,40	3,42	176—178	145—147	136—137
95,85	95,26	43,60	43,96	5,53	5,36	3,23	3,20	172—174	125—126	115—116
91,22	90,64	43,00	42,34	5,19	5,00	2,98	3,30	—	—	125—127
99,82	99,87	45,22	45,25	5,40	5,58	3,33	3,10	—	—	—
91,02	90,64	42,43	42,34	5,03	5,00	3,44	3,30	130—134	110—111	—
99,89	99,87	45,36	45,25	5,37	5,58	3,28	3,10	128—129	—	—

Диэтиламиноэтиловый эфир 4-бромфеноксиуксусной кислоты. Синтезирован аналогичным образом из 23,1 г (0,1 моля) 4-бромфеноксиуксусной кислоты, 29,3 г (0,25 моля) диэтиламиноэтанола в 40 мл абсолютного толуола. Выход 16,4 г (49,3%), т. кип. 201—202°/8 мм, d_4^{20} 1,2832; n_D^{20} 1,5305.

Хлорангидрид 4-бромфеноксиуксусной кислоты. К смеси 23,1 г (0,1 моля) 4-бромфеноксиуксусной кислоты и 50 мл абсолютного

бензола приливают 14,3 г (0,12 моля) хлористого тионила, растворенного в 20 мл абсолютного бензола. Содержимое колбы в течение 6 часов нагревают на водяной бане, затем отгоняют бензол и избыток хлористого тионила в вакууме водоструйного насоса. Продукт реакции перегоняется при 122—124°/3 мм, т. пл. 42°, выход 21,0 г (84,2%). По литературным данным [6] хлорангидрид 4-бромфеноксиуксусной кислоты плавится при 42°. Найдено %: Cl 14,32; C₈H₅BrClO₂. Вычислено %: Cl 14,22.

Хлорангидрид 2,4-дибромфеноксиуксусной кислоты. Получен аналогичным образом из 31 г (0,1 моля) 2,4-дибромфеноксиуксусной кислоты, 14,3 г (0,12 моля) хлористого тионила в 70 мл абсолютного бензола. Продукт реакции перегоняется при 155—157°/3 мм, т. пл. 40°, выход 27,3 г (83,1%). Найдено %: Cl 10,89; C₈H₅Br₂ClO₂. Вычислено %: Cl 10,81.

Аминоэфиры 4-бром- и 2,4-дибромфеноксиуксусных кислот. К раствору 0,1 моля хлорангидрида кислоты в 50 мл абсолютного бензола при охлаждении приливают 0,2 моля аминоспирта в 30 мл абсолютного бензола и нагревают на водяной бане в течение 4—6 часов. По охлаждении, к реакционной смеси приливают насыщенный раствор карбоната калия до щелочной реакции и отделяют бензольный слой. К водному слою приливают 2—3 мл 20%-ного раствора едкого кали и несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт и бензольный слой высушивают прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме. Выходы, некоторые физико-химические константы, данные элементарного анализа и т. пл. солей полученных аминоэфиров приведены в таблицах 1 и 2.

Гидразид 4-бромфеноксиуксусной кислоты. Смесь 9 г (0,05 моля) этилового эфира феноксиуксусной кислоты и 4,4 г (0,075 моля) 85%-ного гидрата гидразина нагревают на водяной бане в течение 3-х часов. Полученные белые кристаллы промывают эфиром и перекристаллизовывают из 150 мл этанола. Выход 7 г (57%), т. пл. 172°. Найдено %: N 11,38; C₈H₅BrN₂O₂. Вычислено %: N 11,42.

Тиосемикарбазид 4-бромфеноксиуксусной кислоты. К раствору 4 г (0,044 моля) тиосемикарбазида в 30 мл абсолютного пиридина при перемешивании и охлаждении до —3, —2° прибавляют 10 г (0,04 моля) хлорангидрида 4-бромфеноксиуксусной кислоты. При той же температуре перемешивают в течение 3-х часов, оставляют на ночь и вливают в 150 мл ледяной воды. Продукт реакции выделяется в виде масла, которое через некоторое время кристаллизуется. Перекристаллизованный из 20 мл ледяной уксусной кислоты тиосемикарбазид плавится при 201—202°, выход 8 г (65,5%). Найдено %: N 13,79; S 10,56. C₈H₁₀BrN₃O₂S. Вычислено %: N 13,81; S 10,52.

Тиосемикарбазид 2,4-дибромфеноксиуксусной кислоты. Получен аналогичным образом из 13,2 г (0,04 моля) хлорангидрида 2,4-дибромфеноксиуксусной кислоты, 4 г (0,044 моля) тиосемикарбазида в 30 мл абсолютного пиридина. Продукт реакции, перекристаллизован-

ный из 35 мл ледяной уксусной кислоты, плавится при 211—212°, выход 12 г (78%). Найдено %: N 10,96; S 8,41. $C_9H_6Br_2N_3O_2S$. Вычислено %: N 10,97; S 8,35.

Хлоргидрат (4-метилтиазолил-2)гидразида 4-бромфеноксиуксусной кислоты. К суспензии, приготовленной из 3 г (0,01 моля) тиосемикарбазида 4-бромфеноксиуксусной кислоты и 20 мл абсолютного спирта, при перемешивании приливают 2,3 г (0,025 моля) монохлорацетона. Смесь нагревают в течение 3-х часов и оставляют на ночь. Полученные кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из 20 мл этанола. Выход 2,5 г (66%), т. пл. 224—225°. Найдено %: Cl 9,42; N 10,98; S 8,62. $C_{12}H_{13}BrClN_3O_2S$. Вычислено %: Cl 9,37; N 11,09; S 8,45.

Хлоргидрат (4-метилтиазолил-2)гидризида 2,4-дибромфеноксиуксусной кислоты. Получен аналогичным образом из 3,85 г (0,01 моля) тиосемикарбазида 2,4-дибромфеноксиуксусной кислоты, 2,3 г (0,025 моля) хлорацетона и 20 мл абсолютного спирта. Выход 3,25 г (71%), т. пл. 249—250°. Найдено %: Cl 7,84; N 9,14; S 7,12. $C_{13}H_{12}Br_2ClN_3O_2S$. Вычислено %: Cl 7,75; N 9,18; S 6,99.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 18 IX 1965

4-ԲՐՈՄ-ԵՎ 2,4-ԴԻԲՐՈՄՖԵՆՈՔՍԻՔԱՅԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ, Լ. Ա. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Վ. Վ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա աշխատանքում նկարագրված է 4-բրոմ- և 2,4-դիբրոմֆենոքսիքացախաթթուների 16 ամինաէսթերների մի քանի հիդրազիդների և թիոսեմիկարբազիդների սինթեզ, որոնք հետաքրքրություն են ներկայացնում նրանց թմրեցնող (անէսթետիկ) կուրարեանման, գանգլիալիտիկ և բակտերիցիդ հատկություններն ուսումնասիրելու համար:

Ամինաէսթերները (I, II) 75—80% ելքերով սինթեզել ենք ամինասպիրտների և թթուների քլորանհիդրիդների փոխազդեցության միջոցով, որոնք, իրենց հերթին, ստացել ենք բենզոլի միջալարում թթուների վրա թիոնիլի քլորիդ ազդելով: Այդ ամինաէսթերները փորձել ենք սինթեզել նաև բրոմտեղակալված ֆենոքսիքացախաթթվի և ամինասպիրտների անմիջական փոխազդեցությամբ: Սակայն այդ ձևով բավարար արդյունքներ ստացված են միայն առանձին դեպքերում:

4-Բրոմֆենոքսիքացախաթթվի էթիլէսթերի և հիդրազինհիդրատի փոխազդեցությամբ ստացել ենք համապատասխան հիդրազիդը (III R=H): 4-Բրոմ- և 2,4-դիբրոմֆենոքսիքացախաթթուների թիոսեմիկարբազիդներն

(V, VI) ստացել ենք նրանց քլորանհիդրիդների վրա պիրիդինի միջավայրում թիոսեմիկարբազիդ ներդրծելով:

Այդ թիոսեմիկարբազիդների և մոնոքլորացետոնի փոխազդեցությամբ ստացել ենք 4-բրոմ- և 2,4-դիբրոմֆենոքսիքացախաթթուների 4-մեթիլթիազոլիլ-2-հիդրազիդները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, Химия гербнцидов и регуляторов роста растений, Москва, 1962, стр. 301—350.
2. D. Gowing, R. Leeper, Botan. Gaz., 121, 143 (1960) [C. A., 54, 22876f (1960)]; W. Enns, C. Swanson, R. Allard, F. Boud, Botan. Gaz., 107, 568 (1946) [C. A., 40, 6197⁵ (1946)]; F. Jones, Патент США 2390.941 (1945) [C. A., 40, 2264⁵ (1946)]; M. Newman, W. Fones, M. Renoll, J. Am. Chem. Soc., 69, 718 (1947); G. Paley, R. Mulr, Plant Physiol., 27, 285 (1952) [C. A., 46, 6310f (1952)]; R. Mulr, G. Hansch, Plant Physiol., 28, 218 (1953) [C. A., 47, 9435f (1953)]; T. Steenson, N. Walker, J. Gen. Microbiol., 16, 146 (1957) [C. A., 51, 11467a (1957)].
3. R. Remblesa, Dissertations Pharm., 14, 271 (1962) [C. A., 59, 9859b (1963)].
4. G. Fritzsche, J. Pr., (2) 20, 295 (1879), [Bellst. 6, 201].
5. L. Haskelberg, J. Org. Chem., 12, 428 (1947).
6. J. Von, C. 1898 1, 988 [Bellst., 6, 201].

СИНТЕЗ ГЕРБИЦИДОВ

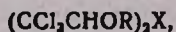
XXI. БИС-N,N'-(α -АЛКОКСИ- β,β,β -ТРИХЛОРЭТИЛ)МОЧЕВИНЫ И
 2-АМИНО-4,6-БИС-(α -АЛКОКСИ- β,β,β -ТРИХЛОРЭТИЛАМИНО)-СИММ-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН и Д. А. КОСТАНЯН

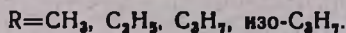
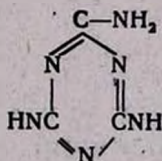
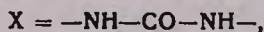
В качестве возможных гербицидов, содержащих α -алкокси- β,β,β -трихлорэтильные группы, синтезированы описываемые впервые бис-N,N'-(α -алкокси- β,β,β -трихлорэтил)-мочевины и 2-амино-4,6-бис-(α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиламино)-симм-триазины. Действием пятихлористого фосфора на дихлоральмочевину и дихлоральмеламин получены соответствующие хлориды, которые в виде пиридиниевых солей легко конденсируются со спиртами и образуют вышеуказанные соединения. Строение последних доказано на примере дихлоральмочевины непосредственным О-метилированием диметилсульфатом.

В предыдущем сообщении [1] было показано, что α,β,β,β -тетрахлорэтиловые амиды карбоновых кислот, конденсируясь со спиртами, образуют α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиловые амиды. Одновременно было показано, что указанные тетрахлорамида, благодаря содержанию в своем составе подвижного атома хлора, стоящего у α -углерода, обладают высокой реакционной способностью и поэтому могут быть применены в различных синтезах пестицидных препаратов.

С целью изучения соединений, содержащих в качестве токсической группы α -алкокси- β,β,β -трихлорэтильные радикалы и являющихся структурными аналогами дихлоральмочевины и ранее синтезированного одним из нас [2] дихлоральмеламина, получены бис-N,N'-(α -алкокси- β,β,β -трихлорэтил)мочевины и 2-амино-4,6-бис-(α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиламино)-симм-триазины:

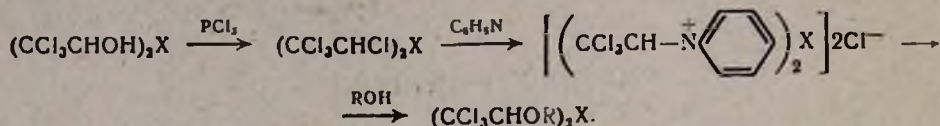


где

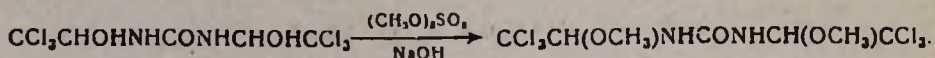


Прежде всего изучалась возможность получения α -хлораминов из соответствующих α -оксипроизводных, содержащих несколько спиртовых функций. Было установлено, что аналогично монооксиамидам,

дихлоральмочевина, а также дихлорамеламин в ранее установленных условиях [1], под действием пятихлористого фосфора дают ожидаемые бис- α,β,β,β -тетрахлориды, которые непосредственно или в виде пиридиниевых солей реагируют со спиртами, давая намеченные амиды:



Строение полученных соединений было доказано на примере дихлоральмочевины О-метилированием посредством диметилсульфата.



Выходы, температуры плавления полученных соединений и данные анализов приведены в таблице. Результаты испытания гербицидной активности описанных в настоящей статье конечных и промежуточных продуктов будут сообщены дополнительно.

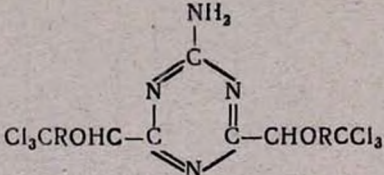
Экспериментальная часть

бис-N,N'-(α,β,β,β -Тетрахлорэтил)мочевина. К смеси 20 мл сухого эфира, 33,5 г (0,1 моля) дихлоральмочевины при перемешивании и охлаждении охлаждающей смесью добавляют 43,78 г (0,21 моля) пятихлористого фосфора. Смесь перемешивают в течение двух часов и оставляют на ночь. На следующий день смесь охлаждают охлаждающей смесью, и выпавший осадок отфильтровывают, высушивают в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Выход 35 г (89,2% теории), т. пл. 206°.

2-Амино-4,6-бис-(α,β,β,β -тетрахлорэтиламино)-симм-триазин. К смеси 40 мл сухого эфира, 42,1 г (0,1 моля) дихлоральмеламина при перемешивании и охлаждении охлаждающей смесью добавляют 43,78 г (0,21 моля) пятихлористого фосфора. Спустя 30 минут удаляют охлаждающую смесь, реакционную смесь перемешивают в течение 3 часов и оставляют на ночь. На следующий день содержимое колбы отфильтровывают от незначительной мути и хлорид осаждают *n*-гептаном. Выпавший осадок отфильтровывают и высушивают в эксикаторе. Выход 42 г (92% теории), т. пл. 250–252°.

Пиридиниевая соль 2-амино-4,6-бис-(α,β,β,β -тетрахлорэтиламино)-симм-триазина. К 13,64 г (0,03 моля) хлорида постепенно добавляют сухой эфир до полного растворения и при перемешивании добавляют 4,8 г (0,06 моля) сухого пиридина; смесь оставляют на ночь. На следующий день осадок быстро отфильтровывают, промывают сухим эфиром и высушивают в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Выход 17 г (92,2% теории), т. пл. 138–139°.

бис-N,N'-(α -Алкокси- β,β,β -трихлорэтил)мочевины. К 15 мл спирта при охлаждении холодной водой и перемешивании добавляют 4,2 г

1		CH ₃
2	Cl ₃ CROHCHNHCONHCHORCCl ₃	C ₃ H ₅
3		C ₃ H ₇
4		нзо-C ₃ H ₇
5		CH ₃
6		C ₃ H ₅
7		C ₃ H ₇
8		нзо-C ₃ H ₇

Таблица

Молекулярная формула	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ N в %	
			найдено	вычис- лено
$C_7H_{10}O_3N_2Cl_6$	93,00	216—217	7,72	7,31
$C_9H_{14}O_3N_2Cl_6$	90,9	202—201	7,12	6,81
$C_{11}H_{18}O_3N_2Cl_6$	88,83	163—164	6,72	6,37
$C_{11}H_{18}O_3N_2Cl_6$	68,33	160—161	6,61	6,37
$C_9H_{12}O_2N_6Cl_6$	82,00	192—193	18,36	18,70
$C_{11}H_{16}O_2N_6Cl_6$	82,5	149—150	17,46	17,19
$C_{13}H_{20}O_2N_6Cl_6$	72,1	134—135	16,10	16,63
$C_{13}H_{20}O_2N_6Cl_6$	73,00	219—220	16,21	16,63

(0,01 моля) хлорида, 1,7 г (0,022 моля) пиридина, и смесь оставляют на ночь. На следующий день обрабатывают водой, выпавший осадок отфильтровывают и высушивают до постоянного веса.

2-Амино-4,6-бис-(α -алкокси- β , β , β -трихлорэтиламино)-симм-триазины. К 10 мл спирта при охлаждении холодной водой и перемешивании добавляют 5,2 г пиридиниевой соли 2-амино-4,6-бис-(α , β , β -тетрахлорэтиламино)симм-триазина, и смесь оставляют на ночь. На следующий день обрабатывают водой, выпавший осадок отфильтровывают и высушивают при 50° до постоянного веса.

О-Метилирование дихлоральмочевины. К смеси 25 мл ацетона, 7,1 г (0,02 моля) дихлоральмочевины, 5 г (0,04 моля) диметилсульфата при перемешивании и охлаждении охладительной смесью по каплям прибавляют раствор 1,8 г едкого натра в 8 мл воды. Охлаждение и перемешивание продолжают еще 2 часа и смесь оставляют на ночь. На следующий день прибавляют 50 мл воды и выпавший осадок отфильтровывают, несколько раз промывают водой и высушивают до постоянного веса при 70°. Выход 6 г (76,6% теории), т. пл. 216—217°; т. пл. смешанной пробы депрессии не дает. Найдено %: N 7,43. $C_7H_{10}O_3N_2Cl_6$. Вычислено %: N 7,31.

Армянский сельскохозяйственный институт

Поступило 2 III 1966

ՀԵՐԲԻՑԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XXI. ԲԻՍ-N,N'-(α -ԱԼԿՕԶՍԻ- β , β , β -ՏՐԻԺԼՈՐԵԹԻԼ) ՄԻԶԱՆՑՈՒԹԵՐ ԵՎ
2-ԱՄԻՆԱ-4,6-ԲԻՍ-(α -ԱԼԿՕԶՍԻ- β , β , β -ՏՐԻԺԼՈՐԵԹԻԼ)ՍՄԻՆԱ)-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ և Դ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

α -ԱԼԿՕԶՍԻ- β , β , β -տրիբլորեթիլալին խմբակցություն պարունակող համարվոր հերբիցիդների ստացման նպատակով սինթեզել ենք գրականության մեջ չնկարագրված ԲԻՍ-N,N'-(α -ալկոքսի- β , β , β -տրիբլորեթիլ)միզանլուծիչ և 2-ամինա-4,6-բիս(α -ալկոքսի- β , β , β -տրիբլորեթիլամինա)-սիմ-տրիազիններ:

Դիբլորամիզանլուծիչ և դիբլորամեկամինի վրա ֆոսֆորի պենտաքլորիդով ներգործելով ստացել ենք համապատասխան քլորիդներ, որոնց ուղղակի կամ պիրիդինիումի աղերի ձևով սպիրտների հետ հեշտությամբ ռեակցիայի մեջ մտցնելով վեր ենք ածել սպասվող ամիդներ:

Ստացված նյութերի կառուցվածքը հաստատված է դիբլորամիզանլուծիչ Օ-մեթիլման օրինակի վրա: Ելքերը, հալման ջերմաստիճանները և անալիզի տվյալները բերված են աղյուսակում: Սինթեզված բոլոր նյութերի հերբիցիդային ակտիվության փորձարկման տվյալները կհրապարակվեն առանձին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 19, 8 (1966).
2. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 218 (1964).

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 4-АЛКОКСИБЕНЗОТИАЗОЛИЛ-2 И 6-АЛКОКСИБЕНЗОТИАЗОЛИЛ-2-АМИДОВ

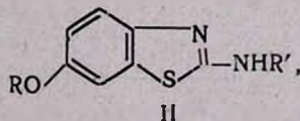
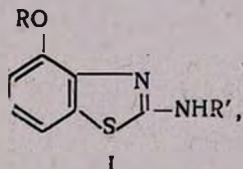
А. Л. МНДЖОЯН, А. С. АЗАРЯН, М. А. ИРАДЯН и А. А. АРОЯН

Показано, что *о*- и *п*-алкоксинитробензолы с 79—85%-ными выходами гидрируются в *о*- и *п*-алкоксанилины в присутствии катализатора никеля на окиси хрома при 110—120° и 100 атм.

Взаимодействием *о*- и *п*-алкоксанилинов с роданистым калием и бромом получены 2-амино-4-алкокси- и 2-амино-6-алкоксибензотиазолы. Последние действием хлорангидридов различных кислот переведены в соответствующие амиды.

Работами Фридлендера и сотрудников показано, что замещенные аминокбензотиазолы (2-амино-6-этоксибензотиазол, 6-амино-2-меркаптобензотиазол, 6-амино-2-хлорбензотиазол и ряд других аналогичных соединений) обладают сильным бактериостатическим действием против туберкулезных бацилл [1], а хлорамиды и аминокамиды некоторых замещенных бензотиазолов проявляют местноанестезирующее действие и антигистаминную активность [2]. За последние годы индийскими и японскими учеными проведены исследования в области производных замещенных аминокбензотиазолов с бактериостатической активностью [3]. Ранее нами также были получены 6-метоксибензотиазолил-2-амиды с целью создания новых биологически интересных соединений [4].

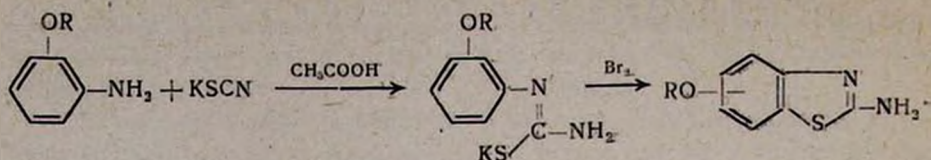
Исходя из вышеуказанных данных, мы нашли целесообразным продолжить исследования в области 2-амино-4-алкокси- и 2-амино-6-алкоксибензотиазолов и синтезировать соответствующие амиды с различными алифатическими, ароматическими и гетероциклическими кислотными остатками со следующими общими формулами:



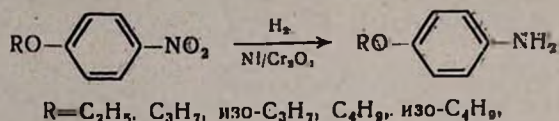
где $R = C_2H_5, C_3H_7, \text{изо-}C_3H_7, C_4H_9, \text{изо-}C_4H_9$

$R' = \text{различные кислотные остатки.}$

2-Амино-4-алкокси- и 2-амино-6-алкоксибензотиазолы получены известным в литературе способом: взаимодействием *о*- и *п*-алкоксанилинов с роданистым калием в присутствии брома в среде ледяной уксусной кислоты [5]:



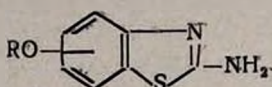
Необходимые для этой реакции *о*- и *п*-алкоксанилины были синтезированы с 79—85%-ными выходами гидрированием *о*- и *п*-алкоксинитробензолов в присутствии катализатора никель на окиси хрома, нами впервые применяемого в этой реакции:



Полученные 2-амино-4-алкокси- и 2-амино-6-алкоксибензотиазолы представляют собой светло-сероватые и светло-коричневатые кристаллические вещества, хорошо растворимые в диоксане, плохо — в ацетоне, спирте, хлороформе, бензоле.

Некоторые физико-химические константы, а также данные элементарных анализов полученных аминобензотиазолов приведены в таблице 1. Несмотря на то, что эти аминобензотиазолы были ранее описаны, мы нашли целесообразным привести в таблице определенные нами некоторые их физико-химические константы, т. к. последние у ряда авторов не совпали между собой.

Таблица 1

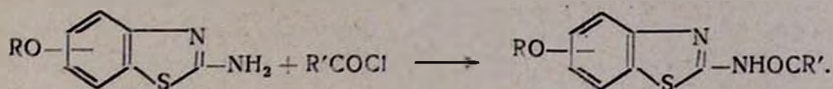


R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула.	А н а л и з в %				Т. пл. солей в °С хлоргид- ратов
				N		S		
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
6-C ₂ H ₅ *	60,9	159—160	C ₉ H ₁₀ N ₂ OS	14,66	14,42	16,34	16,47	199—200
4-C ₂ H ₅	51,9	76—78	C ₉ H ₁₀ N ₂ OS	14,11	14,42	16,10	16,47	176—178
6-C ₃ H ₇	86,5	127—129	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ OS	13,51	13,45	15,61	15,36	189—190
6-изо-C ₃ H ₇ **	80,2	158—159	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ OS	13,62	13,45	15,34	15,36	191—193
4-C ₃ H ₇	51,2	114—115	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ OS	12,96	13,45	16,00	15,36	160—161
6-C ₄ H ₉	89,6	119—121	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ OS	12,11	12,60	14,11	14,39	140—141
6-изо-C ₄ H ₉ ***	69,1	160—161	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ OS	12,16	12,60	14,03	14,39	189—191

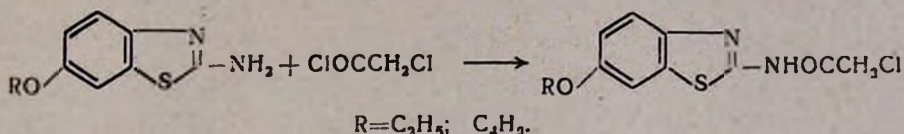
По литературным данным [7]: * Т. пл. 164, 173, 155—156, 174°; ** Т. пл. 135, 173°; *** Т. пл. 141, 171°.

Введением 2-амино-4-алкокси- и 2-амино-6-алкоксибензотиазолов в реакцию с хлорангидридами разных алифатических, ароматических

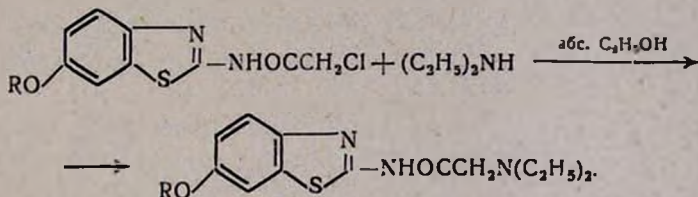
и гетероциклических кислот в среде хлороформа или в смеси диоксан-ацетон получены соответствующие 4-алкоксибензотиазолил-2 и 6-алкоксибензотиазолил-2-амиды:



Из некоторых 2-амино-6-алкоксибензотиазолов и хлорангидрида монохлоруксусной кислоты получены соответствующие хлорамиды:



Последние взаимодействием с диэтиламином в среде сухого этанола превращены в 6-алкоксибензотиазолил-2-амиды диэтиламиноуксусной кислоты



4-Алкоксибензотиазолил-2- и 6-алкоксибензотиазолил-2-амиды представляют собой светло-желтоватые кристаллические соединения, плохо растворимые в органических растворителях и нерастворимые в воде. Очистка амидов производилась перекристаллизацией из этанола, метанола и уксусной кислоты.

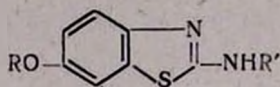
Некоторые физико-химические константы, а также данные элементарных анализов амидов приведены в таблицах 2 и 3.

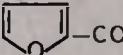
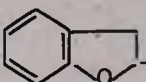
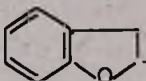
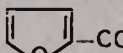
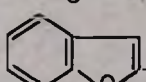
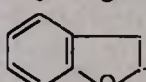
Экспериментальная часть

о- и *п*-Алкоксинитробензолы получены нагреванием *о*- и *п*-нитрофенолов с бромистыми алкилами и безводным поташом в среде сухого ацетона в течение 48—50 часов [6].


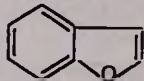
о- и *п*-Алкоксанилины. В качающийся автоклав помещают 0,3 моля алкоксинитробензола, 50 мл безводного этанола, 4 г хорошо измельченного катализатора — никель на окиси хрома. После удаления воздуха из автоклава его заполняют таким количеством водорода, чтобы давление достигло 100 атм. и при непрерывном перемешивании нагревают до 110—120°. Необходимое количество водорода поглощается в течение 10—12 часов. Отфильтровывают раствор от катализатора, и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Таблица 2



R	R'	Выход в %	Т. пл. в °C	Молекулярная формула	Анализ в %			
					N		S	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
1	2	3	4	5	6	7	8	9
C ₂ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₃ CO	53,3	172—173	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	11,0	10,60	12,01	12,10
C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CHCO	45,4	140—141	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	11,10	10,60	12,38	12,10
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CO	87,2	222—225	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	9,02	9,39	10,29	10,72
C ₂ H ₅	CH ₃ OC ₆ H ₄ CO	86,9	198—200	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	8,65	9,97	9,83	10,24
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ CO	70,1	212—213	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	8,56	8,18	9,71	9,34
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ CO	84,7	224—226	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	8,08	7,86	9,12	8,97
C ₂ H ₅	изо-C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ CO	73,0	197—200	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	8,10	7,86	9,15	8,97
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CO	68,0	202—203	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	7,82	7,56	8,47	8,63
C ₂ H ₅	изо-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CO	60,0	221—222	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	7,47	7,56	8,20	8,63
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ SO ₂	60,1	199—202	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃ S ₂	8,03	8,38	19,54	19,14
C ₂ H ₅	 -CO	51,9	158—159	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	9,70	9,71	11,29	11,10
C ₂ H ₅	 -CO	64,6	216—217	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	8,07	8,28	9,28	9,46
C ₂ H ₅	 -CO	90,5	142—143	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	8,01	8,23	9,07	9,40
C ₃ H ₇	C ₆ H ₅ CO	69,2	220—222	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	9,32	8,97	9,81	10,24
C ₃ H ₇	CH ₃ OC ₆ H ₄ CO	80,0	145—146	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	8,05	8,18	9,71	9,34
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ CO	86,8	204—206	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	8,07	7,86	8,87	8,97
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ CO	81,1	192—194	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	7,54	7,56	9,06	8,63
C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ CO	91,8	189—190	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	7,90	7,56	8,28	8,63
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CO	67,9	197—198	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₃ S	6,90	7,27	7,92	8,32
C ₃ H ₇	C ₆ H ₅ SO ₂	85,4	200—202	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃ S ₂	7,68	8,04	18,0	18,37
C ₃ H ₇	 -CO	79,5	151—152	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	9,60	9,26	10,29	10,58
C ₃ H ₇	 -CO	65,3	212—213	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	8,17	7,94	8,80	9,07
C ₃ H ₇	 -CO	73,4	120—121	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	8,39	7,91	9,29	9,02

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
изо- C_3H_7	$(CH_3)_2CHCO$	40,3	136—139	$C_{14}H_{18}N_2O_2S$	9,68	10,06	11,36	11,49
изо- C_3H_7	$CH_3(CH_2)_3CO$	49,0	138—140	$C_{15}H_{20}N_2O_2S$	9,20	9,58	10,57	10,94
изо- C_3H_7	C_6H_5CO	83,7	225—226	$C_{17}H_{18}N_2O_2S$	9,59	8,97	9,75	10,24
изо- C_3H_7	$CH_3OC_6H_4CO$	73,1	228—229	$C_{18}H_{18}N_2O_3S$	7,94	8,18	9,23	9,34
изо- C_3H_7	$C_2H_5OC_6H_4CO$	60,0	215—216	$C_{19}H_{20}N_2O_3S$	7,57	7,86	9,08	8,97
изо- C_3H_7	$C_6H_5SO_2$	68,8	255—256	$C_{18}H_{18}N_2O_3S$	7,68	8,04	18,0	18,37
изо- C_3H_7	 -CO	58,6	181—184	$C_{15}H_{14}N_2O_3S$	9,55	9,26	10,31	10,58
C_4H_9	$CH_3(CH_2)_3-CO$	70,6	140—141	$C_{16}H_{22}N_2O_2S$	9,50	9,14	10,82	10,44
C_4H_9	C_6H_5CO	84,6	184—186	$C_{18}H_{18}N_2O_2S$	8,27	8,58	9,93	9,77
C_4H_9	$CH_3OC_6H_4CO$	50,1	180—182	$C_{19}H_{20}N_2O_3S$	7,88	7,86	8,96	8,97
C_4H_9	$C_2H_5OC_6H_4CO$	81,1	182—184	$C_{20}H_{22}N_2O_3S$	8,0	7,56	8,28	8,63
C_4H_9	$C_4H_9OC_6H_4CO$	69,8	195—197	$C_{22}H_{26}N_2O_3S$	7,51	7,03	7,84	8,03
C_4H_9	 -CO	76,5	158—160	$C_{20}H_{18}N_2O_3S$	7,52	7,65	9,19	8,73
изо- C_4H_9	$CH_3OC_6H_4CO$	85,1	222—223	$C_{19}H_{20}N_2O_3S$	7,35	7,86	9,07	8,97

Выходы алкоксианилинов колебались в пределах 74,8—86,3%, температуры кипения совпадали с литературными данными [6].

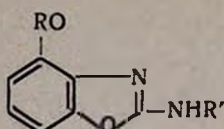
2-Амино-4-алкокси- и 2-амино-6-алкоксибензотиазолы. Получены взаимодействием соответствующих алкоксианилинов с роданистым калием в присутствии брома в среде ледяной уксусной кислоты [5] (таблица 1).

4-Алкоксибензотиазолил-2 и 6-алкоксибензотиазолил-2-амиды. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и экстрактором без сифона, помещают 0,05 моля хлорангидрида соответствующей кислоты в 150 мл смеси ацетон—диоксан (1:1), а в патрон экстрактора помещают гильзу из фильтровальной бумаги, содержащую 0,1 моля 2-аминобензотиазола. Колбу нагревают на водяной бане до полного растворения содержимого гильзы. Затем фильтруют, промывают безводным ацетоном. Фильтр кипятят с горячей водой. Фильтруют амид. Эту процедуру повторяют 2—3 раза, пока фильтрат не становится прозрачным при прибавлении аммиака. Амиды перекристаллизовываются из этанола (таблицы 2, 3).

6-Алкоксибензотиазолил-2-амиды хлоруксусной кислоты. Получены аналогично 4-алкоксибензотиазолил-2 и 6-алкоксибензотиазолил-2 амидам в среде хлороформа. Выход 6-этоксibenзотиазолил-2-амида хлоруксусной кислоты 81,4%. Т. пл. 170—171°. Найдено %: Cl 13,02. $C_{11}H_{11}N_2O_2SCl$. Вычислено %: Cl 13,11.

Выход 6-бутоксibenзотиазолил-2-амида хлоруксусной кислоты 70,4%. Т. пл. 172—173°. Найдено %: Cl 11,50. $C_{13}H_{13}N_2O_2SCl$. Вычислено %: Cl 11,81.

Таблица 3



R	R'	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ CHCO	45,5	91—92	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	11,01	10,60	12,40	12,10
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CO	80,5	109—110	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	9,23	9,39	10,38	10,72
C ₂ H ₅	CH ₃ OC ₆ H ₄ —CO	85,3	120—122	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	8,43	8,97	9,57	10,24
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ —CO	76,0	116—118	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	8,41	8,18	8,95	9,34
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ —CO	84,1	94—97	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	8,05	7,86	8,85	8,97
C ₂ H ₅	изо-C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ CO	84,2	94—96	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	8,22	7,86	8,93	8,97
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ —CO	81,0	97—98	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	7,24	7,56	8,87	8,63
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ SO ₂	87,4	155—157	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃ S ₂	7,99	8,38	19,24	19,14
C ₂ H ₅		83,3	129—130	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	9,64	9,71	11,27	11,10
C ₂ H ₅		71,8	152—154	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	8,43	8,28	9,41	9,46
C ₂ H ₅		70,6	110—112	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	8,50	8,23	9,01	9,40
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ CO	79,0	191—192	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	8,15	7,86	8,59	8,97
C ₃ H ₇		80,9	224—225	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	9,71	9,26	10,27	10,58
C ₃ H ₇		79,1	169—170	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	8,27	7,91	9,31	9,02

6-Аллоксибензотиазолил-2-амиды диэтиламиноуксусной кислоты. К смеси 0,03 моля диэтиламина и 25 мл абсолютного этанола при охлаждении льдом приливают 0,01 моля 6-аллоксибензотиазолил-2-амида хлоруксусной кислоты в 25 мл этанола. Содержимое колбы нагревают на водяной бане в течение 2—3 часов. После отгонки этанола остаток подщелачивают 10%-ным раствором бикарбоната натрия и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают безводным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме.

Выход 6-этоксibenзотиазолил-2-амида диэтиламиноуксусной кислоты 31,9%, т. кип. 218—220°/5 мм, т. пл. 90—92°. Найдено %: N 14,00; S 10,46. C₁₅H₂₁N₃O₃S. Вычислено %: N 13,67; S 10,41.

Выход 6-бутоксibenзoтиазoлил-2-амида диэтилaминoуксyснoй кислoты 48,3%, т. кип. 130—133°/5 мм, т. пл. 121—122°. Нaйдeнo %: N 12,17; S 9,27. $C_{17}H_{25}N_3O_3S$. Вьчислeнo %: N 12,52; S 9,54.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 18 IX 1965

ՄԻ ՔԱՆԻ 4-ԱԼԿՈՔՍԻԲԵՆԶՈՅԴՈՒԱԶՈՒԼԻ-2- ԵՎ 6-ԱԼԿՈՔՍԻԲԵՆԶՈՒԱԶՈՒԼԻ-2-ԱՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Լ. ՄԱՋՈՑԱՆ, Հ. Ս. ԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Դրականության տվյալներով 2- և 6-տեղակալված ամինաբենզոթիազոլ-ներն օժտված են ուժեղ բակտերիաստատիկ ազդեցությամբ, իսկ նրանց քլորամիդները և ամինաամիդները ցուցաբերում են տեղական ընդարմացուցիչ հատկություններ: Նախորդ հաղորդման մեջ նկարագրել ենք 6-միթոքսի-բենզոթիազոլիլ-2-ամիդների՝ որպես կենսաբանորեն հետաքրքիր միացությունների սինթեզ:

Ներկա աշխատանքում նպատակահարմար գտանք շարունակել հետազոտությունները 2-ամինա-4-ալկոքսի- և 2-ամինա-6-ալկոքսիբենզոթիազոլ-ների բնագավառում և սինթեզել համապատասխան ամիդներ տարբեր ալի-ֆատիկ, արոմատիկ և հետերոցիկլիկ թթուների մնացորդներով: 2-Ամինա-4-ալկոքսի- և 2-ամինա-6-ալկոքսիբենզոթիազոլներն ստացել ենք օ- և պ-ալկոքսիանիլինների և կալիումի ոտդանատի փոխազդեցությամբ, բրոմի ներկալությամբ, սառցալիճ քացախաթթվի միջավայրում:

2-Ամինա-4-ալկոքսի- և 2-ամինա-6-ալկոքսիբենզոթիազոլների հետ տարբեր արոմատիկ և հետերոցիկլիկ թթուների քլորանհիդրիդների ռեակցիայով քլորաֆորմի կամ ացետոն-դիօքսան խառնուրդի միջավայրում ստացել ենք համապատասխան ամիդներ, մի քանի քլորամիդներ և ամինաամիդներ, որոնք նկարագրված չեն գրականության մեջ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. L. Freedlander, F. A. Franch, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 66, 362 (1947) [C. A., 42, 3073d (1948)].
2. G. Tsatsas, N. Vassiliadou, Bull. soc. chim. France, 1962, 736 [C. A., 57, 1375c (1962)].
3. P. N. Bhargava, B. T. Belliga, J. Indian Chem. Soc., 35, 807 (1958) [C. A., 53, 1894d (1959)]; T. Takahashi, J. Okada, V. Yamamoto, J. Yakugaku Zasshi, 77, 645 (1937) [C. A. 51, 16435 (1957)].
4. А. Л. Миндзоян, А. А. Ароян, М. А. Калдриакян, Т. Р. Овсепян, Р. Ш. Ариакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 204 (1964).
5. Синтезы гетероциклических соединений 6, АН АрмССР, Ереван, 1963, 9.

6. Синтезы органических препаратов, 3, 134 ИЛ, Москва, 1949; *E. Profft, E. Runge, A. Jumar*, J. pr. Chem., [4] 1, 57 (1954) [C. A., 50, 987h (1956)]; *J. Buchi, G. Louener, L. Ragaz, H. Boniger*, Helv. Chim. Acta, 34, 278 (1951); *E. Profft*, Deut. Chem. Ztg., 2, 1947 (1950) [C. A., 45, 7544n (1951)].
7. *P. N. Bhargava, B. T. Baliga*, J. Indian Chem. Soc., 35, 807 (1958) [C. A., 53, 1894d (1959)]; *Н. Н. Мельников, Е. М. Черкасова*, ЖОХ, 14, 113 (1944); *R. Nen, Ber.*, 72, 1505 (1939); *M. Engelmann*, Пат. США, 2.019.529 [C. A., 30, 574d (1936)].

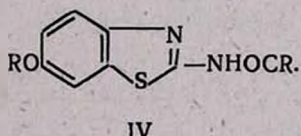
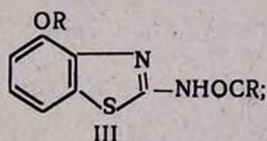
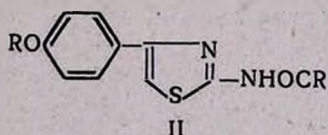
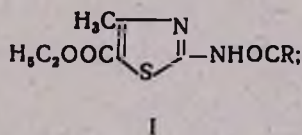
СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 4-(*п*-ГАЛОГЕНОФЕНИЛ)ТИАЗОЛИЛ-2-, 6-БРОМ- И 6-НИТРОБЕНЗОТИАЗОЛИЛ-2-АМИДОВ

А. С. АЗАРЯН, Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН, М. А. КАЛДРИКЯН и А. А. АРОЯН

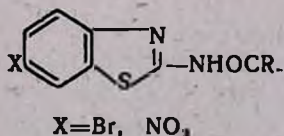
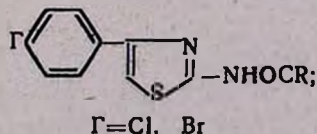
С целью изыскания новых соединений с бактерицидными и бактериостатическими свойствами синтезирован ряд 4-(*п*-галогенофенил)тиазолил-2-, 6-бром- и 6-нитробензотиазолил-2-амидов различных ароматических и гетероциклических кислот взаимодействием 2-амино-4-(*п*-галогенофенил)тиазолов, 2-амино-6-бром- и 2-амино-6-нитробензотиазолов с хлорангидридами соответствующих кислот в среде диоксана или смеси диоксан—ацетон (1:1).

2-Амино-4-(*п*-галогенофенил)тиазолы получены реакцией *п*-галогеноацетофенонов с тиомочевинной в присутствии йода. 2-Амино-6-бром- и 2-амино-6-нитробензотиазолы синтезированы действием *п*-бром- и *п*-нитроанилинов на роданистый аммоний в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии брома.

В предыдущих сообщениях [1,2] нами были описаны синтезы 4-метил-5-карбэтокситиазолил-2- (I), 4-(*п*-алкоксифенил)-тиазолил-2- (II), 4-алкоксибензотиазолил-2- (III) и 6-алкоксибензотиазолил-2-амидов (IV) различных ароматических и гетероциклических кислот, представляющих интерес для испытания их бактерицидных и бактериостатических свойств.

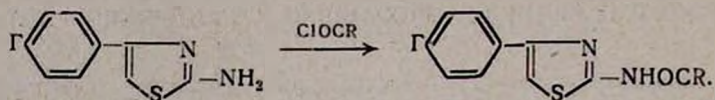


Продолжая исследования в этой области, мы задались целью синтезировать также аналоги вышеупомянутых соединений, а именно, 4-(*п*-галогенофенил)тиазолил-2-, 6-бром- и 6-нитробензотиазолил-2-амиды со следующими общими формулами:

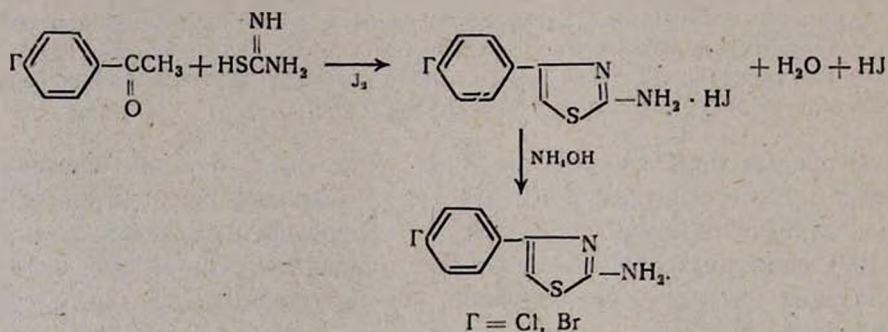


Получение таких соединений дало бы возможность проследить за изменениями бактерицидных и бактериостатических свойств при замене алкоксигрупп на галоген или нитро-группу в четвертом положении фенильного радикала и в шестом положении бензольного кольца в соединениях II и IV.

Синтез 4-(*n*-галогенофенил)тиазолил-2-амидов осуществлен нагреванием хлорангидридов различных ароматических и гетероциклических кислот с 2-амино-4-(*n*-галогенофенил)-тиазолами в среде диоксана:

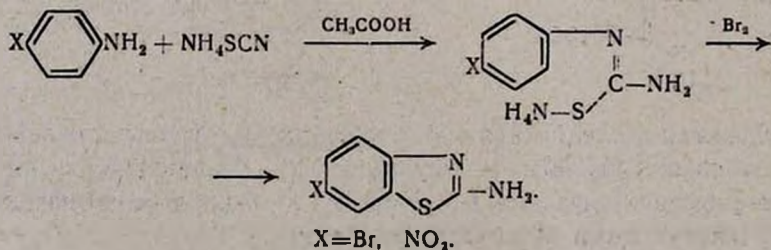


Необходимые для проведения этой реакции 2-амино-4-(*n*-галогенофенил)тиазолы были получены реакцией *n*-галогеноацетофенонов с тиомочевинной в присутствии йода по способу Додсона и Кинга [3]:



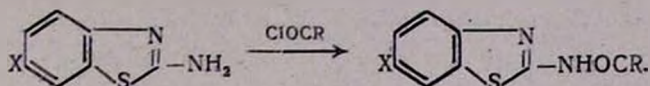
Синтезированные 4-(*n*-галогенофенил)тиазолил-2-амиды представляют собой светло-желтые кристаллические вещества, труднорастворимые в органических растворителях.

2-Амино-6-бромбензотиазол и 2-амино-6-нитробензотиазол были получены действием *n*-бром- и *n*-нитроанилинов на роданистый аммоний в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии брома



Попытка получить 2-амино-6-хлорбензотиазол из *n*-хлоранилина и роданистого аммония не дала удовлетворительных результатов. Нам не удалось в чистом кристаллическом виде получить 2-амино-6-хлорбензотиазол, хотя в литературе описан 70%-ый выход этого продукта [4].

2-Амино-6-бромбензотиазол и 2-амино-6-нитробензотиазол были введены в реакцию с различными хлорангидридами в среде смеси ацетон—диоксан (1:1):



Полученные амиды представляют собой желтоватые кристаллические вещества.

Экспериментальная часть

n-Галогенацетофеноны. Получены по описанному в литературе способу взаимодействием галогенобензолов с уксусным ангидридом в присутствии хлористого алюминия [5].

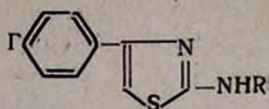
2-Амино-4-(*n*-галогенофенил)тиазолы. Смесь 0,1 моля *n*-галогеноацетофенона, 0,1 моля йода и 0,2 моля тиомочевины нагревают на водяной бане в течение 4 часов. Неостывшую еще массу переносят в стакан и по охлаждении растирают со 100 мл эфира. Фильтруют и промывают эфиром. Полученный йодгидрат 2-амино-4-(*n*-галогенофенил)тиазола нагревают со 130 мл воды до растворения. Горячий раствор подщелачивают гидроокисью аммония до щелочной реакции на лакмус. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 2-амино-4-(*n*-хлорфенил)тиазола 61,0%, т. пл. 164—165°. Найдено %: N 13,15; S 15,40. $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{SCl}$. Вычислено %: N 13,29; S 15,21. Выход 2-амино-4-(*n*-бромфенил)тиазола 54,0%, т. пл. 178—179°. Найдено %: N 10,80; S 12,43. $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{SBr}$. Вычислено %: N 10,98; S 12,56.

4-(*n*-Галогенофенил)тиазолил-2-амиды. 0,02 моля 2-амино-4-(*n*-галогенофенил)тиазола растворяют в 20 мл диоксана. Добавляют 0,01 моля хлорангидрида в 20 мл диоксана. Смесь кипятят в течение 1—2 часов. После выпаривания диоксана остаток кипятят с 70 мл воды и в горячем состоянии фильтруют. Эту операцию повторяют 2—3 раза. Полученные кристаллы высушивают (таблица 1).

2-Амино-6-бромбензотиазол и 2-амино-6-нитробензотиазол. Получены по описанному в литературе способу с некоторыми изменениями в деталях [1]. К смеси 0,1 моля *n*-броманилина или *n*-нитроанилина, 0,4 моля роданистого аммония в 180 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании в течение 1,5 часов прибавляют 0,1 моля брома в 75 мл ледяной уксусной кислоты с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднялась выше 30°. Затем нагревают на водяной бане в течение 2 часов и перемешивают при комнатной температуре еще 10 часов, фильтруют, промывают водой, фильтрат подщелачивают 25%-ным водным аммиаком. Кристаллы отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из 50%-ого спирта.

Выход 2-амино-6-бромбензотиазола 83,0%, т. пл. 210—212°. По литературным данным т. пл. 212°, 223°, 203° [6]. Найдено %: Br 34,91; N 12,22. $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{SBr}$. Вычислено %: Br 35,15; N 12,56.

Таблица 1



Г	R	Выход в %	Т. пл. в °C	Молекулярная формула	Анализ в %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
Cl	$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}$	79,4	204—205	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{SCl}$	7,76	8,12	9,26	9,28
Cl	$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}$	83,6	156—157	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{SCl}$	7,46	7,80	8,72	8,92
Cl	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$	91,2	234—235	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}$	7,73	7,98	18,52	18,27
Cl		90,0	152—153	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{SCl}$	9,23	9,18	10,38	10,52
Cl		88,5	197—198 (раз.)	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{SCl}$	8,01	7,89	8,84	9,03
Cl		94,2	205—206	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{SCl}$	7,60	7,85	8,64	8,98
Br	$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}$	89,3	177—178	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{SBr}$	7,50	7,19	8,34	8,23
Br	$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}$	80,5	155—156	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{SBr}$	6,81	6,94	7,55	7,94
Br	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$	78,2	245—247	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Br}$	6,84	7,08	15,97	16,22
Br		74,2	166—167	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{SBr}$	7,93	8,12	8,85	9,18
Br		89,0	106—107	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{SBr}$	6,83	7,01	8,10	8,03
Br		87,4	200—201	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{SBr}$	6,63	6,96	8,27	7,99

Выход 2-амино-6-нитробензотиазола 70,5%, т. пл. 240—243°. По литературным данным т. пл. 242—243°, 252° [7]. Найдено %: N 21,53; S 16,40. $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено %: N 21,74; S 16,53.

6-Бром- и 6-нитробензотиазолил-2-амиды. Смесь 0,05 моля хлорангидрида соответствующей кислоты в 100 мл ацетон—диоксана (1:1) и 0,1 моля 2-амино-6-бром- или 2-амино-6-нитробензотиазола нагревают на водяной бане в течение 1—2 часов. Фильтруют, промывают абсолютным ацетоном. Фильтр кипятят с водой 2—3 раза, пока фильтрат не становится прозрачным при прибавлении аммиака. Амиды перекристаллизовывают из этанола (таблица 2)..



Таблица 2

X	R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ					
					N		S		Br	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
Br	C_6H_4CO	75,0	195—197	$C_{14}H_9N_2OSBr$	8,51	8,40	9,81	9,60	23,97	24,00
Br	$n-C_3H_7OC_6H_4CO$	75,7	230—231	$C_{18}H_{11}N_2O_2SBr$	7,87	7,71	9,04	8,81	21,73	22,02
Br	$n-C_3H_7OC_6H_4CO$	79,9	197—200	$C_{16}H_{13}N_2O_2SBr$	7,79	7,42	8,80	8,43	20,93	21,20
Br	$n-C_3H_7OC_6H_4CO$	86,9	183—184	$C_{17}H_{15}N_2O_2SBr$	7,22	7,16	8,41	8,17	20,10	20,42
Br	$n-C_3H_7OC_6H_4CO$	86,9	183—185	$C_{17}H_{15}N_2O_2SBr$	7,40	7,16	8,53	8,17	20,07	20,42
Br	$n-C_3H_7OC_6H_4CO$	61,4	191—192	$C_{18}H_{17}N_2O_2SBr$	7,09	6,91	8,06	7,90	19,55	19,73
Br	$n-C_3H_7OC_6H_4CO$	89,1	190—191	$C_{18}H_{17}N_2O_2SBr$	6,82	6,91	8,15	7,90	19,86	19,73
Br	$n-C_3H_7OC_6H_4CO$	71,0	237—239	$C_{13}H_9N_2O_2S_2Br$	7,91	7,58	17,62	17,34	22,01	21,68
Br	$C_6H_5SO_2$	74,3	195—196	$C_{12}H_7N_2O_2SBr$	8,27	8,66	9,57	9,90	24,46	24,76
Br		64,3	265—267	$C_{16}H_9N_2O_2SBr$	7,30	7,51	8,56	8,57	21,68	21,43
Br		82,4	132—133	$C_{16}H_{11}N_2O_2SBr$	7,71	7,46	8,56	8,49	21,60	21,28
NO_2	$n-C_3H_7OC_6H_4CO$	75,9	195—197	$C_{18}H_{11}N_2O_4S$	12,95	12,76	9,36	9,71		
NO_2	$n-C_3H_7OC_6H_4CO$	78,7	210—211	$C_{16}H_{13}N_2O_4S$	12,00	12,24	8,96	9,32		
NO_2	$n-C_4H_9OC_6H_4CO$	81,0	217—218	$C_{18}H_{17}N_2O_4S$	11,60	11,31	8,45	8,61		
NO_2		45,4	202—203	$C_{16}H_9N_2O_4S$	11,98	12,38	9,36	9,45		

ՄԻ ՔԱՆԻ 4-(պ- ՀԱԼՈՓԵՆԱՖԵՆԻԼ) ԹԻԱԶՈԼԻԼ-2-, 6-ՔՐՈՄ- եվ 6-
ՆԻՏՐՈՔԵՆԶՈԹԻԱԶՈԼԻԼ-2-ԱՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ս. ԱԶԱՐՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆԶԱՆՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ հաղորդումների մեջ նկարագրված են 4-մեթիլ-6-կարբէթօքսի-թիազոլիլ-2-, 4-(պ-ալկօքսիֆենիլ)թիազոլիլ-2-, 4-(պ-ալկօքսիբենզոթիազոլիլ-2- և 6-ալկօքսիբենզոթիազոլիլ-2-ամիդների սինթեզները, նրանց բակտերիացիդ և բակտերիաստատիկ հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով: Շարունակելով հետազոտությունները այս բնագավառում, մենք նպատակահարմար գտանք սինթեզել նաև 4-(պ-հալոգենաֆենիլ)թիազոլիլ-2-, 6-բրոմ- և 6-նիտրոբենզոթիազոլիլ-2-ամիդներ:

4-(պ-հալոգենաֆենիլ)թիազոլիլ-2-ամիդների սինթեզն իրականացրել ենք արոմատիկ և հետերոցիկլիկ տարբեր թթուների քլորանհիդրիդները տաքացնելով 2-ամինա-4-(պ-հալոգենաֆենիլ)թիազոլների հետ դիօքսանի միջավայրում (աղ. 1): 2-Ամինա-4-(պ-հալոգենաֆենիլ)թիազոլները ստացել ենք թիոմիդանյութի հետ լողի ներկայությամբ պ-հալոգենացենոֆենոնների ռեակցիայով:

պ-Բրոմ- և պ-նիտրոանիլինները սառցային քացախաթթվի միջավայրում ամոնիումի ռոդանատի հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելով ստացել ենք 2-ամինա-6-բրոմ- և 2-ամինա-6-նիտրոբենզոթիազոլներ: Վերջիններս տարբեր թթուների քլորանհիդրիդների հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելով սինթեզել ենք համապատասխան բենզոթիազոլիլ-2-ամիդներ (աղ. 2):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, М. Л. Калдрикян, Т. Р. Овсепян, Р. Ш. Аршакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 204 (1964).
2. А. Л. Мнджоян, М. А. Калдрикян, Р. Г. Мелик-Оганджян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 19, 51 (1966); А. Л. Мнджоян, А. С. Азарян, М. А. Ирадян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 19, 127 (1966).
3. R. M. Dodson, L. C. King, J. Am. Chem. Soc., 67, 2242 (1945).
4. A. T. Blomguist, L. J. Dluguid, J. Org. Chem., 12, 718 (1947).
5. Синтезы органических препаратов, т. 1, стр. 104, ИЛ, Москва, 1949.
6. P. N. Bhargava, B. T. Ballga, J. Indian Chem. Soc., 35, 807 (1958) [С. А., 53, 18941g (1959)].
7. T. Takahasi, J. Okada, J. Pharm. Soc. Japan, 75, 277 (1955). [С. А., 50, 1777e (1956)]; E. Ochiai, K. Kokeguchi, M. Shitizu, H. Nishizawa, J. Pharm. Soc. Japan, 63, 258 (1943) [С. А., 45, 5153 (1951)].

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУР АЛКАЛОИДОВ

1. НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АРМЕПАВИНА

А. Л. МНДЖОЯН, В. А. МНАЦАКАНЯН, Р. А. АЛЕКСАНЯН и Н. О. СТЕПАНЯН

Синтезировано 22 производных алкалоида армепавина, из которых 17 описываются впервые. Установлено, что метилирование или этилирование фенольного гидроксильного в молекуле производных армепавина приводит к изменению гипертензивных свойств на гипотензивные.

Предполагается, что гипо- гипертензивное действие производных армепавина обусловлено непосредственным влиянием на мышечные элементы стенок периферических сосудов.

Несмотря на бурное развитие химии синтетических лекарственных веществ, природные соединения, в том числе и алкалоиды, продолжают вполне заслуженно привлекать внимание химиков-органиков.

Многие алкалоиды (морфин, атропин, кокаин, резерпин и др.)—широко применяемые лекарственные препараты. Наряду с этими алкалоидами из растений выделено большое число оснований, не нашедших применения в медицинской практике из-за их токсичности или нежелательных побочных действий. Поэтому не менее важной, чем поиски новых алкалоидов, является работа по изменению структур известных алкалоидов с целью получения биологически эффективных соединений.

Алкалоид армепавин, впервые выделенный в 1935 году Коноваловой, Юнусовым и Ореховым [1] из закавказских видов дикорастущего мака — *Papaver armeniacum* и *P. floribundum*, является главным алкалоидом также растения *P. fugax* Poir [2], широко распространенного на территории Армянской ССР. Поэтому изучение свойств производных, полученных из этого алкалоида, приобретало для нас определенный смысл и интерес.

По данным Шарапова [3], первым изучившего фармакологию армепавина, хлоргидрат алкалоида является судорожным ядом, нарушающим сердечную деятельность.

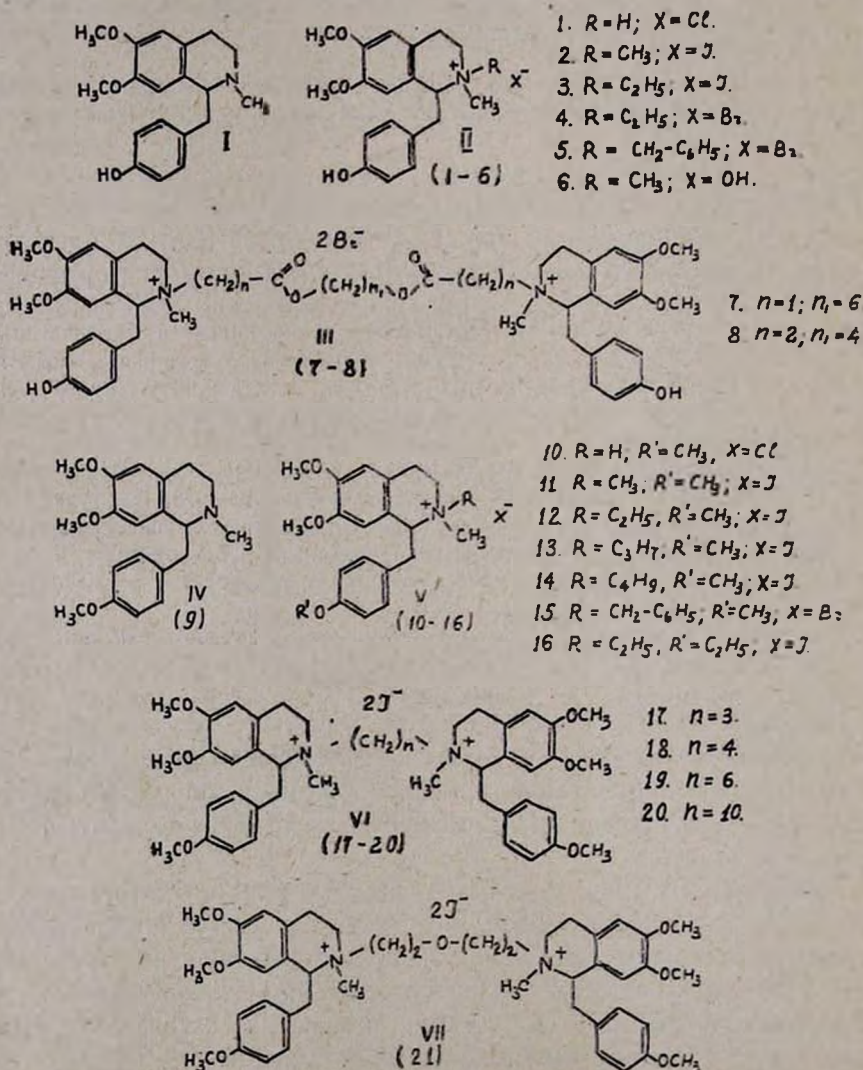
Настоящая работа носит поисковый характер: цель ее в синтезе и выявлении сравнительно активных представителей среди различного типа производных армепавина, свойства которых могли бы ориентировать нас в последующем синтезе новых препаратов избирательного действия.

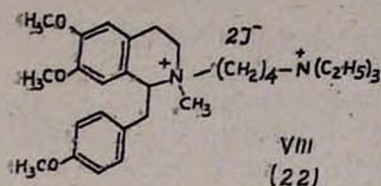
Армепавин (I), как это видно из его формулы, представляет собой 1-(*п*-оксibenзил)-N-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин и содержит два реакционноспособных центра: третичный аминный азот и фенольный гидроксил. Являясь алкалоидом с ясно выраженными основными свойствами, армепавин сравнительно легко образует четвертичные аммониевые соли. Используя это, мы полу-

чили ряд соединений с общей формулой II и четвертичные соли армепавина с β, β' -дибромдипропионатом бутандиола-1,4 и с дибромди-ацетатом гександиола-1,6 (III).

Водород гидроксильной группы армепавина способен замещаться на алкильные радикалы. Так, при реагировании с диазومتаном армепавина гладко метилируется в О-метилармепавин (IV), а при действии на алкалоид рассчитанным количеством этилата натрия и йодистым этилом образуется йодэтилат О-этилармепавина.

О-Метилармепавин, так же как и армепавин, легко присоединяет к азоту галоидные алкилы, что позволило нам получить ряд его четвертичных аммонийных солей с общей формулой V и VI, и четвертичные соли основания с β, β' -дидодиэтиловым эфиром (VII) и йодэтилатом δ -диэтиламинобутилийодида (VIII).





Из полученных 22 производных армепавина 17 (вещества с формулами 3—8, 12—22) описываются впервые.

Структурное сходство производных армепавина с папаверином служило основанием для изучения, первым делом, их спазмолитических свойств.

Эти свойства изучались на отрезках кишечника кошки при спазме, вызванном хлористым барием, и на сосудах изолированного (по методу Кравкова—Писемского) уха кролика. Влияние препаратов на кровяное давление и дыхание изучалось на наркотизированных гексеналом кошках, на коронарное кровообращение — по методу, описанному Кавериной [4], на спазм бронхальной мускулатуры — по методу Концет и Рёсслер [5] в модификации Турпаева [6]. Действие некоторых из вышеуказанных соединений на периферические холинореактивные структуры изучалось реакцией кровяного давления при электрическом раздражении шейного участка блуждающего нерва. Общее действие и токсичность были изучены только у йодэтилата О-метилармепавина на белых мышах весом в 17 граммов.

Все производные армепавина заметным образом влияют на кровяное давление. Так, четвертичные аммониевые соли самого армепавина (формулы 3—8) проявляют ясно выраженную гипертензивную активность, в то время как четвертичные аммониевые соли О-метил- и О-этилармепавина (формулы 10—22) вызывают гипотензивный эффект. Это показывает, что такое небольшое структурное изменение молекулы армепавина, как алкилирование фенольного гидроксила, способно приводить к качественно противоположному фармакологическому свойству. Наиболее длительным гипотензивным действием обладают йодэтилат О-метилармепавина и йодэтилат О-этилармепавина, которые в дозах 1 мг/кг понижают кровяное давление на 15—20 мм ртутного столба в течение 15—20 минут.

С целью анализа типо- и гипертензивного действия производных армепавина были поставлены опыты на изолированном ухе кролика. При этом было обнаружено, что вещества, обладающие гипертензивным действием, например, четвертичная соль армепавина с дибромацетатом гександиола-1,6 и йодэтилат армепавина в концентрации 1×10^{-7} , уменьшают количество питательной жидкости, оттекающей из сосудов уха, на 25—30%, в то время как гипотензивные вещества — йодэтилат О-метилармепавина и йодэтилат О-этилармепавина в концентрациях 1×10^{-7} и 1×10^{-6} увеличивают количество питательной жидкости на 15—20%. На основании этих данных можно допустить, что гипо- и гипертензивное действие производных армепавина зависит, преимущественно, от их непосредственного влияния на мышечные элементы стенок периферических сосудов.

Из всех испытанных соединений только йодэтилат О-метилармепавина обладает коронарорасширяющим действием. При внутривенном введении в дозе 1—2 мг/кг наркотизированным уретаном кошкам он увеличивает объем крови, оттекающей из коронарного синуса, на

30—40% в течение 40—50 минут. Однако более высокая токсичность этого препарата в сравнении с папаверином (в 3,5—4 раза) ограничивает его практическое значение.

При изучении влияния производных армепавина на экспериментальный прозериновый бронхоспазм оказалось, что при внутривенном введении все они в дозах 3—5 мг/кг уменьшают спазм бронхов, вызванный прозеринном, на 30—40%.

Исследование действия полученных препаратов на отрезках кишечника кошки показало, что они в концентрациях $1 \cdot 10^{-7}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ не влияют на спазм кишечника, вызванный хлористым барием.

Экспериментальная часть

О-Метилармепавин. 10 г (0,032 моля) армепавина растворялось в 20 мл абсолютного метанола, к раствору прибавлялось 200 мл эфирного раствора 3,2 г (0,076 моля) диазометана. Смесь оставлялась стоять 10 часов при 15°C, затем прибавлялось еще 300 мл эфирного раствора 4,8 г (0,114 моля) диазометана, и смесь оставлялась стоять еще 20 часов при 15—20°C. Эфир и избыток диазометана удалялись при пониженном давлении без нагревания. Остаток растворялся в 50 мл эфира. Раствор фильтровался и упаривался до объема 20 мл. После часового стояния О-метилармепавин кристаллизовался в виде белых игл. Выход 9 г.

Йодэтилат О-этилармепавина. К раствору 0,94 г (0,003 моля) армепавина в 20 мл абсолютного этанола прибавлялся раствор (0,003 моля) этилата натрия в 20 мл абсолютного этанола. Смесь кипятилась 2 часа на водяной бане, затем прибавлялось к ней 5 мл йодистого этила и кипячение продолжалось еще 2 часа. Спирт и избыток йодистого этила отгонялись при пониженном давлении. Остаток растворялся в 10 мл метанола, к раствору прибавлялось 5 мл абсолютного эфира. После 4-х часового стояния йодэтилат О-этил-армепавина кристаллизовался в виде белых игл. Выход 0,91 г.

β,β'-Дибромдипропионат бутандиола-1,4. К 15,5 г (0,09 моля) хлорангидрида β-бромпропионовой кислоты прибавлялось 3,6 г (0,04 моля) бутандиола-1,4. Смесь оставлялась стоять на 16 часов, затем нагревалась 2 часа при 80—100° и фракционировалась в вакууме. Выход фракции, кипящей при 191—192°/3 мм составил 8 г или 55,5% теоретического количества. Найдено %: Br 44,02. $C_{10}H_{18}O_4Br_2$. Вычислено %: Br 44,38.

Дибромдиацетат гександиола-1,6. К 36,2 г (0,23 молям) хлорангидрида бромуксусной кислоты прибавлялось 10 г (0,085 моля) гександиола-1,6. Смесь нагревалась при 75—90° в течение 5 часов. Избыток хлорангидрида бромуксусной кислоты отгонялся при пониженном давлении. Остаток перегонялся в вакууме. Выход фракции, кипящей при 198—200°/4 мм, составил 24 г или 78,8% теоретического

Таблица производных армепавина

№№ п/п по формулам I—VIII	Молекулярная формула	Выход в %	Т. пл. в °С	Удельное вращение плоскости поляризации света	Значение Rf на хроматограмме	А н а л и з в %								№№ п/п
						Г а л о н д		С		Н		N		
						вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	C ₁₉ H ₂₄ ClNO ₃ **	88	151—152	[α] _D ¹⁰ = -97 (C = 3,78; H ₂ O)	0,68	10,13	10,31							1
2	C ₂₀ H ₂₆ JNO ₃ **	78,5	200—201	[α] _D ²⁰ = -119 (C = 1,46; H ₂ O)	0,71	27,91	28,12							2
3	C ₂₁ H ₂₈ INO ₃	83,4	229—230,5	[α] _D ²⁰ = -124 (C = 1,92; CH ₃ OH)	0,73	27,03	27,56							3
4	C ₂₁ H ₂₈ BrNO ₃	66	109*	[α] _D ¹⁵ = -118 (C = 2,25; CH ₃ OH)	0,72	18,9	18,41							4
5	C ₂₆ H ₃₀ BrNO ₃	91	147—152	[α] _D ¹⁵ = -59,5 (C = 1,99; CH ₃ OH)	0,72	16,49	16,19							5
6	C ₂₀ H ₂₇ NO ₄	97	—	[α] _D ²⁰ = -171 (C = 1,2; H ₂ O)	0,69									6
7	C ₄₈ H ₈₂ Br ₂ N ₂ O ₁₀	70	135*	[α] _D ¹⁵ = -115 (C = 2,29; CH ₃ OH)	0,73	16,03	16,61	57,83	57,44	6,26	6,74	2,81	2,88	7
8	C ₄₈ H ₈₂ Br ₂ N ₂ O ₁₀	78	169—173	[α] _D ¹⁵ = -109 (C = 2,55; CH ₃ OH)	0,71	16,03	16,27	57,83	57,64	6,26	6,35	2,81	3,13	8
9	C ₂₀ H ₂₅ NO ₃ **	86	63—64	[α] _D ²⁰ = -85 (C = 1,5; CH ₃ OH)	0,76			73,36	73,52	7,69	7,51	4,27	4,39	9
10	C ₂₀ H ₂₆ ClNO ₃	75	200—201	[α] _D ¹⁵ = -102 (C = 2,41; H ₂ O)	0,77	9,76	9,95							10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
11	$C_{21}H_{28}INO_3^{**}$	94	132—134	$[\alpha]_D^{20} = -126$ ($C = 1,9$; CH_3OH)	0,78	27,03	27,15							11
12	$C_{22}H_{30}INO_3$	82	183—184	$[\alpha]_D^{15} = -121$ ($C = 1,76$; CH_3OH)	0,76	26,25	26,65							12
13	$C_{23}H_{32}INO_3$	71	121*	$[\alpha]_D^{10} = -95$ ($C = 1,88$; CH_3OH)	0,79	25,49	24,85							13
14	$C_{24}H_{34}INO_3$	59	118*	$[\alpha]_D^{15} = -106$ ($C = 1,59$; CH_3OH)	0,82	24,81	24,79							14
15	$C_{27}H_{32}BrNO_3$	79	111*	$[\alpha]_D^{15} = -63$ ($C = 1,85$; CH_3OH)	0,81	16,09	15,78							15
16	$C_{23}H_{32}INO_3$	63	186—187	$[\alpha]_D^{15} = -132$ ($C = 1,75$; CH_3OH)	0,78	25,49	25,77							16
17	$C_{43}H_{56}J_2N_2O_6$	84	154*	$[\alpha]_D^{21} = -65$ ($C = 1,14$; CH_3OH)	0,73	26,69	26,77	54,32	54,46	5,93	6,15	2,94	3,21	17
18	$C_{44}H_{58}J_2N_2O_6$	83	141*	$[\alpha]_D^{21} = -88$ ($C = 1,77$; CH_3OH)	0,76	26,30	26,26	55,65	55,32	6,29	6,21	2,90	2,72	18
19	$C_{46}H_{62}J_2N_2O_6$	96	131*	$[\alpha]_D^{21} = -87$ ($C = 2,98$; CH_3OH)	0,78	25,56	25,31	55,91	56,09	6,59	6,29	2,82	2,92	19
20	$C_{30}H_{40}J_2N_2O_6$	85	115*	$[\alpha]_D^{21} = -84$ ($C = 1,9$; CH_3OH)	0,81	24,19	24,07	57,25	57,21	6,72	6,83	2,67	2,6	20
21	$C_{44}H_{58}J_2N_2O_7$	73	114*	$[\alpha]_D^{24} = -77$ ($C = 0,75$; CH_3OH)	0,78	25,87	25,85	53,88	53,96	5,96	6,15	2,85	2,77	21
22	$C_{30}H_{40}J_2N_2O_3$	70,5	128*	$[\alpha]_D^{22} = -67$ ($C = 1,03$; CH_3OH)	0,67	34,36	34,61	48,78	48,31	6,55	6,42	3,79	3,93	22

* Аморфные вещества. Дана температура начала размягчения.

** По литературным данным [1], для 1 т. пл. 151—152; для 2 т. пл. 199—200; для 9 т. пл. 63—64, $[\alpha]_D = -84,48$ (в $CHCl_3$), для 11 т. пл. 135—136°.

количества. На холоду дибромдиацетат гександиола кристаллизуется. Т. пл. 38°. Найдено %: Br 44,13. $C_{10}H_{18}O_4Br_2$. Вычислено %: Br 44,36.

Четвертичные соли армепавина и О-метилармепавина. К раствору основания в смеси этанол—толуол (1:5) прибавлялся пятикратный избыток галоидного алкила. В случаях получения солей армепавина с β,β' -дибромдипропионатом бутандиола и дибромдиацетатом гександиола, а также солей О-метилармепавина с дийодалканами, β,β' -дийоддиэтиловым эфиром и йодэтилатом δ -диэтиламинобутилийодида основания брались в полторакратном избытке по отношению к галоидным соединениям. Смесь нагревалась 2—8 часов на водяной бане, упаривалась досуха при пониженном давлении, и соль кристаллизовалась или многократно переосаждалась из метанольного раствора прибавлением эфира.

Оксиметилат армепавина. Раствор 1,5 г (0,0032 моля) йодметилата армепавина в 20 мл дистиллированной воды взбалтывался в течение 3 часов с 0,93 г (0,004 моля) свежееосажденной окиси серебра. Смесь фильтровалась. Фильтрат составлял 19,5 г 5,65% раствора оксиметилата армепавина (на нейтрализацию 1 г раствора в присутствии метилового красного расходовалось 1,64 мл 0,0985 н HCl). Реакция раствора на йод (6н HNO_3 , крахмал, KNO_3) отрицательная.

Хроматографирование. Полученные соединения хроматографировались нисходящим методом на бумаге в системе бутанол—вода—уксусная кислота (10:3:1).

Все испытанные соединения проявлялись реактивом Драгендорфа в виде индивидуальных пятен.

Применялась бумага марки „Б“, плотностью 85, производства Ленинградской бумажной фабрики им. Володарского.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 VII 1965

ԱՎԱԼՈՒԴՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՁԵՎԱՓՈԽՈՒՄ

I. ԱՐՄԵՊԱՎԻՆԻ ՈՐՈՇ ԱՇԱՅՅԱԼՆԵՐ

Ա. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ, Վ. Ա. ՄԵԱՅԱԿԱՆՅԱՆ, Բ. Ա. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ և Ն. Օ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սույն հետազոտության նպատակն է եղել բացահայտել արմեպավինի ածանցյալների քիմիական կառուցվածքի և կենսաբանական ազդեցության միջև հղած կապը, որը հնարավորություն կտա հետագա սինթեզներն ավելի նպատակաւաջ կատարել:

Այդ շարքի միացությունների ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ արմեպավինի ամոնիումային չորրորդալին աղերը նկատելի

կերպով բարձրացնում են ենթափորձալին կենդանիների արյան ճնշումը, մինչդեռ նրանց Օ-մեթիլալին և Օ-էթիլալին ածանցյալներն օժտված են հիպոտենզիվ հատկությամբ:

Այսպիսով քիմիական կառուցվածքի նմանօրինակ փոփոխությունը որոշակիորեն անդրադառնում է նրանց կենսաբանական ազդեցության բնույթի վրա և թեւադրում է հետագա սինթեզների ուղղությունը:

Մեր հետազոտության արդյունքները թույլ են տալիս ասելու, որ արյան ճնշման վրա ալդ միացությունների ունեցած ազդեցության մեջ որոշակի դեր է խաղում նրանց միոտրոպ հատկությունը:

Ուսումնասիրված միացություններից մի քանիսը լալնացնում են սրտի պսակաձև անոթները: Նրանցից համեմատաբար ամենաակտիվը Օ-մեթիլարմեպավինի լողէթիլատն է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Բ. Ա. Կոնովալով, Շ. Յ. Յուսով, Ա. Մ. Օրեխով, Եղ., 68, 2158 (1935); 68, 2277 (1935); ЖОХ 10, 641 (1940).
2. Շ. Յ. Յուսով, Յ. Ա. Մնացական, Օ. Դ. Աքրամով, ԴԱՆ ՄՀՍՍՐ, № 8, 43 (1961).
3. Մ. Մ. Շարապով, Փարմաколог. и токсикол., 13, № 4, 44 (1950).
4. Ն. Յ. Կաверина, Փармаколог. и токсикол., 21, № 1, 39 (1958).
5. Н. Konzett, R. Rössler, Arch. exp. Path. und Pharm., 195, 71 (1940).
6. Դ. Մ. Կурпачев, Физиолог. журнал СССР, 39, (6), 732 (1953).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.065.56+66.067

ПРОМЫВКА ОСАДКОВ С ВЫТЕСНЕНИЕМ МАТОЧНОГО РАСТВОРА ПРОМЫВНОЙ ЖИДКОСТЬЮ

С. Б. БАДАЛЯН и С. О. НАЛЧАДЖЯН

Выведена формула для приближенного расчета режимов противоточной промывки осадков с применением вытеснения маточного раствора промывной жидкостью в слоях осадков на фильтрах. Приведен способ экспериментального определения коэффициентов проскока промывной жидкости при промывке слоев осадков на фильтре — параметры, необходимые для расчетов. Опыты осуществлены на кремнегеле в содовой среде.

Показано, что при практических значениях коэффициентов проскока промывной жидкости применение промывки осадков на фильтрах дает значительную экономию средств.

В химических производствах часто осуществляется процесс разделения суспензии на нерастворимый осадок и раствор, содержащий растворенные компоненты. После фильтрования в осадке остается определенное количество маточного раствора, для удаления которого осадок или дополнительно промывается на фильтре, или взмучивается и фильтруется противотоком. Промывка осадка на фильтре удобна с технологической точки зрения и экономична, но при необходимости глубокой промывки осадка от маточного раствора и при наличии существенной адсорбции растворимых компонентов твердой фазой осадка приходится применять повторные взмучивания и фильтрования.

Предварительный расчет пределов оптимального режима на основе лабораторных данных значительно сокращает объем опытно-заводских исследований и исключает возможность ошибок.

Необходимое число промывок (взмучиваний и фильтрования) при противоточном режиме без промывки осадков на фильтрах по Бруку (1) определяется следующей формулой [1]:

$$n = \frac{\lg \left[\frac{K_{\phi}}{K_k} (d - 1) + 1 \right]}{\lg d}, \quad (1)$$

где n — число промывок, K_{ϕ} — концентрация исходного маточного раствора, K_k — концентрация маточного раствора в промытом осадке, d — соотношение объема жидкости, применяемой при каждом взмучивании, к объему жидкости, оставшейся в осадках.

В практических условиях промывка осадка на фильтре применяется и при противоточной промывке со взмучиванием, что не учтено в формуле Брука.

Ниже приводится вывод приближенной формулы для расчета режимов противоточной промывки с применением промывки на фильтре частью фильтрата от ступени, предыдущей по направлению движения жидкости.

В выводе формулы учтено также наличие адсорбции растворимого компонента твердой фазой осадка.

Применяем следующие обозначения: B — объем жидкости в осадке, $ж$ — объем жидкости, применяемой для взмучивания, V — объем жидкости, применяемой для промывки осадка на фильтре, ΔV — объем проскока применяемой жидкости (от V), α — коэффициент адсорбции растворимого компонента твердой фазой осадка (по формуле 2), G_n , G_m — количество растворимого компонента в осадке, Φ_n , Φ_m — количества растворимого компонента в фильтрате, относящиеся к единице веса нерастворимой части твердой фазы осадков; C_n , D_n — концентрация жидкой фазы по ступени n ; n , m — порядковые обозначения жидких фаз по направлению движения жидкости, начиная от исходной промывной жидкости.

В приближенном расчете принимаем, что количество адсорбированного твердой фазой осадка растворимого компонента пропорционально концентрации жидкой фазы.

В этом случае общее количество растворимого компонента в осадке можно представить следующей формулой:

$$G_m = \alpha D_m + B D_m \quad (2)$$

или

$$G_m = (\alpha + B) D_m. \quad (2')$$

Если осуществить промывку на фильтре жидкой фазой предыдущей ступени и принять, что ΔV — объем промывной жидкости, проходящей через слой осадка, не вытесняя маточного раствора, то для G_m получаем следующее выражение:

$$G_m = [\alpha + B - (V - \Delta V)] D_m + D_{m-1} (V - \Delta V). \quad (2'')$$

Концентрация получаемого при этом фильтрата будет отличаться от D_m , концентрации маточника осадка, вследствие некоторого разбавления за счет проскока промывной жидкости в количестве ΔV с концентрацией D_{m-1} . Для расчета можем принять эквивалентную данным условиям математическую схему представления процесса промывки осадка с проскоком промывной жидкости. Принимаем, что взмучивание осуществляется количеством жидкости, равным не $ж$, а $ж + (\Delta V + \Delta V')$, а промывка осадка осуществляется объемом жидкости, равным $V - (\Delta V + \Delta V')$, без проскока. При этом, наряду с разбавлением фильтрата объемом промывной жидкости, равным ΔV , представляется разбавление маточного раствора в осадке объемом

$\Delta V'$, приводящее концентрацию маточника к значению, равному концентрации фильтрата.

По условиям сохранения количества компонентов в осадке и фильтрате имеем следующую зависимость:

$$\frac{\Delta V'}{\Delta V} = \frac{B - V + \Delta V}{\mathcal{K} + V - \Delta V} \quad (3)$$

или

$$\frac{\Delta V' + \Delta V}{\Delta V} = \frac{\mathcal{K} + B}{\mathcal{K} + V - \Delta V} \quad (4)$$

Если обозначить $\Delta V + \Delta V' = \Delta V_B$, где ΔV_B — предполагаемое количество дополнительно применяемого для репульпации объема жидкости из V , то получим:

$$\Delta V_B = \frac{\Delta V (\mathcal{K} + B)}{\mathcal{K} + V - \Delta V} \quad (5)$$

Выражение для G_m в этом случае равно

$$G_m = [B + \alpha - (V - \Delta V_B)] D_m + D_{m-1} (V - \Delta V_B), \quad (6)$$

где G_m обозначает концентрацию фильтрата с учетом разбавления за счет проскока (ΔV).

Расчет не учитывает дополнительной десорбции за счет „разбавления“ маточного раствора в осадке.

Количество растворенного компонента в фильтрате Φ_m — будет следующее:

$$\Phi_m = (\mathcal{K} + V) D_m \quad (7)$$

На ступень обработки m поступает фильтрат из ступени $(m-1)$ и осадок из ступени $(m+1)$. По условиям материального баланса имеем равенство:

$$\begin{aligned} (\mathcal{K} + V) D_{m-1} + [B + \alpha - (V - \Delta V_B)] D_{m+1} + D_m (V - \Delta V_B) = \\ = (\mathcal{K} - V) D_m + [B + \alpha (V - \Delta V_B)] D_m + D_{m-1} (V - \Delta V_B), \end{aligned} \quad (8)$$

преобразование которого дает

$$\frac{D_{m+1} - D_m}{D_m - D_{m-1}} = \frac{\mathcal{K} + \Delta V_B}{B + \alpha - (V - \Delta V_B)} \quad (8')$$

Вводим следующие коэффициенты:

$$K_1 = \frac{\mathcal{K}}{B}; \quad K_2 = \frac{V}{B}; \quad K_3 = \frac{\Delta V}{V}; \quad K_4 = \frac{V - \Delta V_B}{B};$$

$$K_5 = \frac{\alpha}{B} \quad \text{и} \quad M = \frac{D_{m+1} - D_m}{D_m - D_{m-1}}.$$

Как видно из формулы (8'), M постоянная величина, не зависящая от m для данных условий промывки.

Выразив M через вводимые коэффициенты, получим:

$$M = \frac{K_1 + K_2 - K_4}{1 + K_3 - K_4}. \quad (9)$$

Для K_4 имеем:

$$K_4 = K_2 - \frac{K_2 \cdot K_3 (K_1 + 1)}{K_1 + K_3 - K_2 \cdot K_3}. \quad (10)$$

Из условия

$$M = \frac{D_{m+1} - D_m}{D_m - D_{m-1}} \quad (11)$$

получаем

$$D_m = D_1 + (D_2 - D_1) \frac{M^{m-1} - 1}{M - 1}. \quad (12)$$

По принятому нами порядку обозначения ступеней обработки количество filtrаций с учетом фильтрации исходной суспензии — $(m - 1)$, выразится следующей формулой:

$$m - 1 = \frac{\log \left[\frac{D_m - D_1}{D_2 - D_1} (M - 1) + 1 \right]}{\log M}. \quad (13)$$

Для определения величины сокращения требуемых поверхностей фильтрации и числа обработок (взмучивание и фильтрация) при применении промывки осадков на фильтрах необходимо найти формулы для расчета обоих способов промывки.

При условии $K_3 = 0$ формула (13) примет следующий вид:

$$n - 1 = \frac{\log \left[\frac{C_n - C_1}{C_2 - C_1} (K_1 - 1) + 1 \right]}{\log K_1}, \quad (14)$$

где $n - 1$ — необходимые стадии фильтрации без промывки осадков на фильтре, т. е. имеем выражение, идентичное формуле (1), предложенной Бруком.

При сравнении количества растворимого компонента в промытом осадке принимаем в обоих случаях равными, следовательно, имеем:

$$[B + \alpha - (V - \Delta V_B)] D_2 + (V - \Delta V_B) D_1 = (B + \alpha) C_2. \quad (15)$$

Из равенства (15) и тождества

$$D_1 (B + \alpha) = C_1 (B + \alpha) \quad (16)$$

(так как $C_1 = D_1$) получаем следующее уравнение:

$$[B + \alpha - (V - \Delta V_B)] (D_2 - D_1) = (B + \alpha) (C_2 - C_1) \quad (17)$$

или, выражая уравнение коэффициентами

$$D_2 - D_1 = (C_2 - C_1) \frac{1 + K_3}{1 + K_3 - K_4}. \quad (18)$$

Замещая в формуле (13) выражение (18) для $(D_2 - D_1)$ и учитывая, что $D_1 = C_1$ и $D_m = C_n$, получаем

$$m - 1 = \frac{\log \left[\frac{C_n - C_1}{C_2 - C_1} \left(\frac{K_1 + K_2}{1 + K_3} - 1 \right) + 1 \right]}{\log M}. \quad (19)$$

При расчете требуемых поверхностей фильтрации в одном и другом случае следует учитывать, что для фильтрации жидкости, находящейся в суспензии, требуется поверхности вдвое меньше, чем для пропускания такого же объема через уже образованный слой осадка за данный отрезок времени [2].

При фильтрации из пульпы объема жидкости, равного \mathcal{K} , требуется поверхность

$$S_n = \gamma \cdot \mathcal{K}, \quad (20)$$

где S_n — поверхность фильтрации, а γ — коэффициент, зависящий от скорости фильтрации в данных условиях.

Поверхность, требуемая для фильтрации объема жидкости \mathcal{K} из пульпы и одновременной фильтрации промывной жидкости объемом V , выражается следующей формулой:

$$S_m = \gamma \cdot \mathcal{K} + 2\gamma V \quad \text{или} \quad S_m = \gamma (\mathcal{K} + 2V). \quad (21)$$

Требуемые поверхности фильтрации при противоточной промывке с применением промывки на фильтре (A_m) и без нее (A_n) будут

$$A_m = (m - 1) \gamma (\mathcal{K} + 2V), \quad (22)$$

$$A_n = (n - 1) \gamma \cdot \mathcal{K}. \quad (23)$$

Если во всех стадиях фильтрации и промывки скорости фильтрации неодинаковы, то в приближенных расчетах следует применять величину γ , соответствующую средней скорости фильтрации.

В таблице 1 приведены расчетные параметры сравнения двух способов промывки заданного осадка при разных практических значениях K_1 , K_2 и K_3 ; K_3 принято равным 1,1.

Полученные расчетные данные показывают, что при способе промывки на фильтре значительно сокращается требуемая поверхность фильтрации и еще больше — кратность обработки (взмучивание и фильтрация), даже при 20%-ном проскоке промывной жидкости. Эффективность растет с увеличением K_2 и уменьшением K_1 , а также с увеличением степени промывки осадка $(C_n - C_1)/(C_2 - C_1)$. Для предварительного расчета оптимального режима промывки заданного осадка необходимы лабораторные данные по коэффициенту проскока при промывке осадка на фильтре.

Ниже приводится пример лабораторного определения коэффициента проскока промывной жидкости при промывке на фильтре. Для

Таблица 1

$\frac{C_n - C_1}{C_2 - C_1}$	K_1	K_2	$n - 1$	$K_3 = 0$		$K_3 = 0,1$		$K_3 = 0,2$	
				$\frac{n - 1}{m - 1}$	$\frac{A_n}{A_m}$	$\frac{n - 1}{m - 1}$	$\frac{A_n}{A_m}$	$\frac{n - 1}{m - 1}$	$\frac{A_n}{A_m}$
10	1,6	0,85	4,56	3,28	1,59	2,81	1,36	2,46	1,19
100	1,6	0,85	10,25	3,8	1,84	3,39	1,64	2,98	1,44
1000	1,6	0,85	16,3	4,25	2,06	3,64	1,76	3,21	1,56
10000	1,6	0,85	22,45	4,41	2,14	3,81	1,85	3,34	1,62
10	1,6	1,05	4,56	—	—	3,96	1,72	2,75	1,19
100	1,6	1,05	10,25	—	—	4,88	2,12	3,6	1,56
1000	1,6	1,05	16,3	—	—	5,26	2,28	4,0	1,73
10000	1,6	1,05	22,45	—	—	5,53	2,4	4,26	1,85
10	2,5	0,85	3,19	2,4	1,43	2,11	1,26	1,95	1,16
100	2,5	0,85	5,93	2,57	1,53	2,27	1,35	2,07	1,23
1000	2,5	0,85	8,73	2,63	1,57	2,33	1,39	2,15	1,28
10000	2,5	0,85	11,5	2,67	1,59	2,36	1,41	2,17	1,29
10	2,5	1,05	3,19	—	—	2,81	1,52	2,36	1,28
100	2,5	1,05	5,93	—	—	3,04	1,65	2,55	1,39
1000	2,5	1,05	8,73	—	—	3,14	1,71	2,64	1,44
10000	2,5	1,05	11,5	—	—	3,19	1,74	2,67	1,45

опытов нами был выбран коллоидный осадок, склонный к образованию трещин и капилляров—силикагель в содовой среде. Определение коэффициента проскока при промывке слоя осадка осуществлялось следующим образом. Фильтрация исходной суспензии прекращалась при исчезновении слоя жидкости над осадком путем прекращения вакуума и ввода под нутч атмосферного воздуха. На осадок осторожно наливалась промывная жидкость, и фильтрование продолжалось до образования в осадке трещин. Объем проскока промывной жидкости — ΔV — вычислялся по следующей формуле:

$$\Delta V = \frac{a_1 - a_2}{a_1 - a_0} \cdot V_\phi, \quad (24)$$

где a_1 и a_2 — концентрации жидкой фазы суспензии и фильтрата, получаемого после промывки, a_0 — концентрация промывной жидкости, V_ϕ — объем фильтрата, получаемого после добавки к осадку промывной жидкости и последующей фильтрации.

Формула вытекает из уравнения материального баланса:

$$V_\phi \cdot a_2 = (V_\phi - V) a_1 + (V - \Delta V) a_1 + \Delta V \cdot a_0. \quad (25)$$

Необходимо отметить, что в первой стадии фильтрации в осадке остается больше жидкой фазы, чем при доведении фильтрации до образования в осадке трещин во второй стадии фильтрации с промывкой (т. е. $V_\phi > V$).

Объемная доля жидкой фазы в осадке — $V_{ж}$ — вычислялась по следующей формуле:

$$V_{\text{ж}} = \frac{10d_2 \cdot x}{1000d_1 - g}$$

где d_1 — удельный вес фильтрата (г/см^3), d_2 — удельный вес осадка (г/см^3), x — влажность осадка в % и g — количество растворенных в фильтрате веществ (г/л), для которых были получены следующие данные; $x = 61\%$, $d_1 = 1,187\%$ г/см^3 , $d_2 = 1,33 \text{ г/см}^3$, $g = 213 \text{ г/л}$. Соответствующее значение $V_{\text{ж}} = 0,832$.

Опыты осуществлялись при толщине слоя осадка 10 и 20 мм. Состав осадка, полученного при фильтрации исходной суспензии до образования трещин, следующий: SiO_2 — 24,45%, Na_2O — 1,95%, Na_2CO_3 — 13,40%, влажность — 61,00%.

Состав фильтрата: Na_2O — 1,92 моль/л, CO_2 — 2,12 моль/л.

Для фильтрации применялся нутч-фильтр с диаметром 11 см (поверхность — 95 см^2); фильтрующая ткань — хлопчатобумажная диагональ; вакуум — 500 мм рт. ст.

В таблице 2 приведены данные по промывке осадка на фильтре водой и растворами соды при толщине осадка 10 мм. Концентрации растворов определялись ацидиметрическим способом.

Таблица 2

№№ п/п	a_0 , моль/л	a_2 , моль/л	V , мл	$V_{\text{ф}}$, мл	ΔV , мл	$K_1 \cdot 100$	$K_2 \cdot 100$
1	0	1,90	20	30	0,312	25,3	1,56
2	0	1,83	40	50	2,35	50,6	5,87
3	0	1,79	60	73	5,02	75,6	8,35
4	0	1,73	80	90	8,90	101,2	11,10
5	0,3	1,91	20	30	0,185	25,3	0,92
6	0,3	1,87	40	48	1,48	50,6	3,7
7	0,3	1,83	60	70	3,89	75,6	6,47
8	0,3	1,75	80	90	9,45	101,2	11,8
9	0,5	1,91	20	30	0,211	25,3	1,05
10	0,5	1,88	40	50	1,41	50,6	3,53
11	0,5	1,84	60	70	3,94	75,9	6,56
12	0,5	1,78	80	92	9,08	101,2	11,35

В пределах ошибок опытов результаты, полученные при трех разных концентрациях промывной жидкости, совпадают, что указывает на отсутствие существенной десорбции натрия из силикагеля при промывке осадка на фильтре.

Опыты с толщиной осадка 20 мм осуществлялись только с водой. Результаты приведены в таблице 3.

Как видно из полученных экспериментальных данных, значения K_2 , соответствующие коэффициенту вытеснения маточника из силикагельного осадка, близкие к единице, находятся в пределах, дающих возможность по таблице 1 эффективно применять вытеснение маточника осадков при промывке силикагеля.

Таблица 3

a_2	V	V_{ϕ}	ΔV	$K_1 \cdot 100$	$K_2 \cdot 100$
1,89	120	135	2,1	76,0	1,33
1,85	128	142	5,17	81,0	3,27
1,81	136	147	8,4	86,0	5,32
1,75	144	155	13,7	91,0	8,67
1,71	152	166	17,7	96,0	11,20
1,51	160	172	36,3	101,0	22,90
1,46	168	180	42,6	106,0	27,0

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 8 II 1966

ՆՍՏՎԱԾՔՆԵՐԻ ԼՎԱՑՈՒՄԸ ԼՎԱՑՈՂ ՀԵՂՈՒՂՈՎ ՄԱՅՐ ԸՈՒՄՈՒՅԹԻ ԱՐՏԱՄՂՈՒՄՈՎ

Ս. Բ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ Լ Ս. Շ. ՆԱԼՇԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նստվածքների հակահոսանքային վազման պայմանների մոտավոր հաշվման համար ստացված է բանաձև, երբ ֆիլտրման պրոցեսում միաժամանակ կիրառվում է նստվածքների շերտերից վազող հեղուկով մալր լուծույթի արտամղում: Լվացման պարամետրերը հաշվելու համար բերված է ֆիլտրի վրա նստվածքների շերտերից մալր լուծույթի արտամղման ժամանակ վազող հեղուկի ապարդյուն անցման գործակցի փորձնական որոշման եղանակ: Փորձերը կատարվել են սողային լուծույթում գտնվող սիլիկադելի հետ: Հաշվումներով ցույց է տրված, որ գործնական պայմաններում ֆիլտրի վրա նստվածքների շերտերի վազումը տալիս է միջոցների զգալի խնայողություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. О. Брук, Хим. пром., № 8, 42 (1960)..
2. В. А. Жужиков, Фильтрование, ГХИ, Москва, 1961..

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

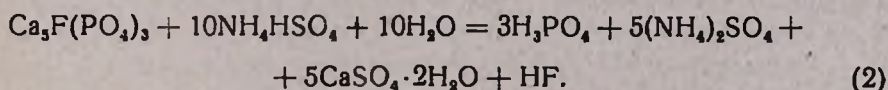
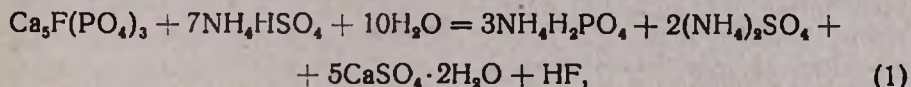
VI. РАЗЛОЖЕНИЕ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА БИСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ С ПОВЫШЕННОЙ НОРМОЙ КИСЛОТЫ И УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ И ПРОМЫВКИ ПОЛУЧЕННОГО ШЛАМА

Г. О. ГРИГОРЯН, С. С. КАРАХАНЫАН, Р. Л. МИРУМЯН и И. М. МАХТЕСЯН

Сделана попытка разработать способ получения концентрированного азотно-фосфорного удобрения путем разложения апатитового концентрата повышенным против нормы количеством бисульфата аммония с дальнейшим отделением осадка и экстракцией растворимых веществ. Показано, что для этого процесса оптимальной нормой являются 140—144 в. ч. серной кислоты (в пересчете на бисульфат аммония). При этом степень разложения апатита в течение 60 минут при температуре 96—98° и 50%-ной концентрации бисульфата аммония достигает 96—98%. Трехкратная противоточная промывка при Ж:Т = 3,55:1 обеспечивает полное извлечение растворимого P_2O_5 , а аммиак, даже после шестикратной промывки, уходит с осадком в количестве ~6% от общего вводимого количества. Применение для промывки осадка 2%-ного раствора серной кислоты приводит к улучшению технологического процесса, а потери аммиака снижаются до ~3%.

При взаимодействии фильтрата и промывных вод с апатитовым концентратом степень разложения последнего составляет 83%; продукт, полученный сушкой пульпы, содержит: N — 12,5% и P_2O_5 — 18,5%.

В работе [1] было показано, что при взаимодействии апатитового концентрата и бисульфата аммония реакция разложения может протекать, в зависимости от нормы последнего, либо по уравнению (1), либо по уравнению (2):



Целью настоящей работы являлось получение концентрированного азотно-фосфорного удобрения разложением апатитового концентрата бисульфатом аммония путем отделения от фосфогипса растворимых веществ и нейтрализации фильтровой жидкости новой порцией апатита.

На основе найденных ранее закономерностей разложения апатитового концентрата бисульфатом аммония [2] проведено исследование

по установлению оптимальной нормы бисульфата аммония, от которой зависит степень разложения апатита, извлечение растворимых веществ, время фильтрации, кратность промывок и т. д., а также по разработке циклического способа производства удобрения.

Зависимость степени разложения апатита и времени фильтрации пульпы от нормы бисульфата аммония. Изучение влияния нормы бисульфата аммония на степень разложения апатита и время фильтрации полученной пульпы проводилось в пределах от 72 до 142 в. ч. серной кислоты (в пересчете на бисульфат аммония) на 100 в. ч. апатитового концентрата. Методика проведенных анализов, а также описание экспериментальной установки приведены в работе [2].

В опытах количество апатитового концентрата поддерживалось постоянным (60 г), менялось только количество бисульфата аммония (от 104 до 208 г). Опыты проводились при температуре 98°, концентрации бисульфата аммония 50%, продолжительности варки 60 минут. Анализ пульпы проводился непосредственно после варки.

Результаты опытов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Норма кислоты (в. ч.) в пересчете на бисульфат аммония на 100 в. ч. apatитового концентрата	Теоретическое кол-во P_2O_5 в исходной пульпе, в г	Количество P_2O_5 усв. в пульпе после реак- ции, в г	Степень разло- жения, % $\frac{P_2O_5 \text{ усв.}}{P_2O_5 \text{ общ.}} \cdot 100$
72,0	23,60	21,20	90,00
93,5	18,15	17,30	95,60
115,0	14,75	13,25	90,25
130,0	13,10	12,63	96,68
144,0	11,80	11,60	98,48

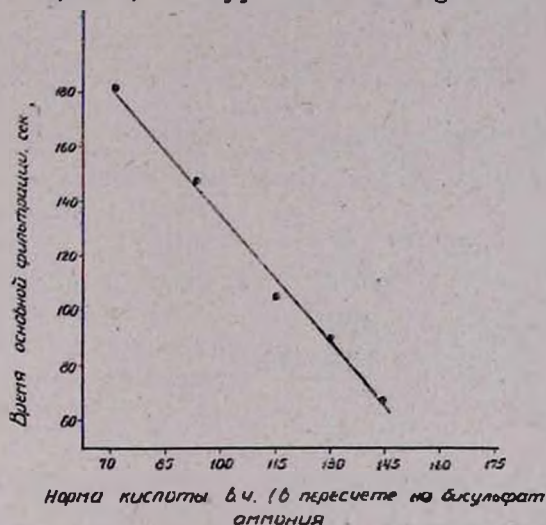
Степень разложения определена химическим анализом P_2O_5 усв. в пульпе после реакции; данные подтверждались балансовым опытом анализа содержания P_2O_5 в осадке, фильтрате и промывных водах.

Как следует из таблицы 1, при норме серной кислоты 93,5 в. ч. (в пересчете на бисульфат аммония) степень разложения апатитового концентрата достигает 95,6, а при норме 144 в. ч. ~ 98,5%.

Результаты исследований по времени фильтрации представлены на рисунке 1. Как следует из полученных данных, с увеличением кислотности время фильтрации полученной пульпы сокращается (при норме 93,5 в. ч. — 147 сек. при 144 в. ч. — 67 сек.).

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что за оптимальную норму бисульфата аммония на 100 в. ч. апатитового концентрата можно принять 140—144 в. ч. серной кислоты (в пересчете на бисульфат аммония); при этом степень разложения увеличивается, а время фильтрации сокращается.

Промывка полученного шлама. Для установления оптимального режима промывки были изучены прямоточные и противоточные промывки шлама, полученного при разложении апатитового концентрата бисульфатом аммония при нормах 72, 93,5, 115, 130 и 144 в. ч. серной кислоты (в пересчете на бисульфат аммония) на 100 в. ч. апатитового концентрата. Промывка осуществлена на керамическом фильтре диаметром 9 см, через двухслойную фильтровальную бумагу при температуре 65–70° с репульпацией, продолжительностью 10 минут при Ж:Т = 3,55:1, в вакууме 520 мм Hg.



Зависимость Времени фильтрации
от нормы кислоты

Рис. 1.

Шлам, полученный при разложении апатитового концентрата повышенной против стехиометрии нормой бисульфата, содержит бисульфат аммония, сульфат аммония, фосфорную кислоту. Поэтому нами было исследовано удаление P_2O_5 , NH_3 , SO_4^* в ходе промывок.

Результаты экспериментов представлены в таблице 2 и на рисунках 2, 3.

Как следует из полученных результатов, после третьей промывки ион HSO_4^* и P_2O_5 в осадке практически отсутствуют, а полное удаление аммиака не достигается даже после шестой промывки.

Ход промывок аммиака (рис. 3) показывает, что потери аммиака с осадком уменьшаются по мере увеличения кислотности исходной пульпы. Так, при норме кислоты 72 в. ч. потери аммиака в осадке составляют 8,22% от общего вводимого, а при норме 144 в. ч. — 5,2%.

Анализ промытого осадка показывает, что в нем содержатся Ca^{++} , SO_4^* и NH_3 . Согласно системе $CaSO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$, изученной Хилом [3], при этих концентрациях полученных продуктов образуется труднорастворимая соль, имеющая состав $5CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$.

Таблица 2

Норма кислоты в пересчете на бисульфат аммония	Содержание SO_4^{2-} в фильтрате и промывных водах, г					
	фильтрат	I промывка	II промывка	III промывка	IV промывка	V промывка
72	22,6	9,45	2,69	1,68	1,90	1,98
93,5	36,8	8,15	2,02	1,24	1,460	1,34
115,9	42,4	10,75	2,74	1,64	1,34	1,40
130,0	49,4	7,76	1,57	1,035	0,815	0,825
144,0	55,0	5,86	1,40	0,790	0,790	0,710

Наличие труднорастворимой соли подтверждается также микроскопическим анализом осадка. Кроме ярко выраженных кристаллов гипса в шлифе встречаются крупные шарообразные агрегаты с радиально-лучистой структурой, высокой интерференционной окраской и размером 120—140 μ . Они составляют 30% от общей массы.

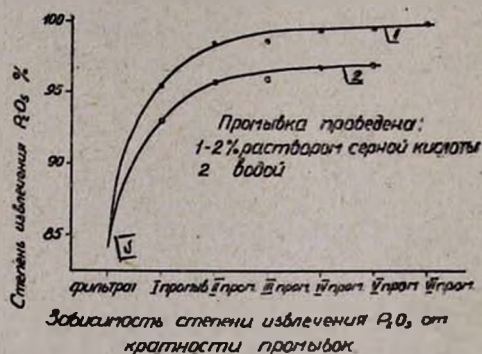


Рис. 2.

Соответствующие подсчеты на основе балансовых опытов по ионам SO_4^{2-} , Ca^{++} и NH_3 показывают, что 5,2% от общего вводимого аммиака находится в виде $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Найдено, что по мере увеличения кислотности исходной пульпы (при прочих равных условиях) уменьшается общее количество воды, расходуемое при промывках. Так, при норме кислоты 72 в. ч. расход воды при 5 промывках составляет 915 мл, а при 144 в. ч. — 606 мл.

На основе опытных данных по проточной фильтрации был установлен примерный состав равновесных растворов для промывки в противотоке. Результаты, полученные при противоточной промывке представлены на рисунках 4 и 5.

Как следует из рисунка 4, после четырехкратной противоточной промывки при Ж:Т = 3,55:1 в осадке почти отсутствует растворимый P_2O_5 , а аммиак (рис. 5) после шестикратной промывки уходит с осадком в количестве 6% от общего вводимого NH_3 (или 2,73% в пересчете на сухой осадок). Такие потери аммиака делают процесс экономически нерентабельным, а полученный гипс непригодным для строительных нужд.

С целью сокращения потерь аммиака осадок промывался водой, подкисленной серной кислотой (2% H_2SO_4).

Результаты опытов представлены в таблице 3.

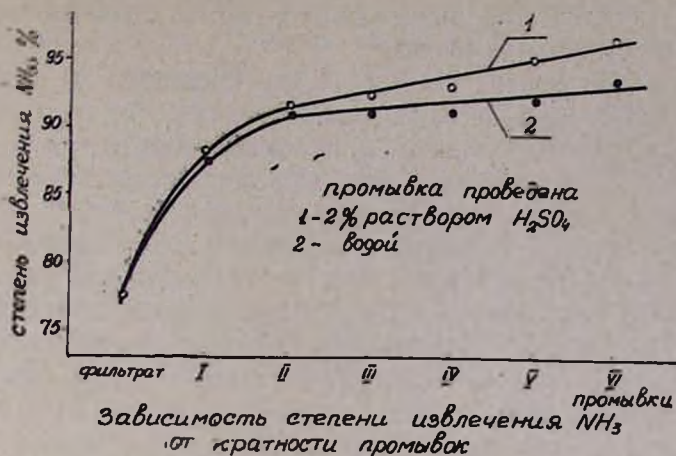


Рис. 3.

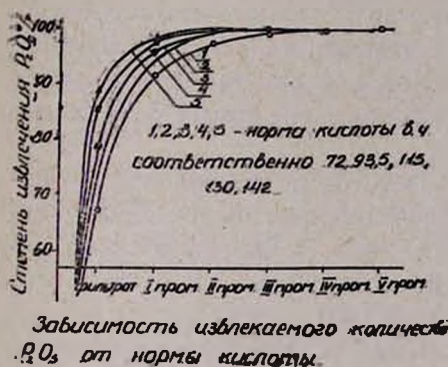


Рис. 4.

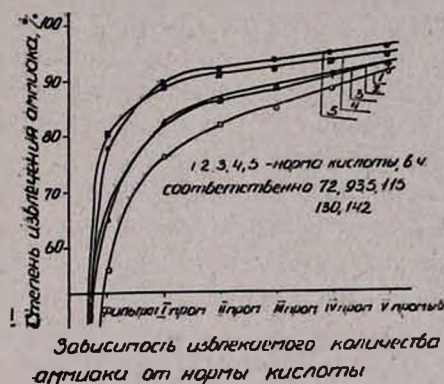


Рис. 5.

Таблица 3

Концентрация серной кис- лоты, %	Остаточное количество аммиака в сухом осадке, %	Потери ам- миака от исходного сырья, %	Примечание
0,0	2,73	6,0	Температура 70°C,
1,0	1,74	4,1	Ж:Т = 3,55:1
1,5	1,70	4,0	
2,0	1,70	4,0	

Как следует из таблицы 3, оптимальной можно принять 2% концентрацию раствора серной кислоты. При этом потери аммиака снижаются от 6 до 4%. Это объясняется тем, что в сернокислой среде труднорастворимая соль $5CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$ частично разлагается, благодаря чему сульфат аммония переходит в бисульфат, который

при температуре 70—75° имеет растворимость примерно в 30 раз большую, чем сульфат аммония.

В этих исследованиях раствор H_2SO_4 подавался на пятую промывку, а шестая промывка осуществлялась водой.

Как видно из рисунков 4 и 5, промывка осадка водой, подкисленной серной кислотой, приводит к некоторому улучшению условий промывок, т. е. увеличивается степень извлечения P_2O_5 и NH_3 . Так, например, при третьей и шестой промывках степень извлечения P_2O_5 при промывках водой составляет 96%, а при промывке кислотой — 99%, 97—100%; для аммиака, соответственно, имеем 90—92% и 92—97%. Увеличение степени разложения по P_2O_5 объясняется дополнительным разложением неразложившегося апатита серной кислотой.

Нейтрализация фильтрата и промывных вод новой порцией апатитового концентрата. При применении 140—144 в. ч. серной кислоты (в пересчете на бисульфат аммония) для разложения 100 в. ч. апатитового концентрата фильтрат содержит г/л: H_3PO_4 — 116, NH_4HSO_4 — 208, $(NH_4)_2SO_4$ — 283, промывные воды — соответственно 45,0, 46,6, 94,1. После их смешения и добавления еще 60 г апатитового концентрата производили перемешивание при температуре 96—98° в течение 60 минут; при этом степень разложения на 2-ой стадии составила всего лишь 83%.

Полученная пульпа превращалась в готовое удобрение с добавкой ретура согласно ранее разработанной технологии [4]. Сушку полученной пульпы рекомендуется также вести в распылительных сушилках конструкции ГИПРОХИМа [5]. Полученный продукт содержит: азота — 12,5% и P_2O_5 (воднорастворимой) — 18,5%.

Таким образом, разработанный способ разложения апатитового концентрата бисульфатом аммония с использованием для промывки шлама 2%-ного раствора серной кислоты позволяет получить азотно-фосфорное концентрированное удобрение. Однако, вопрос о практически полном удалении аммиака из осадка и применении полученного гипса нельзя считать полностью решенным.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 18 II 1966

ԿՆՐԱԿՐԻ ԱՂԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄՇԱԿՈՒՄ

VI. ԱՊԱՏԻՏԱՅԻՆ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄ ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ԲԻՍՈՒԼՖԱՏՈՎ, ԹԹՎԻ ԲԱՐՁՐ ՆՈՐՄԱՅԻ ԳՈՐԾԱԳՐՈՒԹՅԱՄԲ ԵՎ ԱՅԻ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ ՍՏԱՅՈՂ ՇԼԱՄԻ ՖԻԼՏՐԱՆ ԵՎ ԼՎԱՑՄԱՆ ՕՊՏԻՄԱԼ ՊԱՅԾԱՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱՐԱՆՅԱՆ, Ռ. Լ. ՄԻՐՈՒՄՅԱՆ և Ի. Մ. ՄԱՀՏԵՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է ամոնիումի բիսուլֆատի բարձր նորմայով ապատիտային կոնցենտրատի քալքալումը, նպատակ ունենալով այդ պրոցեսին

ընթացքում ստացվող շլամից ֆիլտրման և լվացման միջոցով դուրս հանել լուծելի նյութերը և դրանց հետագա չեզոքացումով ստանալ ազոտ-ֆոսֆորական բարդ պարարտանյութ:

Յուլյց է տրված, որ 320—330 կշ. մ. ամոնիումի բիսուլֆատի օգտագործման դեպքում չորրորդ լվացումից հետո նստվածքում լուծելի P_2O_5 -ը լրիվ բացակայում է, մինչդեռ ընդհանուր քանակից ամոնիումի կորուստը շլամի հետ վեցերորդ լվացումից հետո ($X:T = 3,5:1$) կազմում է 6% : Լվացումների համար 20% ծծմբական թթվի օգտագործումը հնարավորություն է տալիս այդ կորուստների տոկոսն իջեցնելու մինչև 3-ը:

Առաջացած լուծույթներով ապատիտային կոնցենտրատի նոր քանակությամբ քալքախելիս ստացվում է պուլպա, վերջինիս չորացումից հետո ստացվող պարարտանյութը պարունակում է $12,5\%$ ազոտ և $18,5\%$ ֆոսֆորի անհիդրիդ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. С. Караханян, Г. О. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 521 (1965).
2. С. С. Караханян, Г. О. Григорян, И. М. Махтесян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 516 (1965).
3. A. Hill, N. Janick, J. Am. Chem. Soc., 57, 645 (1935).
4. С. С. Караханян, Г. О. Григорян, Р. А. Мирумян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 615 (1965).
5. Р. Л. Веницкий, Вестник технической и экономической информации, № 6, 37—38 (1960).

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ ИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СЕРНИСТЫХ ГАЗОВ ОКИСЛЕНИЕМ SO_3^+ -ИОНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛОВ АЗОТА, КАК ИНИЦИАТОРА

Г. О. ГРИГОРЯН и Р. М. КИРАКОСЯН

Предлагается способ утилизации отходящих низкоконцентрированных сернистых газов поглощением гидроокисью магния с последующим окислением сульфита магния в сульфат, с получением концентрированного раствора, а также регенерации гидроокиси магния аммиаком из растворов сульфата магния.

Доказано, что цикличность процессов не влияет на скорость окисления SO_3^+ в SO_4^+ . Предложена принципиальная технологическая схема, предусматривающая получение шенита (в цикле), сульфата и бисульфата аммония. Бисульфат аммония намечается использовать для разложения фосфорного сырья с получением многокомпонентного удобрения.

Значительная часть общего количества производимой серной кислоты используется в производстве суперфосфата и сульфата аммония.

Сульфат аммония, как физиологически кислое удобрение, ценно особенно для карбонатных почв. Работами Лаборатории агрохимии АН Армянской ССР доказано, что сера, входящая в состав удобрения, имеет для роста растений такое же значение, что и азот, фосфор и калий [1]. Можно предполагать, что в перспективе сульфат аммония получит в производстве многокомпонентных удобрений более широкое применение. При анализе областей применения серной кислоты нетрудно убедиться в том, что в некоторых процессах, требующих значительных ее количеств, можно использовать SO_4^+ -ион, полученный при жидкофазном окислении SO_3^+ -иона, что позволит обойти газофазное окисление сернистого газа, осуществление которого требует постоянной и высокой концентрации (5—7%) SO_2 , тонкой очистки газа и сложного оборудования.

Переработка бедных по содержанию сернистых газов в серную кислоту экономически невыгодна. Поэтому утилизация таких газов, образующихся при различных металлургических операциях обработки сернистых руд, а также при сжигании угля в теплоэлектроцентралях, является одной из проблем современной коммунальной гигиены.

Исследования по улавливанию низкоконцентрированных сернистых газов в основном направлены на абсорбцию их различными органическими и неорганическими поглотителями или нейтрализацию щелочами и карбонатами. Хотя ряд методов утилизации SO_2 [2] нашел промышленное применение, до настоящего времени не имеется универсального метода, который при любых технико-экономических условиях обладал бы бесспорным преимуществом перед другими.

При поглощении сернистых газов щелочами образуются сульфиты и бисульфиты аммония и другие сульфиты, имеющие ограниченное применение; поэтому они

в дальнейшем либо идут в отвал (CaSO_3), либо разлагаются (NH_4HSO_3) сильными кислотами с получением SO_2 и сульфата, нитрата или фосфата аммония, либо нагреваются с целью получения сернистого газа и абсорбента (окись магния), идущего вновь в поглотительное отделение [2—4].

Представляет интерес поглощение сернистых газов гидроокисью магния или органическими поглотителями (обеспечивающими высокую степень поглощения) с последующим окислением полученных сульфитов кислородом воздуха в сульфат и регенерацией абсорбента аммиаком [5,6].

Фирма „Испанские пириты“ рекомендует производить абсорбцию сернистого газа ксилидином, метиламином, хинолидином и другими аналогичными поглотителями и в дальнейшем окислять образующиеся основные сульфиты кислородом воздуха до сульфата. Абсорбенты регенерируются аммиаком с получением продукта — сульфата аммония. Техничко-экономические показатели этого способа ухудшаются с уменьшением концентрации газа, и при содержании SO_2 в газе ниже одного процента процесс становится неэкономичным, что обусловлено увеличением расходов на основные средства и вспомогательные материалы. В других сообщениях об этом способе концентрация SO_2 лимитируется в пределах 2—3,5% [7].

При применении в качестве поглотителя неорганических абсорбентов — окиси магния и др., концентрация SO_2 в газе не лимитируется [6]. Однако, как показали лабораторные и опытно-промышленные опыты [8, 9], в этом случае сульфит магния окисляется кислородом воздуха очень медленно и лишь 18% поглощенного сернистого газа превращается в сульфат, а остальное количество находится в циркуляции; при этом концентрация полученных растворов не превышает 10—11%. Таким образом, вышеуказанная схема требует весьма громоздкого узла окисления и выпарки.

Доказано [9], что $\text{SO}_3^{\cdot-}$ -ион можно окислить кислородом воздуха, используя окислы азота в качестве газового инициатора. В частности, была показана возможность получения 20—22%-ного раствора MgSO_4 , т. е. был решен вопрос окисления сульфита магния с получением концентрированных растворов сульфата магния.

В данной работе приводятся результаты исследований, полученные при окислении $\text{SO}_3^{\cdot-}$ -иона в $\text{SO}_4^{\cdot-}$ -ион кислородом воздуха при наличии окислов азота, как инициатора, в непрерывном технологическом цикле (с возвратом абсорбента и фильтратов), и технологическая схема утилизации слабых сернистых газов с выпуском сульфата аммония и многокомпонентных удобрений.

Исследования проводились на экспериментальной установке (рис. 1).

Необходимая для опыта газовая смесь (SO_2 + воздух или воздух + окислы азота) готовилась смешением стопроцентного сернистого газа или окиси азота с воздухом. Реактором служила колба емкостью в два литра. В начале опыта включалась воздушодувка (6) и пропускался воздух через рессивер (7), склянку Тищенко—осушитель газа (2), оттуда с определенной скоростью, измеряемой реометром (5), поступал в смеситель (объем 10 л) (9). С установлением потребной скорости воздуха начиналась подача SO_2 . Открывание баллона с SO_2 (1) проводилось при открытом в атмосферу зажиме для того, чтобы в систему не пропустить избытка SO_2 . Когда клапан баллона был достаточно открыт, винтовой зажим в атмосферу закрывался и открывался зажим на установку. Со скоростью, измеряемой реометром (5), сернистый газ поступал в смеситель (10), где смешивался с воздухом.

После установления требуемой скорости газовая смесь поворотом трехходового крана направлялась в реактор (13).

Для приготовления газовой смеси воздух—окислы азота, после установления расхода воздуха по вышеуказанному способу, открывался вентиль, и водой из аспиратора создавалось давление в сосуде (4), затем открывался вентиль на линии окислов азота, направляя

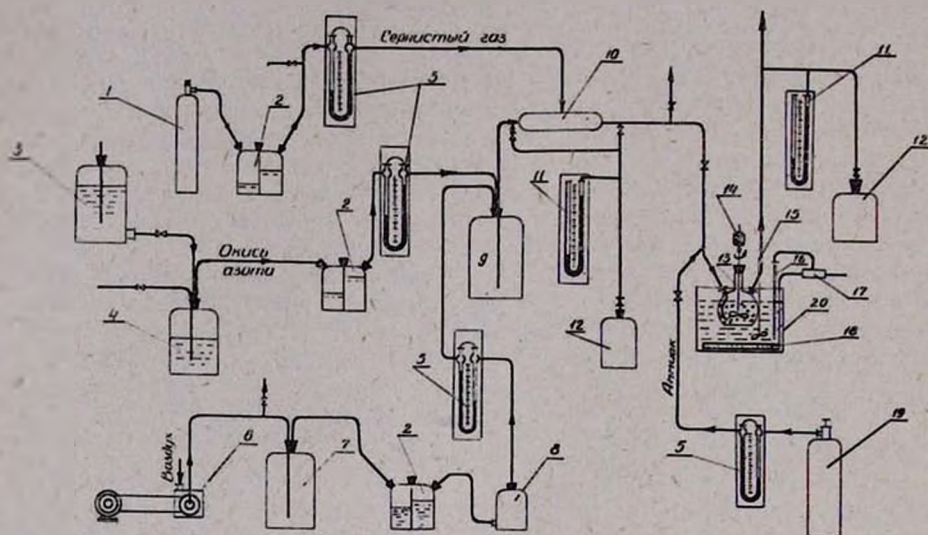


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — баллон с сернистым газом; 2 — осушитель газа; 3 — сосуд Мариотта; 4 — сосуд с окисью азота; 5 — реометры; 6 — воздушный насос; 7 — ресивер; 8 — каплеуловитель; 9 — смеситель—окислительный объем; 10 — смеситель; 11 — манометры; 12 — эвакуированные колбы; 13 — реактор; 20 — термостат.

в систему окислы азота через смеситель—окислитель (9). Расход сернистого газа и окиси азота контролировался анализом газовой смеси методом эвакуированных колб. В качестве поглотителя использовалась гидроокись магния, полученная при регенерации сульфата магния, содержащая сульфат аммония и шенит в виде растворов.

Эксперименты проводились по следующей технологической схеме (см. рис. 2).

Через суспензию гидроокиси магния пропускалась смесь воздуха с 0,6—1% сернистого ангидрида. Полученная суспензия сульфида магния окислялась кислородом воздуха, содержащего 0,002% окислов азота.

В реакторе при температуре 40° происходило практически полное окисление сульфита магния в сульфат. Полученный сульфат магния взаимодействовал с аммиаком при температуре 60° до pH-7. Гидроокись магния (хорошо фильтруется*—420 кг/м² час) возвращалась

* При вакууме 300 мм Hg.

в цикл, а фильтрат, содержащий сульфат аммония и шенит, выпаривался на $1/3$, затем охлаждался до 15° ; кристаллы шенита удаляли и возвращали в цикл, а раствор сульфата аммония упаривался, выделяя кристаллы.

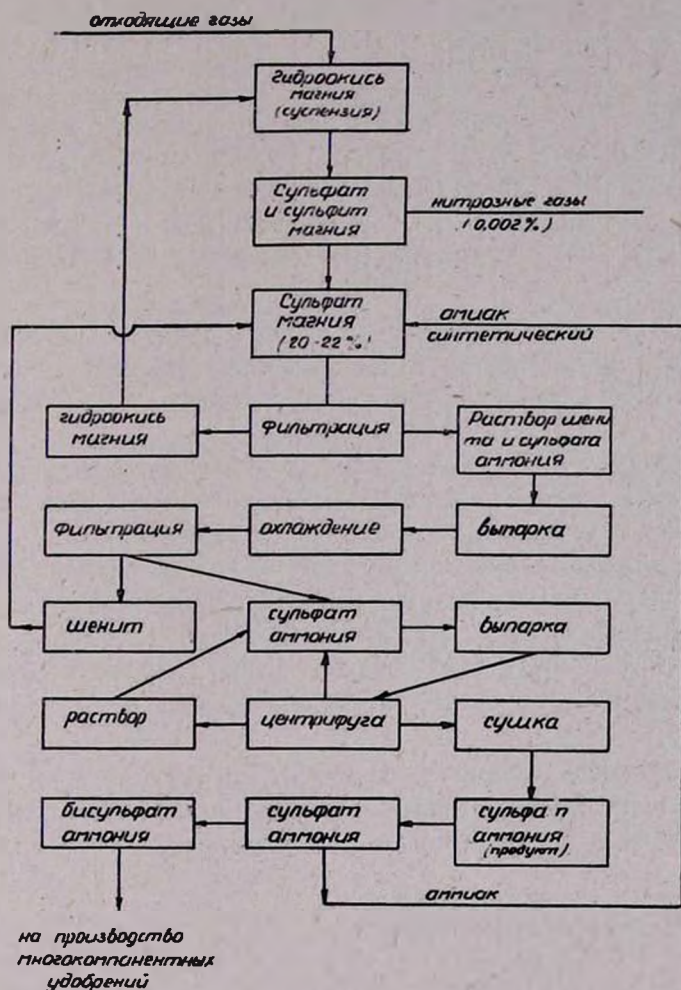


Рис. 2. Технологическая схема получения сульфата аммония из низкоконцентрированных сернистых газов.

Результаты исследований и материальный баланс для пяти циклов, при которых система находилась в равновесии, представлены в таблице 1.

Как следует из полученных результатов, $\sim 36,9\%$ от общего количества сульфата аммония возвращается в цикл с гидроксидом магния, $\sim 20,8\%$ находится в цикле в составе шенита, а $\sim 45,2\%$ выпускается как продукт.

Длительная работа с возвратом гидроксиды магния в начало цикла не сказалась на концентрации растворов сульфата магния

Таблица 1

Баланс сульфата аммония в цикле

№ циклов	Раствор сульфата магния			Теоретическое количество сульфата аммония, г	Сульфат аммония, возвращающийся в цикл				Продукт		Сумма	
	концентрация, %	уд. вес г/см³	объем см³		с осадком		с шенитом		г	%	г	%
					г	%	г	%				
1	20,68	1,281	330	95,34	32,76	34,18	21,08	21,98	44,53	46,46	98,37	100,62
2	21,50	1,260	330	97,80	33,80	34,55	20,00	20,44	44,50	45,50	96,32	100,40
3	20,40	1,215	380	103,00	41,60	40,70	22,00	21,35	45,60	44,20	109,20	106,25
4	20,60	1,223	370	102,20	40,47	39,60	21,60	31,13	43,15	43,15	105,11	105,88
5	21,80	1,235	365	109,20	35,80	34,00	21,20	20,00	48,60	46,20	105,60	100,20

(20,5—21,5%), не снизилась интенсивность процесса поглощения сернистого газа и окисления образующегося сульфита в сульфат, т. е. в процессе нет факторов, замедляющих иницирующее действие окислов азота.

В работе [10] доказано, что бисульфат аммония можно использовать взамен серной кислоты в реакции разложения апатитового концентрата, что даст возможность организовать на основе NH_4HSO_4 производство одно-, двух- и трехкомпонентных удобрений.

Сульфат аммония, получаемый по предложенной технологической схеме (см. рис. 2), намечается разлагать на бисульфат аммония и аммиак. Аммиак следует возвращать в цикл для регенерации гидроокиси магния, а бисульфат аммония направлять на производство удобрений.

Предложенная схема обеспечивает высокую степень поглощения отходящих низкоконтентрированных сернистых газов, выпуск сульфата аммония и многокомпонентных удобрений без расхода серной кислоты.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 18 II 1966

ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ՍՏԱՅՈՒՄ ՑԱԾՐ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԾԵՄԲԱՅԻՆ
ԳԱՋԵՐԻՑ, ԱՋՈՏԻ ՕՔՍԻԴԵՆԻԻ ՈՐՊԵՍ ԻՆԻՑԻԱՏՈՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ
 SO_3 -ԻՈՆԸ ՀԵՂՈՒԿ ՖԱՋՈՒՄ ՕԴԻ ԹԹՎԱԾՆՈՎ ՕՔՍԻԴԱՑՆԵԼՈՎ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ Լ. Ռ. Մ. ԿԻՐԱԿՈՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է ցածր կոնցենտրացիայի ծծմբային դազերի կլա-
նումը մագնեզիումի հիդրօքսիդով և առաջացած մագնեզիումի սուլֆիտի օք-

սիդացումը օդի թթվածնով, որպես ինիցիատոր օգտադործելով ազոտի օքսիդները, ինչպես նաև ստացված մագնեզիումի սուլֆատի փոխազդեցութունը ամոնիակի հետ:

Փորձերը կատարվել են ցիկլիկ եղանակով: Ապացուցված է, որ պրոցեսի կրկնումը չի բերում առաջացած մագնեզիումի սուլֆատի լուծույթների կոնցենտրացիայի, ինչպես նաև SO_3 -իոնի օքսիդացման արագության անկման: Կատարված աշխատանքների հիման վրա առաջարկված է ծծմբալին գազերի կլանման տեխնոլոգիայի մի նոր սխեմա, ըստ որի ստացվում են շահիտ (ցիկլում) և ամոնիումի սուլֆատ ու քիսուլֆատ՝ սրպես պրոդուկտներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. С. Давтян, Т. Т. Вартанян, Сообщения Лаборатории агрохимии АН АрмССР, 5, 3 (1964).
2. P. Paguler, Ind. Chem., 42, 459, 309 (1955).
3. Н. А. Василенко, М. М. Чернобаева, С. А. Реутова, Хим. Промышленность, 6, 400 (1961).
4. В. А. Пинаев, Вестник технической и экономической информации, 5, 51 (1962).
5. Фирма „Испанские пириты“, ЖПХ, 34, 969 (1961).
6. Англ. патент 708095, 28, 04, (1954); [Chem. Abstracts, 48, № 18, 11033 (1954)].
7. A. L. Kohl, F. C. Riesenfeld, Chem. Eng., 66, № 12, 147 (1959).
8. И. Л. Пейсахов, Б. А. Чертков, ЖХП, 17, 6 (1940).
9. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Г. С. Папаян, Н. М. Григорян, Р. Л. Мирумян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 101 (1960).
10. С. С. Караханян, Г. О. Григорян, Р. Л. Мирумян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 615 (1965).