

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՆՑԻՒԱ

Վ. Դ. Ազատյան (*Խմբագրի տեղակալ*), Ա. Ա. Ալլուշյան, Հ. Գ. Բա-
րայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (*պատ. խմբագիր*), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Զալթիկյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան

Խմբագրութան վարիչ՝ Ա. Ա. Իսվրյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

*В. Д. Азатян (зам. редактора), А. П. Акопян, А. А. Алчуджан,
А. А. Ароян, Г. Г. Бибалян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян,
М. Г. Манвелян, В. М. Тарян, Г. Т. Татевосян (ответ. ре-
дактор), О. А. Чалтыкян*

Зав. редакцией: *А. А. Давтян*

Խմբագրութան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: *Ереван, Барекамутян, 24*

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Ն. Յ. Նոսկովա, Վ. Գ. Պոլոյակ, Գ. Ա. Զուխաջյան — *Ցիզլեր-Նատտայի կատարի-
ղատորի վրա սահրեռսպեցիֆիկ պոլիմերացման ուսումնասիրության պո-
տենցիոմետրիկ մեթոդ* 173

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Վ. Մ. Քառայան, Ա. Վ. Վարդանյան — *Ֆերրոցիտինի հետ առնիումի և մոլիբդենի
ոհակցիայի սպեկտրոֆոտոմետրիկ հետազոտում* 179

Ե. Ն. Հովսեփյան, Վ. Մ. Քառայան, Գ. Ն. Շապոզնիկովա — *Ոսկու (III), սելենի (IV)
և թելուրի (IV) վերականգնման և կոմպլեքսացայացման ուսուցիչների հե-
տազոտում*: III. Սելենի (IV) և թելուրի (IV) փոխազդեցութունը թիոմիդա-
նյութի հետ 184

Ա. Ա. Աբրահամյան, Հ. Ա. Մեղրոյան — *Օրգանական միացութուններում ածխածնի,
ջրածնի և հալոգենների (բլորի, բրոմի և յոդի) համատեղ միկրոոբոլման
մասնակ կայունի պերմանգանատի ջերմային ջալբայան պրոզուկտի
կիրառման նոր տարբերակ* 191

Օրգանական բիմիա

Գ. Մ. Շահնագարյան, Լ. Ա. Ոսկանյան, Մ. Տ. Դանդյան — *2-Տեղակայված 7,7-դի-
բլորհեպտեն-6-թթունների փոխարկումը ա'-տեղակայված 2-բլոր պիմիլինա-
թթունների՝ բացառաթթվի անհիդրիդի միջավայրում սկերհիդրոլով օքսիդաց-
նելով* 195

Վ. Վ. Դովլաթյան, Գ. Ա. Կոստանյան — *Հերբիցիդների սինթեզ: XXIII. Կարբոնական
թթուների 2-(արիլօքսի)արիլամինա-ի, 3-տրիբլորեթիլային ամիդներ* 200

Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ղ. Վարդապետյան, Շ. Հ. Բաղանյան — *Վինիլադեհտիլենի բի-
միա: LXXIV. Արոմատիկ կոբրիլ ալկիլումը դիվինիլ- և 3-մեթօքսիէթիլվի-
նիլհետոններով* 206

Ս. Հ. Վարդանյան, Ռ. Հ. Կուռոյան, Հ. Հ. Քոստանյան — *Ջեպոլեցած միացութուն-
ների բիմիա: VIII. 2,3-Դիբլորստեարահիդրոֆուրանի միացումը իզոպրենին և
ստացված դիբլորեդի փոխարկումները* 212

Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Ս. Կրամեր — *4-Օքսի-5-(պ-ալկիլօքսիբենզիլ)-6-մեթիլ-2-մերկապ-
տա- և ամինապերիմիդինների սինթեզը և մի քանի ուսուցիչները* 216

Դիմիական սեխնուլոգիա

Գ. Հ. Դրիզդրյան, Ս. Ս. Կարախանյան — *Կերակրի աղի կոմպլեքսային վերամշակում:
VII. Ազոտ-ֆոսֆոր-հալիումական բարդ պարարտանյութի և երկջուր գիպսի
ստացում* 226

Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Ա. Ջ. Բարսեղյան, Լ. Գ. Միլքոնյան — *ԿՐ Նախբիտի մոլեկու-
լային-հշոային կազմի կախվածութունը տարբեր ջերմաստիճաններում մե-
խանիկական պլաստիկացման անոզութուններից* 235

Կ. Ա. Կուրդիյան, Լ. Գ. Մելքոնյան — *Վինիլալդիդի մեջ եղած խառնուկների
իզոմերիֆիկացիան* 242

Կարճ հազորդումներ

Վ. Գ. Ազատյան — *Ցիկլոպոլիմերների շարքի երկերկրորդային զրիկունների սինթիզ* 246

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

- Н. Ф. Носкова, В. Г. Подоляк, Г. А. Чухаджян* — Потенциометрический метод исследования стереоспецифической полимеризации на катализаторах Ци-г-лера—Натта 173

Неорганическая и аналитическая химия

- В. М. Тараян, С. В. Вартамян* — Спектрофотометрическое исследование реакции рения и молибдена с ферроцианидом 179
- Е. Н. Овсепян, В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова* — Исследование реакций восстановления и комплексообразования золота (III), селена (IV) и теллура (IV). III. Взаимодействие селена (IV) и теллура (IV) с тиомочевниной 184
- А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян* — Новый вариант использования продукта термического разложения перманганата калия при совместном определении углерода, водорода и галогенов (Cl, Br и J) 191

Органическая химия

- Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян* — Превращение 2-замещенных 7,7-дихлоргелтен-6-овых кислот в α' -замещенные α -хлорпимелиновые кислоты окислением перекисью водорода в уксусном ангидриде 195
- В. В. Довлатян, Д. А. Костанян* — Синтез гербицидов. XXIII. α -(Арилокси)-ариламино- β,β -трихлорэтиловые амиды карбоновых кислот 200
- С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян* — Химия винилацетилена. LXXIV. Алкилирование ароматического ядра дивинил- и β -метоксэтил-винилкетонами 206
- С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, А. О. Тосунян* — Химия непредельных соединений. VIII. Присоединение 2,3-дихлортетрагидрофурана к изопрену и превращения полученного дихлорида 212
- А. А. Ароян, М. С. Крамер* — Синтез и некоторые реакции 4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метил-2-меркапто- и -аминопиримидинов 218

Химическая технология

- Г. О. Григорян, С. С. Караханян* — Комплексная переработка поваренной соли. VII. Получение азотно-фосфорно-калийного сложного удобрения и двухводного гипса. 226
- Р. В. Багдасарян, А. Дж. Барсегян, Л. Г. Мелкоян* — Зависимость молекулярно-весового состава наирита КР от продолжительности механической пластикации при различных температурах 235
- К. А. Кургиян, Л. Г. Мелкоян* — Идентификация примесей в винилхлориде 242

Краткие сообщения

- В. Д. Азатян* — Синтез дувторичных гликолей циклооктатриенового ряда . . 248

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.6+543.257.1

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ
 СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА-НАТТА

Н. Ф. НОСКОВА, В. Г. ПОДОЛЯК и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Показано, что, применяя потенциометрический метод — измеряя потенциал платинового электрода в каталитической системе Циглера—Натта, можно проследить за изменением активности катализатора по ходу процесса полимеризации, оценить относительные адсорбционные способности различных мономеров и найти связь между потенциалом электрода, выходом полимера и степенью восстановленности титана в катализаторе.

Известно, что при смешивании AlR_3 и $TiCl_4$ в углеводородных растворителях происходит восстановление четыреххлористого титана до трех- и двуххлористого [1]. Чем больше степень восстановленности титана, тем сильнее его способность отдавать электроны [2], чем, вероятно, и объясняется активность катализатора Циглера—Натта.

Этот катализатор, полученный на основе AlR_3 и $TiCl_4$, представляет собой твердую фазу, состоящую из диспергированного восстановленного соединения титана, обладающего основными свойствами, и адсорбированного триизобутилалюминия, имеющего кислотный характер [3]. Большинство исследователей склонно рассматривать его как типичный гетерогенный катализатор [4].

Как известно, одним из методов изучения процессов, протекающих на поверхности катализатора, является потенциометрический метод [5]. В связи с этим в настоящей работе поставлена цель выяснить возможность проведения потенциометрических измерений в каталитической системе $TiCl_4—Al(i-C_4H_9)_3$, зависимость потенциала индикаторного электрода от изменения активности катализатора, а также от хода процесса полимеризации.

Экспериментальная часть

Мономеры (этилен, пропилен, ацетилен) очищались общепринятыми методами. В качестве растворителя был выбран хлорбензол, обеспечивающий достаточно хорошую электропроводность системы. Компоненты катализатора — триизобутилалюминий и четыреххлористый титан — использовались в виде разбавленных растворов в гептане. Исходная концентрация $TiCl_4$ и $Al(изо-C_4H_9)_3$ — 0,08 г/мл.

Полимеризацию проводили в стеклянном реакторе, рабочий объем которого составлял 200 мл. Реактор был снабжен барботером, мешалкой и двумя электродами: индикаторным — платиновым и электродом сравнения — насыщенным каломельным с ключом, заполненным раствором хлористого калия в агар-агаре.

ЭДС замерялась с помощью потенциометра ППТВ-1. В качестве нуля-инструмента служил милливольтмикροамперметр типа М-194. Точность замера составляет 1—2 мв.

Реактор в течение 15—20 минут продували инертным газом (гелием или аргоном), а затем, не прекращая тока газа, шприцем вводили рассчитанное количество $Al(изо-C_2H_5)_3$, приливали 130 мл хлорбензола, включали мешалку и замеряли потенциал платинового электрода.

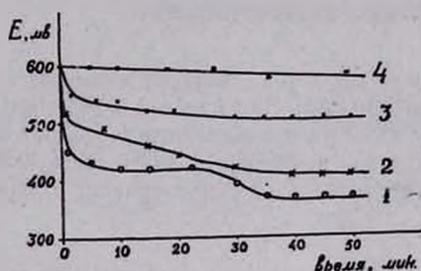


Рис. 1. Потенциометрические кривые при полимеризации ацетилена (1), этилена (2), пропилена (3). Условия: молярное отношение $Al/Ti=5$, температура $+20^{\circ}C$, растворитель — хлорбензол, (4) — изменение потенциала электрода в отсутствии мономера.

Через 8—10 минут потенциал становился постоянным, и это его значение принималось за исходное. После этого через реактор со скоростью 50 мл/мин. пропускали номер, замеряя каждые две минуты потенциал. Продолжительность большинства опытов — 50 минут. По окончании опыта к реакционной массе приливали 50 мл изопрропилового спирта, 20 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты и перемешивали в течение 10 минут. Полученный полимер отфильтровывали, промывали изопрропиловым спиртом, водой и сушили в вакууме на кипящей водяной бане.

На рисунке 1 приведены характерные кривые изменения потенциала платинового электрода в процессе полимеризации ацетилена, этилена и пропилена. Кривые имеют три отчетливо выраженных участка: резкий спад потенциала в анодную сторону в первые 3—5 минут, область очень медленного изменения потенциала (10—35 минут) и, наконец, участок, параллельный оси абсцисс (35—50 минут). Без мономера (кривая 4) потенциал электрода в течение 50 минут практически оставался постоянным.

Исходный потенциал для взятого отношения $Al/Ti=5$, как видно из рисунка 1, составляет 600—610 мв; в первые 3—5 минут реакции в зависимости от мономера потенциал смещается на разную величину. Так, при полимеризации пропилена смещение (E) составляет 80 мв, этилена — 110 мв, ацетилена — 190 мв. Эти величины, вероятно, определяют относительную адсорбционную способность этих веществ: чем больше смещение, тем большей адсорбционной способностью обладает мономер.

Мы предположили далее, что полимеризация идет в основном на участке медленного смещения потенциала, а на третьем участке мы имеем дело с частично дезактивированным катализатором, и в последние 30—50 минут реакция идет очень медленно. Как будет показано ниже, это предположение подтвердилось при изучении выхода полимера во времени.

Как известно, соотношение компонентов циглеровского катализатора имеет решающую роль в активности катализатора, т. к. это связано с валентным состоянием титана в каталитическом комплексе. Было интересно проверить изменение потенциала электрода в системе при варьировании молярных отношений $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ и $TiCl_4$. Дополнительно нами проводился анализ состава катализатора на содержание окисленной и восстановленных форм титана по методике [6].

В таблице сопоставлены значения исходных потенциалов и состава катализатора в зависимости от соотношения при температуре $+20^\circ C$.

Таблица 1

$TiCl_4$ мммоли	$Al(i-C_4H_9)_3$ мммоли	Мол. соотноше- ние Al/Ti	%, вес			$E, мв$
			Ti^{4+}	Ti^{3+}	Ti^{2+}	
0,84	—	—	100	—	—	+350
—	0,84	—	0	—	—	+ 30
0,84	0,84	1	4,5	95,5	0	+ 60
0,84	1,68	2	0	97,2	2,8	—350
0,84	2,52	3	0	96,3	3,7	—490
0,84	3,36	4	0	94,7	5,3	—590
0,84	5,04	6	0	92,3	6,7	—620

Из данных таблицы следует, что с увеличением соотношения Al/Ti снижается количество трехвалентного титана и растет количество двухвалентного в катализаторе. Параллельно растет отрицательное значение электрода, что подтверждает высказанное выше предположение о зависимости потенциала электрода от степени восстановленности титана.

На рисунке 2 показаны потенциометрические кривые при полимеризации ацетилена на катализаторе $Al(i\text{-}C_4H_9)_3-TiCl_4$ с соотношением компонентов 1; 1,5; 2; 3; 4 и 10.

Если вместо E на оси ординат отложить ΔE (рис. 2), то можно видеть, что кривые по форме близки и отличаются друг от друга в основном длиной второго участка (10—35 минут), т. е. участка, на котором происходит полимеризация, и величиной смещения потенциала в первые 10 минут. При этом, чем выше соотношение Al/Ti, тем меньше ΔE адсорбции.

Потенциометрическая кривая при $Al/Ti = 1$, в отличие от других, выделяется резким спадом потенциала (на 250 мВ) после небольшой площадки. По всей вероятности, при недостатке триалкилалюминия ацетилен, выступая как сильный акцептор электронов, переводит титан в состояние, неактивное для данной реакции.

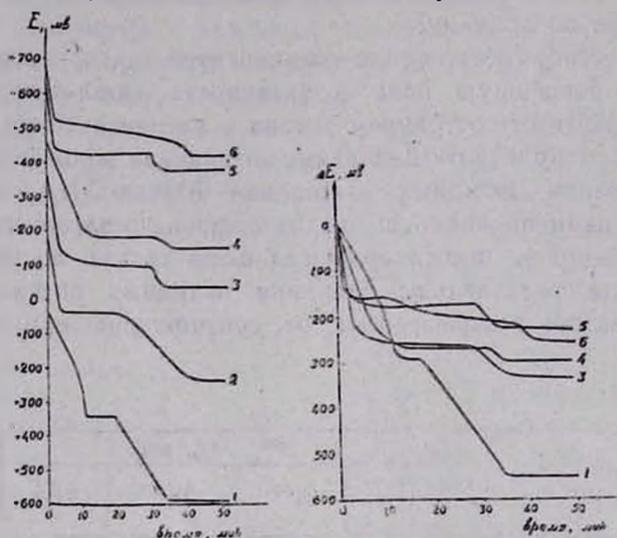


Рис. 2. Изменение потенциала индикаторного электрода (величины E и ΔE) в системе $TiCl_4-AIR_3$ по времени в зависимости от соотношения компонентов катализатора (полимеризация ацетилена). Молярные отношения: Al/Ti : 1 — 1; 2 — 1,5; 3 — 2; 4 — 3; 5 — 4; 6 — 10.

На рисунке 3 приведены значения исходных потенциалов, содержания двухвалентного титана и выходы полиацетилена на катализаторах разного состава. При анализе данных по выходу полиацетилена в зависимости от соотношения видно, что выход растет от 1 г полимера на г $TiCl_4$ при соотношении 1 до 8,3 г/г $TiCl_4$ при $Al/Ti = 4$ и далее до $Al/Ti = 10$ изменяется очень медленно. Концентрация $Al(изо-C_4H_9)_3$ и $TiCl_4$ для оптимального отношения $Al/Ti = 4$ составляет, соответственно, 26 ммоль/л и 6,4 ммоль/л.

Из сравнения кривых рисунка 3 и данных таблицы 1 видно, что потенциал электрода и выход полимера находятся в прямой зависимости от содержания Ti^{2+} или обратной от содержания Ti^{3+} в катализаторе.

Нами было проверено предположение о том, что третий участок потенциометрической кривой соответствует очень медленному процессу полимеризации. Для этого после 35 минут полимеризации опыт прерывали и определяли вес полимера. Как видно из таблицы 2, выход полимера после 35 и 50 минут полимеризации практически одинаков.

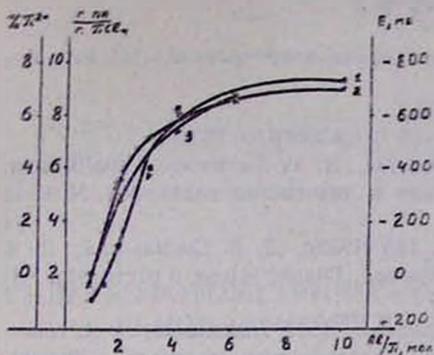


Рис. 3. Изменение выхода полиацетилена, потенциала индикаторного электрода и количества Ti^{2+} от соотношения $Al(iso-C_4H_9)_3 : TiCl_4$. 1 — выход полиацетилена, 2 — потенциал индикаторного электрода, 3 — содержание Ti^{2+} в катализаторе.

Таблица 2

Влияние времени полимеризации на выход полиацетилена.
Условия: $TiCl_4$ — 0,84 ммоль, хлорбензол — 180 мл, $t = 20^\circ$, скорость C_2H_2 — 50 мл/мин

Мол. отношение $Al(iso-C_4H_9)_3 / TiCl_4$	Выход полимера после полимеризации в течение	
	35 мин.	50 мин.
2	0,4	0,4
3	0,7	0,8
4	1,1	1,2
6	1,1	1,3
10	1,3	1,4

Таким образом, показана возможность применения потенциометрического способа для изучения стереоспецифической полимеризации на катализаторах Циглера—Натта.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 10 VI 1965

ՅԻԳԼԵՐ—ՆԱՏՏԱՅԻ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ ՍՏԵՐԵՈՍՊԵՑԻՖԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՄԵԹՈԴ

Ն. Յ. ՆՈՍԿՈՎԱ, Վ. Գ. ՊՈՒՈՎՅԱԿ և Գ. Ա. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքի նպատակն է հղել պարզելու ծիգլեր—նատտայի կատալիզատորի վրա պոլիմերացման ուսումնասիրությունը: $Al(iso-C_4H_9)_3/TiCl_4$ կատալիզատորի ներկայությամբ քլորբենզոլի միջավայրում ուսումնասիրվել է էթիլենի, պրոպիլենի և ացետիլենի պոլիմերացման ընթացքում պլատինի էլեկտրոդի պոտենցիալի փոփոխությունը: Պարզվել է, որ պոտենցիոմետրիկ մեթոդ կիրառելով կարելի է պոլիմերացման ընթացքում հետևել կատալիզատորի ակտիվության փոփոխությանը, գնահատել տարբեր մոնոմերների հարաբերական ադսորբցիոն ընդունակությունը և կապ հաստատել պոլիմերի ելքի ու պլատինի էլեկտրոդի պոտենցիալի փոփոխության միջև:

Այսպիսով, առաջին անգամ ցույց է տրված ծիգլեր—նատտայի կատալիզատորի վրա ստերեոսպեցիֆիկ պոլիմերացման ուսումնասիրության համար պոտենցիոմետրիկ մեթոդի կիրառման հնարավորությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, „Наука“, Москва—Ленинград, 1965.
2. F. Eirich, H. Mark, J. Coll. Sci., 11, 748 (1956).
3. A. Orzechowski, J. Pol. Sci., 34, 65 (1959).
4. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. П. Федосеева, В. Х. Быховский, Высокомол. соед., 2, 3, 404 (1960); Дж. Натта, Химия и технология полимеров, № 1, 42 (1965).
5. E. N. Müller, K. Schwabe, Kolloid. Z., 52, 163 (1930); Д. В. Сокольский, В. А. Друзь, ЖФХ, 26, 364 (1952); Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, АН Казах. ССР, Алма-Ата, 1962.
6. В. А. Баландина, Д. Б. Гуревич, М. С. Клещева, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова, Сб., „Анализ полимеризационных пластмасс“, „Химия“, Москва—Ленинград, 1965, стр. 192.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.243+546.72+546.719+546.77

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ
 РЕНИЯ И МОЛИБДЕНА С ФЕРРОЦИАНИДОМ

В. М. ТАРАЯН и С. В. ВАРТАНЯН

Исследованы кривые светопоглощения растворов ферроцианидного комплекса рения (V) и молибдена (VI) в интервале длин волн 320—600 м.к. Показано, что в 6 н. растворе соляной кислоты в присутствии хлорида олова (II) максимум на кривой ферроцианидного комплекса рения (V) наблюдается при 440—470 м.к. Молибден (VI) в этих условиях, восстанавливаясь до Mo (V), образует соответствующий хлоридный комплекс, светопоглощение которого в указанном интервале длины волн незначительно.

На этом основании разработан фотометрический метод определения рения в присутствии ограниченных количеств молибдена применительно к молибденовым концентратам.

При взаимодействии перрената с ферроцианидом калия в присутствии хлорида олова (II) образуется окрашенное в красный цвет соединение [1]. Методом потенциометрического титрования установлена пятивалентность рения в этом комплексе [2], состав и свойства которого более подробно изучены Лазаревым [3], показавшим, что рений-ферроцианидное комплексное соединение содержит пятивалентный рений, и его окрашенная часть представляет собою комплексный анион с формулой $[\text{ReO}_2(\text{CN})_6\text{Fe}]^{3-}$. В кислой среде молибден (VI) также реагирует с ферроцианидом калия, но в отличие от рения реакция проходит без предварительного восстановления молибдата. Образующееся окрашенное в бурый цвет соединение используется для фотометрического определения молибдена [4]. Данных о реакции низковалентного молибдена с ферроцианидом в кислой среде в литературе обнаружить не удалось. Из вышеизложенного следует, что, поскольку молибдат реагирует с ферроцианидом в отсутствие восстановителя — хлорида олова (II), а перренат не вступает в упомянутую реакцию без предварительного восстановления, рений определению молибдена не мешает. Целью данной работы является выяснение возможности определения рения в виде его ферроцианидного комплекса, в присутствии молибдена.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Опыты проводились в солянокислой среде. Были исследованы системы: $\text{ReO}_4^- - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{Sn}^{2+}$, $\text{MoO}_4^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $\text{MoO}_4^{2-} -$

— $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{Sn}^{2+}$ в зависимости от кислотности среды в интервале концентрации 3—8 н HCl . Все измерения осуществлялись на спектрофотометре СФ-4а.

Спектрофотометрическое исследование системы $\text{ReO}_4^- - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{Sn}^{2+}$. Кривые светопоглощения рений-ферроцианидного комплексного соединения были сняты в интервале длины волн 320—600 мкм для растворов с различной концентрацией HCl . Из приведенных на рисунке 1 данных видно, что с увеличением концентрации соляной кислоты оптическая плотность растворов, содержащих перренат, ферроцианид и двухлористое олово, заметно снижается.

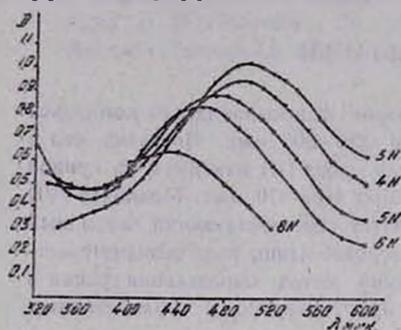


Рис. 1. Кривые светопоглощения растворов рений-ферроцианидного комплекса в 3—8 н. соляной кислоте ($C_{\text{ReO}_4^-} = 2,16 \cdot 10^{-1}$ М, $C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 2,36 \cdot 10^{-3}$ М и $C_{\text{Sn}^{2+}} = 2,1 \cdot 10^{-2}$ М).

максимум на кривых светопоглощения сдвигается в более коротковолновую область спектра (от 500 мкм к 440 мкм), а цвет испытуемого раствора из красно-фиолетового переходит в красно-коричневый. Последнее, по-видимому, вызвано тем, что с повышением кислотности исследуемого раствора имеет место восстановление рения (V) до рения (IV).

Таким образом, фотометрическому определению рения в виде его ферроцианидного комплекса благоприпастствует среда со сравнительно низкой кислотностью. Вместе с тем, соответствующим экспериментом было показано, что при концентрации HCl ниже 3,0 н. выпадает белый осадок ферроцианида олова (II), мешающий в дальнейшем фотометрическому определению рения. В этой связи исследование растворов с кислотностью ниже 3 н. не проводилось.

Спектрофотометрическое исследование системы $\text{MoO}_4^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{Sn}^{2+}$. Для выяснения степени влияния молибдена на фотометрическое определение рения ферроцианидом были сняты кривые светопоглощения растворов, содержащих $\text{MoO}_4^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. При этом в зависимости от концентрации молибдена образуются или красно-бурые осадки ферроцианида молибденила, или его коллоидные растворы с окраской от красно-бурой до светло-желтой. Максимум светопоглощения первого из них в 1 н. растворе HCl наблюдается при длине волны в 400—410 мкм (рис. 2, кр. 1). Повышение концентрации соляной кислоты до 6 н. приводит к почти полному обесцвечиванию раствора, оптическая плотность его резко снижается, и максимум на кривой светопоглощения сдвигается на ультрафиолетовую область спектра. Последнее, по-видимому, следует объяснить образованием хлоридного комплекса пятивалентного молибдена, который

получается из молибдата в результате восстанавливающего влияния ферроцианида в сильноокислой среде (рис. 2, кр. 2). Полученные в этих условиях кривые светопоглощения аналогичны кривым светопоглощения растворов хлоридного комплекса пятивалентного молибдена, описанным ранее Бабко и Гетьман [5].

При добавлении к исследуемому раствору, т. е. к смеси растворов молибдата и ферроцианида хлорида олова (II) характер светопоглощения несколько изменяется, так как в указанных условиях светопоглощение обуславливается не только хлоридным комплексом пятивалентного молибдена, но и хлоридом олова (II), светопоглощение которого наблюдается в той же области спектра (рис. 2, кр. 3).

Таким образом, в солянокислой среде пятивалентный молибден с ферроцианидом не реагирует, а кривые 1 и 2 представляют собой кривые светопоглощения хлоридного комплекса молибдена (V), оптическая плотность которых в области спектра 440—470 мкм с увеличением концентрации HCl заметно снижается, и в растворах 6 н. по HCl, практически, равна нулю (рис. 3).

Спектрофотометрическое исследование системы $\text{ReO}_4^- - \text{MoO}_4^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{Sn}^{2+}$. Из вышеприведенного следует, что определение рения ферроцианидом в присутствии молибдена возможно осуществить в растворах со сравнительно высокой концентрацией соляной кислоты (6 н.), так как светопоглощение пятивалентного молибдена в области максимума для рений-ферроцианидного комплекса (440—470 мкм) не наблюдается. Эти возможности достаточно убедительно иллюстрируются кривыми рисунка 4. Молярный коэффициент светопоглощения рений-ферроцианидного комплексного соединения в выбранных условиях равен 5,000. Для выяснения возможности применения ферроцианидного комплекса рения (V) при его фотометрическом определении в присутствии молибдена были сняты калибровочные кривые для растворов ферроцианида рения (V) в отсутствии и присутствии молибдена*.

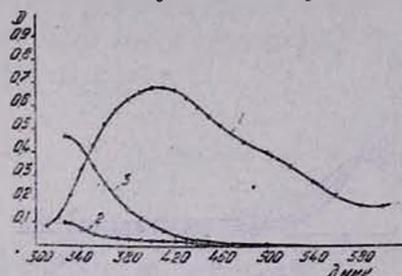


Рис. 2. Кривые светопоглощения системы $\text{MoO}_4^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($C_{\text{MoO}_4^{2-}} = 2,16 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 4,7 \cdot 10^{-3}$ М). 1) в 1 н. HCl; 2) в 6 н. HCl; 3) в 6 н. HCl и $2,1 \cdot 10^{-2}$ М растворе SnCl_2 .

* Согласно литературным данным, проверенным нами экспериментально, при вскрытии молибденсодержащих проб спеканием с окисью кальция в водную вытяжку из полученного спека переходит не более 1 мг/л молибдена. Таким образом, алиquotная часть вытяжки, используемая для фотометрирования, содержит не более 30—50 мкг Мо.

Полученные данные приведены на рисунке 5; они свидетельствуют о том, что растворы ферроцианидного комплекса рения (V) подчиняются основному закону фотометрии; одновременно подтверждается возможность фотометрического определения рения в присутствии молибдена. При сравнительно высоком содержании последнего (более 5 мкг/мл) получаются завышенные результаты.

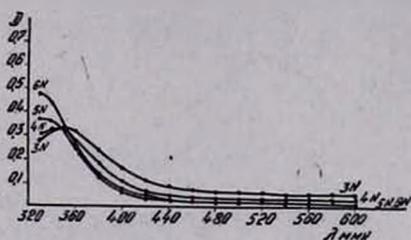


Рис. 3. Кривые светопоглощения системы $\text{MoO}_4^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{Sn}^{2+}$ в 3–6 н. растворах HCl ($C_{\text{MoO}_4^{2-}} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 2,36 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $C_{\text{Sn}^{2+}} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

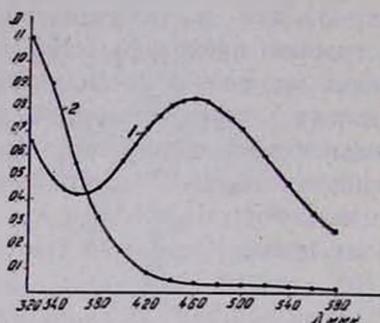


Рис. 4. Кривые светопоглощения растворов рения (V) и молибдена (V) в присутствии ферроцианида в 6 н. HCl ($C_{\text{ReO}_4^-} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $C_{\text{MoO}_4^{2-}} = 4,32 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 2,36 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $C_{\text{Sn}^{2+}} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

Разработанная методика фотометрического определения была применена к определению рения в молибденовых концентратах (см. таблицу).

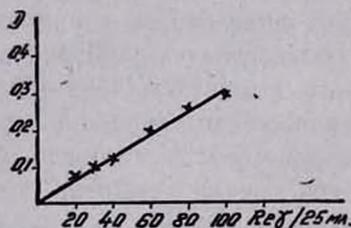


Рис. 5. Калибровочная кривая для определения рения ферроцианидным методом: ●●● — в отсутствии молибдена; ×× — в присутствии Mo (50 мкг/25 мл ; $l = 3 \text{ см}$).

Таблица	
Найдено рения в мкг	
роданидным методом	ферроцианидным методом
12	12
20	20
16	18
20	20
10	10
13,5	13,5
20,5	21,0

Ход определения. Навеску молибденового концентрата в 0,5–1,0 г тщательно смешивают с 1,5–3 г окиси кальция и 0,2 г KMnO_4 . Смесь переносят в фарфоровый тигель и покрывают тонким слоем окиси кальция. Тигель с содержимым нагревают при 650° 1,5–2 часа.

По охлаждении спек высыпают в стакан, заливают 50 мл воды и кипятят 20—30 минут. Затем водную вытяжку фильтруют в 100 мл мерную колбу, промывают фильтр водой и доводят фильтрат водой до метки. Для фотометрического определения отбирают аликвотную часть в 10 мл и добавляют концентрированную соляную кислоту с таким расчетом, чтобы в конечном объеме концентрация кислоты стала бы равной 6 н. Вносят 0,5 мл 5% раствора ферроцианида калия, 1 мл 10% раствора двухлористого олова, доводят водой до метки, хорошо перемешивают и через 30 минут фотометрируют в кювете шириной в 3 см при длине волны 440—470 мкм (светофильтр № 2 фотометра Пульфриха).

Ереванский государственный университет.
кафедра аналитической химии

Поступило 6 III 1966

ՖԻՐՐԻԱՆԻԴԻ ՀԵՏ ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԵՎ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ՍՊԵԿՏՐԱՖՈՏՈՄՄԵՏՐԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ Լ Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են ռենիումի (V) և մոլիբդենի (VI) ֆերոցիանիդային կոմպլեքսների լուսակլանման կորերը 320—600 մմկ ալիքի երկարության մարզում:

Ցույց է տրված, որ 6 ն աղաթթվի լուծույթներում անադի (II) քլորիդի ներկայությամբ ռենիումի (V) ֆերոցիանիդային կոմպլեքսի լուսակլանման կորի մաքսիմումը գտնվում է 440—470 մմկ-ի մարզում:

Մոլիբդեն (VI)-ը ալդ պայմաններում վերականգնվելով մինչև Mo (V)-ի, առաջացնում է համապատասխան քլորիդային կոմպլեքս, որի լուսակլանումն ալիքի երկարության նշված մարզում (440—470 մմկ) աննշան է:

Սրա հիման վրա մշակված է մոլիբդենային կոնցենտրատների համար սահմանափակ քանակներով մոլիբդենի ներկայությամբ ռենիումի որոշման ֆոտոմետրիկ եղանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. Tougarinoff, Bull. Soc. Chim. Belg., 43, 111 (1934).
2. S. Tribalat, Ann. Chim., 4, 289 (1949).
3. А. И. Лазарев, ЖОХ, 26, 965 (1956).
4. Л. Т. Красивская, Р. В. Воронцов, Труды Уральского лесотех. ин-та, вып. 12. Свердловск, 1958, стр. 33; Ф. С. Фрум, Л. П. Медведова, Уч. записки Горьков. гос. ун-та. Сер. хим., № 32, 139 (1958); H. Kleinmann, Biochem. Z., 99, 72 (1912); B. Ricca, G. D'Amore, Ann. Chimica 45, 69 (1955); [С. А., 49, 9436 (1955)].
5. А. К. Бабко, Т. Е. Гетьман, ЖНХ, 4, 585 (1959).

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И
 КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЗОЛОТА (III),
 СЕЛЕНА (IV) И ТЕЛЛУРА (IV)

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕЛЕНА (IV) И ТЕЛЛУРА (IV)
 С ТИОМОЧЕВИНОЙ

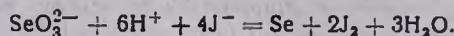
Е. Н. ОВСЕПЯН, В. М. ТАРАЯН и Г. Н. ШАПОШНИКОВА

Реакция восстановления селенистой кислоты тиомочевинной в солянокислой среде не обеспечивает количественного выделения элементарного селена. Миллиграммовые количества последнего с повышением концентрации тиомочевинны или соляной кислоты вовсе не выделяются. Наибольшие количества элементарного селена образуются в начальный период реакции и в интервале температуры 20—60°.

В присутствии тиомочевинны неосуществима реакция восстановления миллиграммовых количеств селенистой кислоты йодидом или аскорбиновой кислотой. Растворение элементарного селена в сильноокислых растворах тиомочевинны объясняется образованием тиомочевинного комплекса селена.

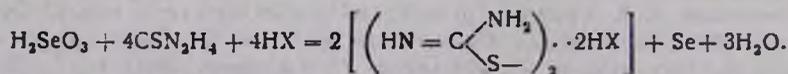
Одновременно рассмотрена возможность фотометрического определения теллура (IV) тиомочевинной в солянокислом растворе и предложены оптимальные для этого определения условия.

Обладая весьма сходными химическими свойствами, селен и теллур, тем не менее, проявляют различие при взаимодействии с некоторыми реагентами. Так, в достаточно кислой среде селенистая кислота восстанавливается йодидом с выделением йода:



При сравнительно низкой концентрации водородных ионов, йодида и самого теллура (IV) образуется соответствующее комплексное соединение теллура (IV) [1]. С повышением концентрации последнего, а также кислотности исследуемого раствора, реакция восстановления имеет место и для теллура (IV). Упомянутые реакции используются как для выделения селена и его косвенного йодометрического определения, так и для отделения его от теллура.

Дробное восстановление селена (IV) в присутствии теллура (IV) осуществимо также и тиомочевинной:



При этом теллур (IV) образует растворимый, окрашенный в желтый цвет комплекс. Эти реакции легли в основу весового и фототур-

бидиметрического метода определения селена (IV) [2, 3], спектрофотометрического определения теллура (IV) [4], а также были использованы для предварительного выделения миллиграммовых количеств селена при фотометрическом его определении [5]. Однако, авторы последней работы не приводят данных о зависимости процесса восстановления и количественного выделения селена от концентрации кислоты, тиомочевинны и температуры. Вместе с тем, возможности спектрофотометрического определения теллура (IV) тиомочевинным методом в солянокислой среде почти не исследовались. Данным исследованием мы преследовали цель выяснить возможность применения тиомочевинны для выделения микрограммовых и миллиграммовых количеств селена (IV), а также разработать методику спектрофотометрического определения теллура (IV) указанным методом в солянокислой среде.

Экспериментальная часть

Использовались следующие реактивы: селен и теллур металлические (с содержанием селена и теллура 99,90%), тиомочевина марки „х.ч.". Растворы селенистой и теллуристой кислот готовились из указанных реактивов растворением соответствующей навески и последующим определением их молярности йодометрическим методом.

Измерения осуществлялись на спектрофотометре СФ-4а.

Реакция селена (IV) с тиомочевинной. Исследование проводилось в солянокислых растворах различной концентрации; при этом изучалось как влияние концентрации тиомочевинны, так и температуры. Во всех опытах количество селена бралось равным 0,4 мг. После добавления рассчитанного количества кислоты и тиомочевинны соответствующей концентрации объем раствора доводился до 50 мл. Для определения скорости интересующей нас реакции продолжительность взаимодействия селенистой кислоты с тиомочевинной варьировалась от 30 минут до 2,5 часов. По истечении соответствующего промежутка времени для предотвращения дальнейшего хода реакции образовавшийся осадок элементарного селена отфильтровывался, растворялся в 3—5 мл концентрированной HCl с добавлением нескольких капель азотной кислоты и далее проводилось количественное определение селена методом Земеля [6].

Результаты, полученные при восстановлении селена (IV) в растворах соляной кислоты и тиомочевинны различных концентраций, приведены в виде графика на рисунке 1.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что, независимо от концентрации соляной кислоты, количество выделившегося селена с повышением концентрации тиомочевинны уменьшается. В 10%-ных по тиомочевинне растворах выделение элементарного селена вовсе прекращается при сравнительно низкой концентрации соляной кислоты, а именно, в 3 н. ее растворах (рис. 1, кривая 1).

С повышением концентрации соляной кислоты количество тиомочевины, достаточное для полного удержания селена в растворе, уменьшается (рис. 1, кривые 2, 3, 4).

Влияние продолжительности взаимодействия селенистой кислоты с тиомочевинной иллюстрирует график, приведенный на рисунке 2, согласно которому наибольшие количества элементарного селена выделяются в начальный период реакции восстановления, и с течением времени количество выделяющегося селена уменьшается.

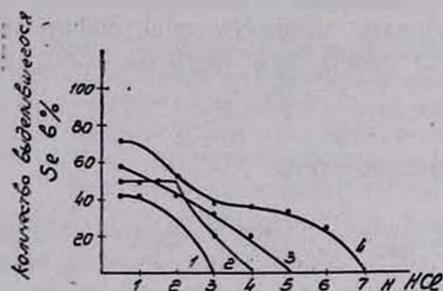


Рис. 1. Зависимость восстановления селенистой кислоты от кислотности раствора и концентрации тиомочевины:

- 1 — в 10% растворе тиомочевины
- 2 — в 7,5% • •
- 3 — в 5,0% • •
- 4 — в 2,5% • •

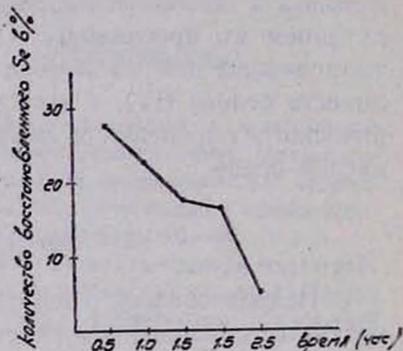


Рис. 2. Зависимость восстановления селенистой кислоты от времени (в 5,0 н. соляной кислоте и 2,5% по тиомочевине растворе).

При исследовании влияния температуры на процесс количественного восстановления селенистой кислоты тиомочевинной было найдено, что, несмотря на сравнительно оптимальные условия кислотности, в интервале 20—60° выделяется примерно 80% от теоретически ожидаемого его количества. С дальнейшим повышением температуры количество выделяющегося в осадок элементарного селена резко снижается и доходит до 30% (рис. 3).

Описанные выше явления неполного выделения элементарного селена нельзя объяснить растворением селена в сильноокислых растворах, поскольку при использовании других, описанных в литературе восстановителей восстановление растворов селенистой кислоты той же концентрации в 1—6 н. растворах соляной кислоты приводит к количественному выделению элементарного селена [7].

В дополнение к вышеописанным, проведены были опыты и по восстановлению селенистой кислоты йодистым калием с последующим добавлением тиомочевины к раствору, содержащему выделившийся элементарный селен. Повторные определения селена в указанных условиях показали, что, в зависимости от концентрации кислоты, количество выделившегося селена заметно уменьшается и, что достойно

внимания, практически равно количеству селена, образующегося при взаимодействии селенистой кислоты с одной лишь тиомочевиной (сравнить данные V и VI столбцов таблицы 1).

Таблица 1

Восстановление селенистой кислоты в солянокислом растворе йодидом калия, тиомочевиной и их смесью.

Взято Se в мг	Нормальн. раствора по HCl	Время в минутах	% восстановленной селенистой кислоты		
			восстановитель: KJ	восстановитель: KJ с дальн. добавл. тиомочевины	восстановитель: тиомочевина
0,400	1	30	93,75	40,00	41,25
0,400	2	30	94,50	27,00	27,50
0,400	3	30	95,00	0,00	0,00
0,400	4	30	92,50	0,00	0,00
0,400	6	30	92,50	0,00	0,00

Аналогичное явление наблюдается при замене йодистого калия другим восстановителем: аскорбиновой кислотой. В сильноокислых растворах (4—6 н. по HCl) восстановление аскорбиновой кислотой проходит практически количественно. В отличие от этого, добавление тиомочевины к сильноокислому раствору полностью предотвращает выделение элементарного селена под влиянием добавляемой аскорбиновой кислоты.

Известно также, что селен (IV) в растворах соляной кислоты высокой концентрации образует растворимые хлоридные комплексные соединения [8]. Однако, это не препятствует процессу восстановления этих селенсодержащих соединений йодистым калием или аскорбиновой кислотой. Следовательно, растворение элементарного селена в сильноокислых растворах тиомочевины можно объяснить образованием нового химического индивидуального соединения, точнее—комплексного соединения селена с тиомочевиной.

Это предположение подтверждено нами полярографическими и спектрофотометрическими исследованиями. Результаты этих исследований изложены в отдельном сообщении.

На основании вышеизложенного можно прийти к заключению, что для количественного восстановления микрограммовых количеств селенистой кислоты в элементарный селен в солянокислых растворах не следует применять в качестве восстановителя тиомочевину. При

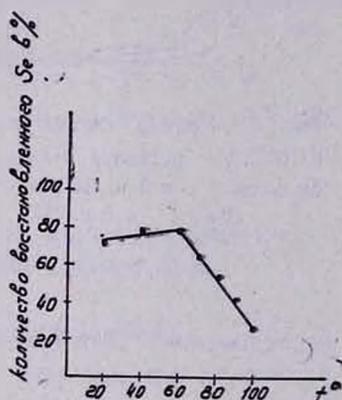


Рис. 3. Влияние температуры на восстановление селенистой кислоты тиомочевиной (в 0,5 н. соляной кислоте и 2,5% по тиомочевине растворе).

выделении макроколичеств селена тиомочевинной описанным процессом комплексообразования можно пренебречь, поскольку он приводит к растворению лишь микрограммовых количеств селена.

Спектрофотометрическое определение теллура (IV) тиомочевинной в солянокислой среде. Известно, что теллуристая кислота в растворах соляной кислоты сравнительно высокой концентрации образует хлоридные комплексные ионы, обладающие светопоглощением в ультрафиолетовой области спектра. Последнее, по-видимому, и послужило причиной того, что возможности спектрофотометрического определения теллура (IV) тиомочевинной в солянокислой среде не

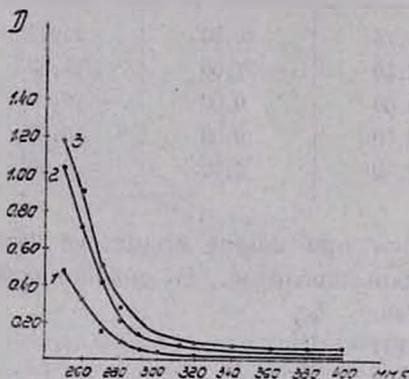


Рис. 4. Кривые светопоглощения $8 \cdot 10^{-5}$ М раствора теллуристой кислоты: 1 — в 3 н. HCl; 2 — в 4 н. HCl; 3 — в 5 н. HCl.

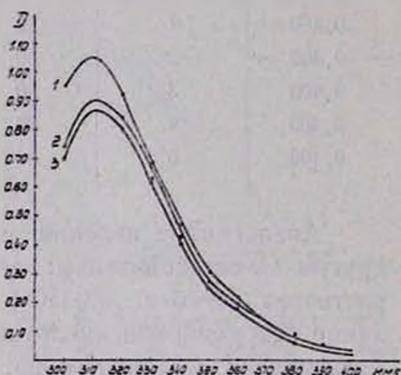


Рис. 5. Кривые светопоглощения $8 \cdot 10^{-5}$ М раствора тиомочевинного комплекса теллура: 1 — в 1 н. HCl; 2 — в 2 н. HCl; 3 — в 3 н. HCl (холод: 10% раствор тиомочевины в 1,0, 2,0 и 3,0 н. HCl).

исследовались. Для выяснения возможности подобного определения и уточнения оптимальных для него условий были сняты кривые светопоглощения растворов теллуристой кислоты в ультрафиолетовой области спектра в зависимости от концентрации соляной кислоты (рис. 4).

Максимум светопоглощения солянокислых растворов теллуристой кислоты находится в далеком ультрафиолете. В области спектра 300—380 ммк светопоглощение этих растворов практически не проявляется, если концентрация соляной кислоты не превышает 3 н (рис. 4).

Следовательно, в растворах с меньшей концентрацией соляной кислоты спектрофотометрическое определение теллура (IV) должно быть осуществимо. Для экспериментального подтверждения сказанного были сняты кривые светопоглощения тиомочевинного комплекса теллура в 1, 2 и 3 н растворах соляной кислоты в интервале 300—400 ммк (рис. 5).

Приведенные кривые свидетельствуют о том, что максимум светопоглощения в солянокислых растворах наблюдается при 310 ммк, что точно совпадает с аналогичными данными для азотнокислых, сер-

нокислых и фосфорнокислых растворов [4]. Таким образом, сдвиг максимума на кривой светопоглощения тиомочевинного комплекса теллура в солянокислой среде не имеет места. Далее была проверена применимость основного закона фотометрии к солянокислому раствору тиомочевинного комплекса теллура. При этом концентрация соляной кислоты бралась равной 1 н, поскольку из данных рисунка 5 следует, что наибольшая оптическая плотность для исследуемого комплекса наблюдается именно в этих условиях. Полученные данные приведены в виде калибровочного графика на рисунке 6; они подтверждают применимость закона Бера к солянокислым растворам тиомочевинного комплекса теллура. Молярный коэффициент светопоглощения этого комплекса, рассчитанный по калибровочному графику, равен 13000.

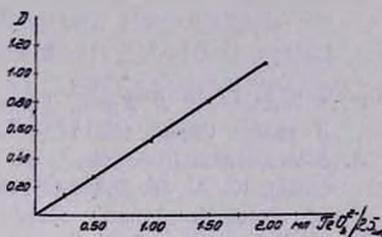


Рис. 6. Подчиняемость растворов тиомочевинного комплекса теллура закону Бера ($C_{\text{TeO}_3} = 0,002 \text{ M}$).

Все вышеизложенное позволяет рекомендовать спектрофотометрическое определение теллура в солянокислой среде (в 1 н ее растворах), в 10%-ных по тиомочевине растворах, для практического его использования при определении микро- и миллиграммовых количеств теллура.

Ереванский государственный университет,
кафедра аналитической химии

Поступило 13 V 1966

ՈՍԿՈՒ (III), ՍԵԼԵՆԻ (IV) ԵՎ ԹԵԼԼՈՒՐԻ (IV) ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԵՎ
ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԴՈՅԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ

III. ՍԵԼԵՆԻ (IV) ԵՎ ԹԵԼԼՈՒՐԻ (IV) ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԹԻՈՄԻՋԱՆՑՈՒԹԻ ՀԵՏ

Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ Ի. Գ. Ն. ՇԱՊՈՇԵՆԿՈՎԱ

Ա մ փ ն փ ն ի մ

Աղաթթվային միջավայրում թիոմիզանյութով սելենային թթվի վերականգնումը չի ապահովում էլեմենտար սելենի քանակական անջատում: Վերջինիս միլիգրամային քանակները աղաթթվի կամ թիոմիզանյութի կոնցենտրացիաները բարձրացնելիս բոլորովին չեն անջատվում: Էլեմենտար սելենի մեծ մասը վերականգնվում է ռեակցիայի սկզբնական շրջանում՝ 20—60°C ջերմաստիճանի պայմաններում: Թիոմիզանյութի ներկայությամբ լողիղով կամ ասկորբինաթթվով սելենային թթվի վերականգնումը դառնում է անիրագործելի:

Թիոմիդանյութի ուժեղ թթվային լուծույթներում էլեմենտար սելենի լուծվելը բացատրվում է սելենի թիոմիդանյութային կոմպլեքսի առաջացմամբ: Միաժամանակ ուսումնասիրված է աղաթթվային լուծույթում թիոմիդանյութով թելուրի (IV) ֆոտոմետրիկ որոշման հնարավորությունը և մշակված են այդ որոշման օպտիմալ պայմանները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. A. Johnson, F. P. Kwan, *Analyt. Chem.*, **23**, 65 (1951); K. Gelerberger, A. Dust, *Z. analyt. Chem.*, **135**, 11 (1952).
2. A. Sitaramachandramurthy, M. S. Chandrasekharidh, *Current Science*, **30**, 336 (1961); [*C. A.*, **56**, 2895a (1962)]; G. S. Deshmukh, K. M. Sankaranarayanan, *J. Sci. Research. Banaras. Hindu Univ.*, **3**, 5 (1952—3); [*C. A.*, **48**, 6320c (1954)].
3. И. М. Коренманн, В. Г. Ганина, Н. В. Курина, Труды по химии и химической технологии Горьковского университета, вып. 2, стр. 369 (1959).
4. W. Nielsch, G. Glefer, *Z. analyt. Chem.* **145**, 347 (1955); **155**, 401 (1957).
5. A. Jilek, J. Vrétal, J. Havr, *Chem. Zvesti.* **X**, **2**, 111 (1956); В. П. Гладышев, Зав. лаб., **24**, 275 (1958).
6. В. К. Земель, Зав. лаб., **5**, 1433 (1936).
7. И. М. Кольцгоф, Объемный анализ, том III; ГХИ, Москва, 1961. С. Ю. Файнберг, Н. А. Филипова, Анализ руд цветных металлов, Металлургиздат, Москва, 1963.
8. А. К. Бабко, Т. Т. Митюрева, *ЖНХ*, **6**, 421 (1961).

НОВЫЙ ВАРИАНТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И ГАЛОГЕНОВ (С), Вг и J)

А. А. АБРАМЯН и Р. А. МЕГРОЯН

Продукт термического разложения перманганата калия используется как поглотитель галогенов в кварцевой гильзе для совместного микроопределения углерода, водорода и галогенов. Упрощена аппаратура и техника выполнения анализа. Сера, фосфор, азот и фтор не мешают определению углерода, водорода и галогенов. Точность определения углерода, водорода и галогенов колеблется в пределах 0,01—0,35%.

Продукт термического разложения перманганата калия, приготовленный особым способом [1], количественно поглощает галогены, что дает возможность определить углерод и водород весовым способом, а галогены — объемным. В предыдущей работе [2] мы использовали стандартную аппаратуру для совместного определения углерода, водорода и галогенов [3]. Поглотитель галогенов помещали в особый кварцевый поглотительный аппарат, пришлифованный к носовой части трубки для сжигания. В новом варианте упрощена аппаратура и техника выполнения анализа и уменьшен расход поглотителя. Использована аппаратура для совместного определения углерода, водорода и галогенов по Коршун, Гельман и Шевелевой [4], в которой поглотитель галогенов (металлическое серебро) помещают в кварцевую гильзу. Размеры трубки сжигания и гильзы те же, что и у названных авторов.

Экспериментальная часть

Поглотитель галогенов (продукт термического разложения перманганата калия, осажденный на кварце или стекле) приготовлен как описано ранее [1]. В конец узкой части кварцевой гильзы помещают предварительно прокаленный асбестовый тампон, толщиной 2—3 мм, затем вся узкая часть гильзы (70 мм) наполняется поглотителем, вес которого 3—3,5 г и снова ставится асбестовый тампон. Гильза помещается в трубку для сжигания. Зону окисления, которая начинается в носовой части трубки для сжигания, нагревают до 800—850°. Узкую часть гильзы, где помещается поглотитель галогенов, нагревают до 400—450°. Вещество в кварцевой пробирке сжигается при 850—950°. При анализе азотсодержащих галогенорганических соединений для

Вещества	Навеска в мг	С в %	
		вычислено	найдено
ClCH ₂ COOH	4,670	25,39	25,65
	4,000		25,75
(C ₆ H ₄ NH ₂) ₂ ·2HCl	5,160	56,03	56,20
	6,130		56,30
C ₆ Cl ₆	2,800	25,26	25,51
	2,600		25,48
C ₆ H ₅ NHNH ₂ ·HCl	2,950	49,82	49,90
	2,940		49,70
C ₆ H ₃ Cl ₃	3,980	49,00	49,05
	3,020		48,80
[CH ₂ SC(=NH)NH ₂] ₂ ·2HCl	3,630	19,12	19,30
	3,046		19,00
(CH ₂) ₄ (SO ₂ Cl) ₂	2,680	18,82	18,52
	2,570		18,57
CH ₂ ClCFCICOOH·C ₆ H ₅ NH ₂	3,030	42,52	42,51
	3,070		42,70
(CH ₃) ₂ NCH ₂ C=CHCl CH ₃	3,550	53,85	53,65
	2,840		53,60
CH ₂ =CHPOCl ₂	2,920	16,55	16,70
	3,500		16,90
BrC ₆ H ₄ COOH	5,760	41,79	41,61
	5,210		41,55
BrC ₆ H ₅	3,400	45,86	46,00
	3,760		46,20
(C ₂ H ₅) ₄ NJ	2,880	37,35	37,15
	3,160		37,25
(CH ₃) ₃ NCH ₂ C≡CCH ₃ 	3,420	35,14	34,95
	2,870		34,97

Таблица

разница	Н в ‰			Гал. в ‰		
	вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница
+0,26		2,97	-0,11		37,25	-0,31
+0,36	3,08	3,24	+0,16	37,56	37,51	-0,05
+0,17		5,42	-0,02		27,34	-0,28
+0,27	5,44	5,40	-0,04	27,62	27,36	-0,26
+0,25		—	—		74,40	-0,34
+0,22	—	—	—	74,73	74,38	-0,36
+0,08		5,91	-0,32		24,75	+0,19
-0,12	6,23	5,90	-0,33	24,56	24,76	+0,20
+0,05		2,81	+0,09		48,38	+0,10
-0,20	2,72	2,96	+0,24	48,28	48,09	-0,19
+0,18		5,05	+0,29		28,58	+0,29
-0,12	4,76	4,96	+0,26	28,29	28,39	+0,10
-0,30		3,33	+0,20		27,87	+0,03
-0,27	3,13	3,38	+0,25	27,84	27,77	-0,07
-0,01		4,06	+0,13		27,94	-0,01
+0,18	3,93	4,12	+0,19	27,95	27,84	-0,11
-0,20		8,62	-0,36		26,42	-0,17
-0,25	8,98	8,94	-0,04	26,59	26,30	-0,29
+0,15		2,03	-0,04		48,60	-0,36
+0,35	2,07	2,33	+0,26	48,96	48,85	-0,11
-0,18		2,28	-0,20		40,00	+0,25
-0,24	2,48	2,57	+0,09	39,75	39,89	+0,14
+0,14		3,03	-0,15		51,00	+0,05
+0,34	3,18	3,13	-0,05	50,95	51,15	+0,20
-0,20		8,04	+0,26		49,40	-0,01
-0,10	7,78	7,68	-0,10	49,41	49,10	-0,31
-0,19		5,92	+0,07		53,33	+0,20
-0,17	5,85	6,08	+0,23	53,13	53,41	+0,28

поглощения окислов азота не используется особый поглотитель, так как продукт термического разложения перманганата калия количественно поглощает окислы азота. До присоединения поглотительных аппаратов для воды и углекислого газа к трубке для сжигания окислительную зону и поглотитель галогенов нагревают до требуемой температуры, далее 2—3 минуты пропускают ток кислорода со скоростью 30—35 мл/мин (для осушения поглотителя галогенов), после чего присоединяют поглотительные аппараты для воды и углекислого газа. Для очистки всей системы 10—15 минут пропускают ток кислорода со скоростью 12—15 мл/мин. Снимают поглотительные аппараты воды и углекислого газа и взвешивают. Навеску вещества (3—5 мг) в кварцевой пробирке помещают в кварцевую гильзу (2/3 пробирки), Поглотительные аппараты снова соединяют с трубкой для сжигания и начинают сжигание. Сжигание вещества длится 8—10 минут, скорость тока кислорода 12—15 мл/мин. Общий расход кислорода—250—300 мл. Продолжительность определения углерода и водорода 30—35 минут.

После окончания сжигания снимают поглотительные аппараты для воды и углекислого газа, извлекают из трубки для сжигания гильзу, и содержимое гильзы количественно переносят на фильтровальную бумагу. Гильзу 2—3 раза промывают малым количеством дистиллированной воды, и эту воду пропускают через фильтр. Затем остаток на фильтре тщательно промывают дистиллированной водой. Фильтрат собирают в коническую колбу емкостью 100 мг. Галогены определяют как описано в наших предыдущих работах [2]. Хлор и бром определяют меркуриметрическим способом, а йод титруют водным раствором азотнокислого серебра в присутствии адсорбционного индикатора зозина. Результаты анализа некоторых веществ приведены в таблице.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 22 III 1966

ՊՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ԱԾԽԱՄԵՆԻ, ԶՐԱՄԵՆԻ ԵՎ ՀԱՆՈԳԵՆՆԵՐԻ
(ՔՂՈՐԻ, ԲՐՈՄԻ ԵՎ ՅՈՂԻ) ՀԱՄԱՏԵՂ ՄԻԿՐՈՐՈՇՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԿԱԼԻՈՒՄԻ
ՊԵՐԴԱՆԳԱՆԱՅԻ ԶԵՐԴԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՊՐՈԴՈՒԿՏԻ ԿԻՐԱՌՄԱՆ
ՆՈՐ ՏԱՐՔԵՐԱԿ

Ա. Ա. ԱՐԲԱՅԱՆ Ե Զ. Ա. ՄԵՂՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մեր նախորդ աշխատանքներից մեկում [2] կալիումի պերմանգանատի ջերմալին քալքալման պրոդուկտը օգտագործելով որպես հալոգենների (քլորի, բրոմի և յոդի) կլանիչ կվարցի հատուկ կլանող ապարատում, որը շլիֆով միանում է պլրման խողովակի քթամասի հետ, մշակել էինք ածխածնի,

զրածնի և հալոգենների համատեղ միկրոորոշման նոր եղանակ: Սույն աշխատանքում կալիումի պերիանդանատի ջերմային քայքայման պրոդուկտը տեղադրելով կվարցե պարկուճի մեջ, մշակել ենք ածխածնի, ջրածնի և հալոգենների համատեղ միկրոորոշման նոր վարիանտ: Պարզեցված է ապարատուրան և անալիզի կատարման տեխնիկան: Ածխածնի, ջրածնի և հալոգենների որոշման բացարձակ ճշտութիւնը տատանվում է 0,01—0,35%-ի սահմաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Абрамян, P. A. Мегроян, P. C. Саркисян, Г. А. Галстян, Арм. хим. ж., 19, 859 (1966).
2. A. A. Абрамян, P. A. Мегроян, A. A. Кочарян, Арм. хим. ж., 20, 29 (1967).
3. М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ЖАХ 9, 104 (1952).
4. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Н. С. Шевелева, ЖАХ, 13, 685 (1958).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943+547.464.6+547.464.7

ПРЕВРАЩЕНИЕ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 7,7-ДИХЛОРГЕПТЕН-6-ОВЫХ
 КИСЛОТ В α' -ЗАМЕЩЕННЫЕ α -ХЛОРПИМЕЛИНОВЫЕ
 КИСЛОТЫ ОКИСЛЕНИЕМ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА
 В УКСУСНОМ АНГИДРИДЕ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН, Л. А. ВОСКАНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Показано, что при окислении перекисью водорода в уксусном ангидриде 7,7-дихлоргептен-6-овая кислота превращается в α -хлорпимелиновую кислоту; предложен механизм реакции окисления. Показано также, что при аналогичном окислении этиловые эфиры 2-замещенных-7,7-дихлоргептен-6-овых кислот превращаются в моноэтиловые эфиры α -хлор- α' -замещенных пимелиновых кислот. При окислении же этилового эфира 7,7-дихлоргептен-6-овой кислоты получается главным образом α -хлорпимелиновая кислота.

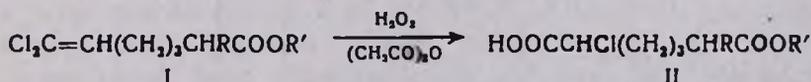
Этерификацией ω -моноэтиловых эфиров α -хлор- α' -замещенных пимелиновых кислот получены диэтиловые эфиры тех же кислот.

В последние годы окисление γ,δ -непредельных кислот перекисью водорода в уксусной кислоте или в уксусном ангидриде было предметом наших исследований. В результате этих работ был синтезирован ряд производных γ -бутиролактона [1—4].

В предыдущих работах было показано, что при окислении 2-замещенных 5,5-дихлорпентен-4-овых кислот перекисью водорода в уксусном ангидриде образуются α -замещенные γ -бутиролактон- γ -карбоновые кислоты [5].

В данном сообщении мы исследовали окисление 2-замещенных 7,7-дихлоргептен-6-овых кислот и их этиловых эфиров в условиях окисления γ,δ -непредельных кислот [5].

Вопреки ожиданиям окисление этих кислот привело в основном к получению α' -замещенных α -хлорпимелиновых кислот:



I (a) R=R'=H; I (б) R=H, R'=C₂H₅; I (в) R=C₂H₅, R'=C₂H₅;

I (г) R=C₄H₉, R'=C₂H₅; II (a) R=R'=H; II (б) R=R'=C₂H₅;

II (в) R=C₄H₉, R'=C₂H₅.

Из патентных работ известно, что при окислении трихлорэтилена при освещении ультрафиолетовыми лучами при температуре 50—75° образуются хлорангидрид дихлоруксусной кислоты и окись трихлорэтилена [6].

Несмешанным и сотрудниками [7] показано, что эта реакция применима к 1,1-дихлоралкенам-1.

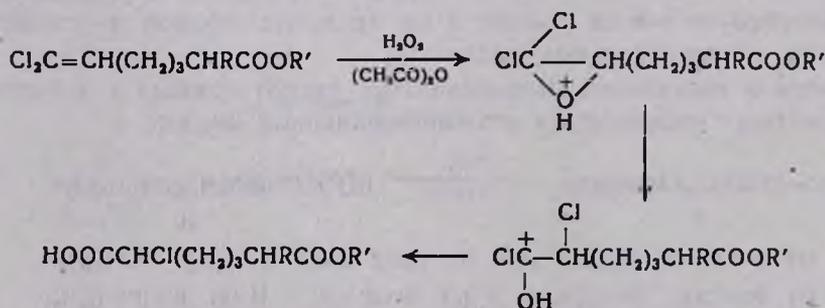
Исходя из 1,1-дихлорпентена, 1,1,5-трихлорпентена и 1,1,7-трихлорпентена-1 при 100—110° длительным насыщением кислородом получены соответственно α -хлорвалериановая, α,δ -дихлорвалериановая и α,ω -дихлорэнантовая кислоты. Однако, авторы отмечают, что выходы α -хлоркислот в указанных условиях не превышают 40–50% от теории. Из работ Захаркина [8] известно, что эти соединения под действием концентрированной азотной кислоты ($d=1,52$), наряду с другими продуктами реакции, образуют небольшие количества α -хлоркарбоновых кислот; автор полагает, что образование α -хлоркарбоновых кислот является результатом окисления.

Васильевой и Фрейдлиной [9] показано, что соединения, содержащие $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}$ -группу, взаимодействуют с дымящей азотной кислотой ($d=1,52$) уже на холоду, что приводит к получению α,α -дихлоркарбоновых кислот, образующихся с удовлетворительными выходами. Однако, окисление дымящей азотной кислотой не может иметь практического значения, так как азотная кислота в подавляющем большинстве случаев глубоко изменяет и другие части молекулы и, тем самым, влечет за собой образование побочных продуктов.

Так как продукты окисления при перегонке частично разлагаются, для достижения хороших выходов было исследовано также окисление этиловых эфиров (I) и получены со сравнительно хорошими выходами моноэтиловые эфиры α -замещенных α -хлорпимелиновых кислот. Следует отметить, что окисление этилового эфира (I, $\text{R}=\text{H}$) 7,7-дихлорпентен-6-овой кислоты приводит к получению α -хлорпимелиновой кислоты, т. е. наряду с окислением протекает гидролиз, в то время как окисление α' -замещенных этиловых эфиров (I) протекает без гидролиза.

α' -Замещенные α -хлорпимелиновые кислоты, полученные окислением (I), были с успехом использованы для дальнейших превращений без выделения в чистом виде. В частности, этерификацией получены диэтиловые эфиры (II), которые нами использованы как исходные вещества для синтеза α' -замещенных α -аминопимелиновых кислот.

Образование α' -замещенных α -хлорпимелиновых кислот из (I) мы рассматриваем как результат перегруппировки первоначально возникшего эпоксидного соединения, механизм которой нами представляется следующим образом:



Подобно бимолекулярному нуклеофильному замещению, один из атомов хлора, связанный с углеродом 1, внутримолекулярно атакует атом углерода 2 и одновременно раскрывается окисное кольцо.

По предварительным данным [10], подобные перегруппировки наблюдаются и в случае других представителей гомологических рядов, содержащих $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-$ группировки. Поэтому можно думать, что здесь мы имеем дело не с единичным превращением, а с достаточно общей новой перегруппировкой. Нам представляется, что этот тип перегруппировки может оказаться полезным в препаративной органической химии для получения α -хлоркарбоновых кислот.

Экспериментальная часть

α -Хлорпимелиновая кислота. а) Смесь 19,7 г (0,1 моля) 7,7-дихлоргептен-6-овой кислоты, 75 мл уксусного ангидрида и 40 мл 30%-ной перекиси водорода перемешивают до образования гомогенного раствора, что сопровождается выделением тепла (иногда необходимо охлаждение), после чего нагревают 15 часов при 55–70°. При уменьшенном давлении (водоструйный насос) отгоняют уксусную кислоту и воду, а остаток экстрагируют горячей водой (3 раза по 25 мл). При уменьшенном давлении отгоняют воду, а сырую α -хлорпимелиновую кислоту перекристаллизовывают из хлороформа. Выход 14,5 г (74,5%), т. пл. 88–89°. По литературным данным [11] т. пл. α -хлорпимелиновой кислоты 88–89°. Найдено %: С 42,85; Н 5,42; Cl 18,49. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClO}_4$. Вычислено %: С 43,18; Н 5,65; Cl 18,25.

б) Смесь 22,5 г (0,1 моля) этилового эфира 7,7-дихлоргептен-6-овой кислоты, 75 мл уксусного ангидрида и 40 мл 30%-ной перекиси водорода перемешивают как описано выше до образования гомогенного раствора, после чего нагревают 15–20 часов при 55–70°. При уменьшенном давлении отгоняют уксусную кислоту и воду, а остаток обрабатывают 3%-ной щелочью и экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром, высушивают над серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход α -хлорпимелиновой кислоты 10,2 г (52,4%), т. кип. 195–201°/4–6 мм, т. пл. 88–89° (из хлороформа).

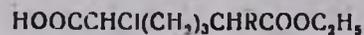
При этих давлениях перегонка сопровождается частичным разложением.

Моноэтиловые эфиры α' -замещенных α -хлорпимелиновых кислот. Опыты проводились аналогично предыдущему (б). Бралось 0,058 моля этилового эфира 2-алкил-7,7-дихлоргептен-6-овой кислоты, 50 мл уксусного ангидрида и 25 мл 30%-ной перекиси водорода.

Константы приведены в таблице 1.

Диэтиловый эфир α -хлорпимелиновой кислоты. Смесь 9,8 г (0,05 моля) α -хлорпимелиновой кислоты и 10 мл хлористого тионила нагревают на водяной бане 30 минут, затем отгоняют избыток хлористого тионила и к остатку прибавляют 50 мл абсолютного спирта. Смесь нагревают на водяной бане около 3 часов. После отгонки спирта остаток перегоняют в вакууме.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з в %					
						найдено	вычислено	С		Н		Cl	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	62,0	172—179/3—4	C ₁₁ H ₁₉ ClO ₄	1,1105	1,4602	61,76	61,05	52,62	52,69	7,63	7,58	13,98	14,17
C ₄ H ₉	54,4	173—178/1,5—2	C ₁₃ H ₂₃ ClO ₄	1,0962	1,4604	69,76	70,29	56,25	56,01	8,35	8,25	13,31	12,74

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з в %					
						найдено	вычислено	С		Н		Cl	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	96,2	118—121/4	C ₁₁ H ₁₉ ClO ₄	1,0949	1,4472	61,13	61,17	52,82	52,69	7,65	7,58	14,31	14,17
C ₂ H ₅	94,5	135—138/4	C ₁₃ H ₂₃ ClO ₄	1,0612	1,4486	70,32	70,40	56,15	56,01	8,28	8,25	12,68	12,74
C ₄ H ₉	93,6	148—152/3	C ₁₅ H ₂₇ ClO ₄	1,0294	1,4492	79,87	79,63	58,95	58,72	8,92	8,80	11,42	11,58

Диэтиловые эфиры α-хлор-α'-замещенных пимелиновых кислот получались аналогично предыдущему. Константы приведены в таблице 2.

Ереванский государственный университет,
кафедра органической химии

Поступило 16 V 1966

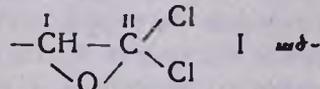
2-ՏՆՂԱԿԱԼՎԱՅ 7,7-ԴԻՔԼՈՐԸՆԹՅՆ-6-ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄԸ
α'-ՏՆՂԱԿԱԼՎԱՅ α-ՔԼՈՐՊԻՄԵԼԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՔԱՅԱԽԱԹՎԻ
ԱՆՉԻԴՐԻԴԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՊԵՐՉԻԴՐՈՂՈՎ ՕՔՍԻԴԱՑՆԵԼՈՎ

Գ. Մ. ՇԱՆԱԶԱՐՅԱՆ, Լ. Ա. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Շարունակելով դիքլորփինիլալին միացութունների օքսիդացման ուղղութիւմը մեր հետազոտութիւնները, ներկա աշխատանքում ուսումնասիրել ենք քացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում պերհիդրոլով 2-տեղակալված 7,7-դիքլորհեպտան-6-թթունների օքսիդացումը:

Յուլց է տրված, որ, ի տարբերութուն տեղակալված γ,γ-դիքլորալիլթացախաթթունների օքսիդացման, որի ժամանակ ստացվում են α-տեղակալված γ-բուտիրալակտոն-γ-կարբոնաթթուններ, նշված թթուների օքսիդացումով ստացվում են α'-տեղակալված-α-քլորպիմելինաթթուներ: Այդ փաստը մենք բացատրում ենք որպես միջանկյալ էպօքսիդալին միացութան վերախմբավորում: Տրված է վերախմբավորման մեխանիզմը, որի համաձայն դիքլորփինիլալին միացութունից ստացված էպօքսիդում



խածնի մոտից քլորի ատոմի տեղափոխումը II ատխածնի մոտ և C—O կապի ճեղքվելը կատարվում է միաժամանակ, S_N2 ռեակցիայի նման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, А. А. Дургарян, Научн. тр. ЕрГУ, 44, 25 (1954), там же 53, 15 (1956); 60, 9 (1957).
2. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Научн. тр. ЕрГУ, 44, 35 (1954); 53, 3 (1956); 60, 17 (1957).
3. А. А. Ахнзарян, Г. М. Шахназарян, С. А. Казарян, М. Т. Дангян, ЖОХ, 34, 1413 (1964); М. Т. Дангян, С. А. Казарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 151 (1961).
4. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 353 (1959); ЖОХ, 31, 1643 (1961); Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 253 (1962).
5. Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, А. А. Ахнзарян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 2, 1793 (1966).
6. Ам. пат. 2292129, [С. А., 37, 656 (1943)].
7. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Авт. свид. 98449 (1954).
8. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1064.
9. Е. И. Васильева, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1215.
10. В. А. Гарибян, Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 19, 812 (1966).
11. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина, ДАН СССР, 103, 1029 (1955).

СИНТЕЗ ГЕРБИЦИДОВ

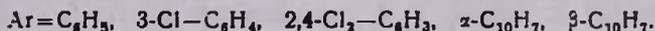
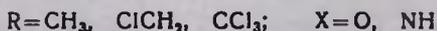
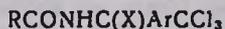
XXIII. α -(АРИЛОКСИ)АРИЛАМИНО- β,β,β -ТРИХЛОРЕТИЛОВЫЕ АМИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В. В. ДОВЛАТЯН и Д. А. КОСТАНЯН

В качестве возможных гербицидов получены α -(арилокси)ариламино- β,β,β -трихлорэтиловые амиды карбоновых кислот действием фенолятов натрия на α,β,β,β -тетрахлорэтиловые амиды кислот или взаимодействием пиридиниевых солей этих хлоридов с ароматическими аминами. Аналогично синтезированы также *бис*-N,N-[α -(арилокси)ариламино- β,β,β -трихлорэтил]мочевины и 2-амино-4,6-*бис*-[α -(арилокси)ариламино- β,β,β -трихлорэтиламино]-*с.и.м.м.*-триазины.

Из полученных соединений α -(β -нафтокси) β,β,β -трихлорэтиловый амид уксусной кислоты под действием соляной кислоты образует хлористый аммоний и β -нафтол. При деацетилировании α -фениламино- β,β,β -трихлорэтилового амида уксусной кислоты получается хлористоводородная соль α -фениламино- β,β,β -трихлорэтиламина.

Как известно, введение в молекулы органических соединений арилокси- или ариламино-радикалов зачастую приводит к заметному усилению их гербицидной активности. Указанные группировки в сочетании с другими функциями в качестве основных структурных фрагментов, входят в состав целого ряда применяемых ныне в сельском хозяйстве гербицидов, в особенности препаратов, полученных на основе арилоксиуксусных кислот, различных производных карбаминовой кислоты, мочевины и т. д. Исходя из этого и в развитие исследований, проведенных по синтезу и изучению новых хлороамидов, содержащих арилокси- и ариламиногруппы, синтезированы соединения со следующей общей формулой:



Необходимые для синтеза тетрахлорэтиловые амиды карбоновых кислот были получены ранее разработанным способом: хлорированием α -окси- β,β,β -трихлорэтиловых амидов с помощью пятихлористого фосфора [1].

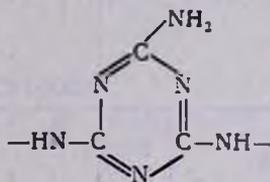
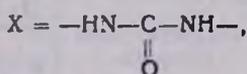
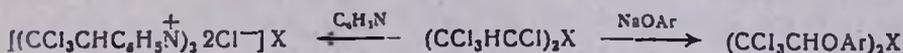
Опыты показали, что фенолы, в отличие от спиртов, с полученными таким образом хлоридами не конденсируются даже при применении средств, отщепляющих хлористый водород, в то время как феноляты натрия легко реагируют, давая ожидаемые α -арилокси- β,β,β -трихлорэтиловые амиды:



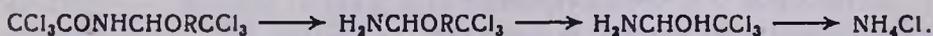
Замену α -хлора в исходных хлоридах на ариламиногруппу удалось осуществить взаимодействием их пиридиниевых солей с ароматическими аминами:



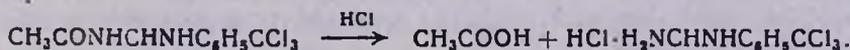
Аналогичным образом, из ранее полученных тетрачлорэтилпроизводных мочевины и *симм.*-триазина были получены *бис*- $\text{N,N}'$ [α -(арил-окси)ариламино- β,β,β -трихлорэтил]мочевины и 2-амино 4,6-*бис*-[α -(арил-окси)ариламино- β,β,β -трихлорэтиламино]-*симм.*-триазины:



Представляло определенный интерес деацетилирование синтезированных аминов, что привело бы к получению труднодоступных α -(арил-окси)ариламино- β,β,β -трихлорэтиламинов. В этой связи изучалось действие спиртоводной соляной кислоты как на полученные соединения, так и на ранее синтезированные α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиловые амиды. Было установлено, что при деацетилировании последних и удалении летучих компонентов гидролиза образуется только хлористый аммоний, что указывает не только на отщепление ацетильной группы, но и на расщепление промежуточных α -алкоксиаминов по месту простой эфирной связи. Вероятно, гидролиз протекает по следующей схеме:



В аналогичных условиях α -арил-оксипроизводные, наряду с образованием хлористого аммония, дают фенолы, что показано на примере деацетилирования α -(β -нафтокси)- β,β,β -трихлорэтилового амида уксусной кислоты. При деацетилировании α -фениламино- β,β,β -трихлорэтилового амида уксусной кислоты не имеют места столь далеко идущие реакции гидролиза; из продуктов гидролиза указанного амида была выделена хлористоводородная соль α -фениламино- β,β,β -трихлорэтиламина:



Результаты испытания гербицидной активности полученных соединений будут опубликованы отдельно; выходы, т. пл. и данные анализа приведены в таблицах 1, 2, 3.

Таблица 1

RCONHCHOArCCl ₃						
R	Ar	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ N в %	
					найдено	вычислено
CH ₃	C ₆ H ₅	77,9	101—102	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ NCl ₃	5,17	4,95
CH ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	85,4	87—88	C ₁₀ H ₈ O ₂ NCl ₅	4,35	4,00
CH ₃	β-C ₁₀ H ₇	97,9	95—97	C ₁₄ H ₁₃ O ₂ NCl ₃	4,47	4,21
CH ₃	α-C ₁₀ H ₇	97,2	72—74	C ₁₄ H ₁₂ O ₂ NCl ₃	4,64	4,21
ClCH ₂	C ₆ H ₅	81,8	74—76	C ₁₀ H ₉ O ₂ NCl ₄	5,22	5,50
ClCH ₂	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	86,2	89—91	C ₁₀ H ₇ O ₂ NCl ₆	4,07	3,62
ClCH ₂	β-C ₁₀ H ₇	72,7	92—94	C ₁₄ H ₁₁ O ₂ NCl ₄	4,17	3,84
CCl ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	87,9	72—74	C ₁₀ H ₅ O ₂ NCl ₈	3,41	3,03

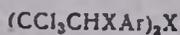
Таблица 2

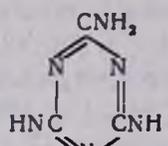
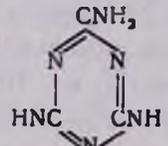
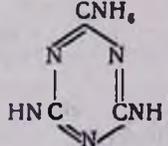
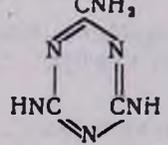
RCONHCHNNArCCl ₃						
R	Ar	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ N в %	
					найдено	вычислено
CH ₃	C ₆ H ₅	76,7	134—135	C ₁₀ H ₁₁ ON ₂ Cl ₃	10,36	9,94
CH ₃	3-Cl-C ₆ H ₄	85,4	111—112	C ₁₀ H ₁₀ ON ₂ Cl ₄	9,23	8,86
CH ₃	α-C ₁₀ H ₇	96,5	168—169	C ₁₄ H ₁₃ ON ₂ Cl ₃	8,19	8,44
ClCH ₂	C ₆ H ₅	70,9	100—101	C ₁₀ H ₁₀ ON ₂ Cl ₄	9,12	8,86
ClCH ₂	3-Cl-C ₆ H ₄	80,5	75—77	C ₁₀ H ₉ N ₂ Cl ₅	7,67	7,98
CCl ₃	C ₆ H ₅	87,5	110—112	C ₁₀ H ₈ ON ₂ Cl ₆	7,08	7,28
CCl ₃	3-Cl-C ₆ H ₄	87,5	87—89	C ₁₀ H ₇ ON ₂ Cl ₇	7,11	6,65

Экспериментальная часть

α-Арилокси-β,β,β-трихлорэтиловые амиды кислот. Спиртовой раствор фенолята натрия подвергают перегонке под уменьшенным давлением, и после почти полного удаления спирта к остатку добавляют небольшое количество сухого бензола и эквимолекулярное количество α,β,β,β-тетрахлорэтилового амида кислоты. Смесь при перемешивании нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 минут и оставляют на ночь. На следующий день добавляют эфир, отфильтровывают выпавший хлористый натрий и после удаления растворителей остаток перекристаллизовывают из смеси *n*-гептан—бензол (3:1). бис-*N,N'*-[α-2,4-Дихлорфенокси-β,β,β-трихлорэтил]мочевина получена по вышеуказанной прописи; продукт реакции очищают многократной обработкой *n*-гептаном.

Таблица 3



X	Ar	X'	Выход н %	Т. пл. в °C	Молекулярная формула	Анализ N в %	
						най-дено	вычислено
O	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \\ \\ \text{O} \end{array}$	70,8	127—129	C ₁₇ H ₁₀ O ₂ N ₂ Cl ₁₀	4,72	4,37
HN	C ₆ H ₅	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \\ \\ \text{O} \end{array}$	88,1	154—155	C ₁₇ H ₁₆ ON ₄ Cl ₆	10,68	11,03
HN	3-Cl-C ₆ H ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \\ \\ \text{O} \end{array}$	93,0	146—148	C ₁₇ H ₁₄ ON ₄ Cl ₈	9,31	9,75
O	C ₆ H ₅		87,5	91—92	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ N ₆ Cl ₆	14,23	14,66
O	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃		50,0	89—90	C ₁₉ H ₁₂ O ₂ N ₆ Cl ₁₀	11,92	11,81
HN	C ₆ H ₅		79,3	106—107	C ₁₉ H ₁₈ N ₆ Cl ₆	19,34	19,61
HN	3-Cl-C ₆ H ₄		73,3	156—158	C ₁₉ H ₁₆ N ₆ Cl ₈	17,03	17,50

Аналогично получены также 2-амино-бис-4,6-(α -арилокси- β,β,β -трихлорэтиламино)-симм-триазины, причем α -феноксипроизводное выделяют обработкой *n*-гептаном, а α -2,4-дихлорфеноксипроизводное — растворением в толуоле и осаждением *n*-гептаном.

α -Ариламино- β,β,β -трихлорэтиловые амиды кислот. К свежеприготовленной пиридиниевой соли α,β,β,β -тетрахлорэтилового амида кислоты в небольшом количестве бензола, при перемешивании и охлаждении холодной водой прибавляют эквимолекулярное коли-

чество ароматического амида, смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 20—30 минут и оставляют на ночь. На следующий день добавляют бензол и обрабатывают водой. Бензольный слой отделяют от водного, высушивают над прокаленным сернокислым натрием, и после удаления растворителя остаток многократно обрабатывают холодной водой, отфильтровывают и перекристаллизовывают из *n*-гептана.

Аналогичным способом получены и выделены α -ариламино- β,β,β -трихлорэтиловые производные мочевины и *симм*-триазина.

Деацетилирование α -этокси- β,β,β -трихлорэтилового амида уксусной кислоты. К 2,4 г амида прибавляют 20 мл 10% спирто-водной соляной кислоты, смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 3 часов, раствор переносят в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Получают 0,52 г хлористого аммония.

Деацетилирование α -(β -нафтокси)- β,β,β -трихлорэтилового амида уксусной кислоты. Аналогично, из 2,5 г амида и 20 мл 10% спирто-водной соляной кислоты получают 1,8 г смеси хлористого аммония и β -нафтола. После обработки водой остаток перекристаллизовывают из воды и получают β -нафтол с т. пл. 121°.

Деацетилирование α -фениламино- β,β,β -трихлорэтилового амида уксусной кислоты. Из смеси 23 г амида и 150 мл 10% спирто-водной соляной кислоты аналогично получают 17 г твердого остатка. Для очистки продукта реакции остаток растворяют в спирте, отфильтровывают от мути, и солянокислую соль α -фениламино- β,β,β -трихлорэтиламина осаждают абсолютным эфиром. Т. пл. 198—199°. Найдено %: N 10,6; Cl 12,7. $C_8H_{10}N_2Cl_4$. Вычислено %: N 10,14; Cl 12,6.

Армянский сельскохозяйственный институт,
кафедра общей химии

Поступило 20 VI 1966

ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ

XXIII. ԿԱՐԱՆԱԿԱՆ ՔՔՈՒՆԵՐԻ α -(ԱՐԻԼՕՔՍԻ)ԱՐԻԼԱՄԻՆԱ-
- β,β,β -ՏՐԻՔԼՈՐԷՏԻԼԱՑԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ և Դ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ի նկատի ունենալով բարձր ակտիվություն ունեցող մի շարք հերբիցիդների կազմում արիլօքսի և արիլամինա-առդիկալների առկաությունը, որպես նոր հնարավոր հերբիցիդներ սինթեզել ենք կարբոնակտն թթուների α -(արիլօքսի)արիլամինա- β,β,β -տրիքլորէթիլային ամիդներ՝ թթուների α,β,β,β -տետրաքլորէթիլային ամիդների վրա ներդրածելով նատրիումի ֆենտատներով կամ նշված քլորիդների պիրիդինային աղերը արոմատիկ ամինների հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելով:

Նույն ճանապարհով սինթեզել ենք նաև բիս-N,N'-[α -արիլօքսի)արիլ-ամինա-3,3,3-տրիքլոր]միզանլուծ և 2-ամինա-4,6-բիս-[α -արիլօքսի)արիլ-ամինա-3,3,3-տրիքլորէթիլամինա]-սիմ-արիազիններ:

Ստացված միացություններից քաջախաթթվի α -(3-նաֆթօքսի)- β,β,β -տրիքլորէթիլալին ամիդն ազաթթվի սպիրտա-շրային լուծույթի ազդեցութիւմբ ենթարկվելով խորը փոխարկումների, որպես վերջնական պրոդուկտներ առաջացնում է ամոնիումի քլորիդ և 3-նաֆթոլ: Նույն պայմաններում քաջախաթթվի α -ֆենիլամինա-3,3,3-տրիքլորէթիլալին ամիդից ստացվում է α -ֆենիլամինա-3,3,3-տրիքլորէթիլամինի քլորաշրածնական աղը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 19, 612 (1966).

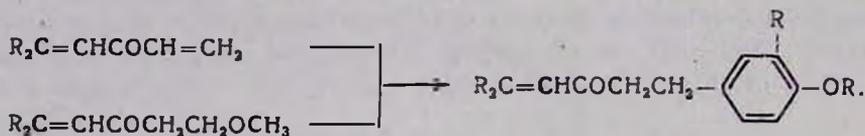
ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

ЛХХІV. АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКОГО ЯДРА
 ДИВИНИЛ- И β-МЕТОКСИЭТИЛВИНИЛКЕТОНАМИ

С. А. ВАРТАНЯН, С. К. ВАРДАПЕТЯН и Ш. О. БАДАНЯН

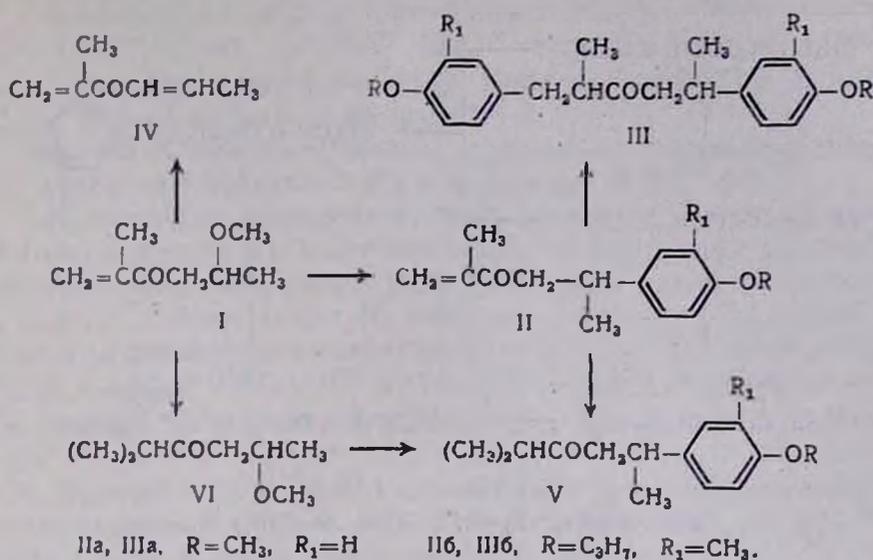
Ароматическое ядро в присутствии хлористого алюминия легко алкилируется как дивинилкетонами, так и соответствующими им β-метоксиэтилвинилкетонами с образованием непредельных кетонов, содержащих различные заместители.

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что при алкилировании ароматического ядра (феноло- и крезолоэфиров) β,β-диалкилдивинил- и β,β-диалкилвинил-β'-алкоксиэтилкетонами получают ароматические β,β-диалкилвинилкетоны, т. е. алкилирование протекает по незамещенной винильной группе:



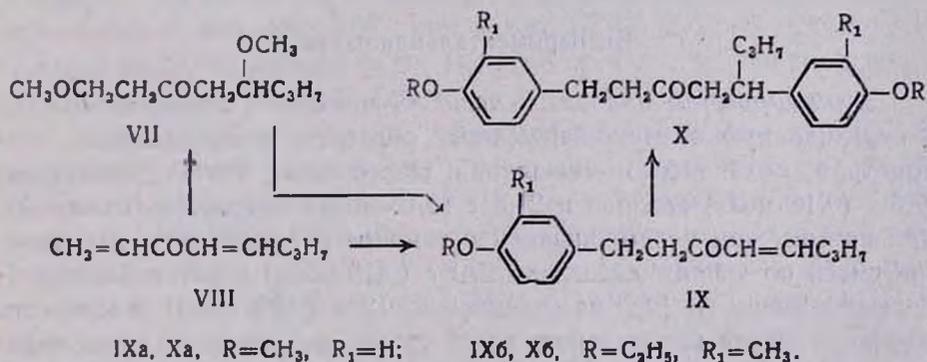
Интересно было изучить зависимость направленности реакции алкилирования от положения и количества метильных групп в винильном радикале дивинилкетонеров. С другой стороны, осуществление реакции алкилирования разными кетонами даст возможность синтезировать разнообразные предельные и непредельные ароматические кетоны, синтез которых другими путями труден или невозможен.

Оказалось, что при алкилировании анизола и пропилового эфира *o*-крезола 2-метил-5-метокси-1-гексен-3-оном (I) получаются 2-метил-5-(*p*-метоксифенил)-1-гексен-3-он (IIa) и 2-метил-5-(*m*-метил-*p*-проп-оксифенил)-1-гексен-3-он (IIб), соответственно; при этом выделены также продукты бисалкилирования (IIIa, б). Алкилирование анизола 2-метил-1,4-гексадиен-3-оном (IV) также приводит к образованию смеси кетонов II и III.

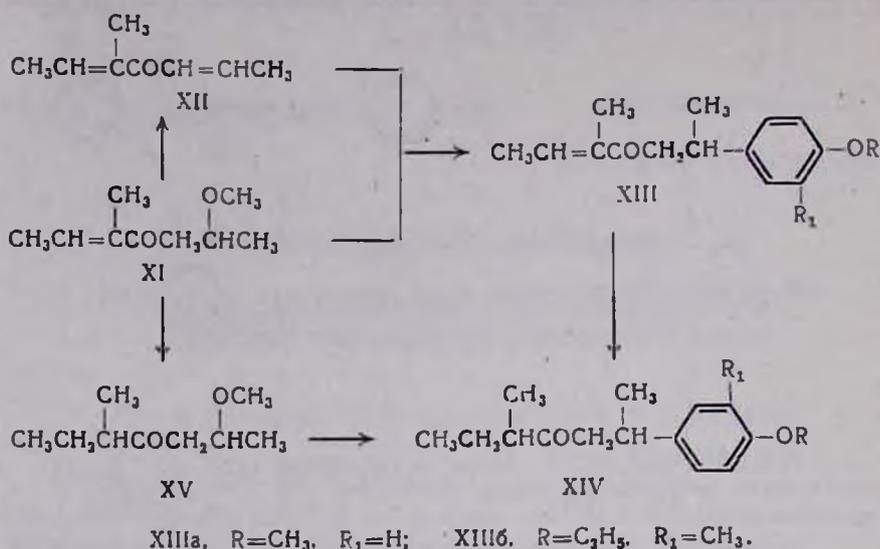


При гидрировании кетона (IIa) в растворе абсолютного спирта в присутствии платинового катализатора получен 2-метил-5-(*п*-метоксифенил)-3-гексанон (V, R₁=H, R=CH₃), который оказался идентичным продукту алкилирования анизола 2-метил-5-метокси-3-гексаноном (VI).

Аналогично вышеописанному протекает реакция алкилирования анизола и этилового эфира *о*-крезола 1,5-диметокси-3-октаноном (VII) и 1,4-октадиен-3-оном (VIII); при этом выделены и охарактеризованы продукты как моно- (IXa, б), так и бисалкилирования (Xa, б):



В противоположность вышеупомянутым β-метоксиэтил- и дивинилкетонам, алкилирование анизола и этилового эфира *о*-крезола 3-метил-6-метокси-2-гептеноном-4 (XI) и 3-метил-2,5-гептадиен-4-оном (XII) привело к образованию только продуктов моноалкилирования (XIII); в условиях реакции α,β-диметилвинильная группа в этих кетонах не алкилирует ароматическое ядро.



При гидрировании 3-метил-6-(*n*-метоксифенил)-2-гептен-4-она (XIIIa, R=CH₃, R₁=H) в растворе спирта в присутствии платинового катализатора получен 3-метил-6-(*n*-метоксифенил)-гептанон-4 (XIV), который оказался идентичным продукту алкилирования анизола 3-метил-6-метоксигептаном-4 (XV).

Динитрофенилгидразоны полученных соединений выпадают в виде масел и не кристаллизуются, а семикарбазоны и тиосемикарбазоны не осаждаются.

Экспериментальная часть

Алкилирование анизола 2-метил-5-метокси-1-гексен-3-оном (I).
 В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, механической мешалкой и газоотводной трубкой, помещено 17,3 г (0,16 моля) анизола и 21,3 г (0,16 моля) хлористого алюминия. При интенсивном перемешивании и температуре ниже 0° к реакционной смеси по каплям добавлено 23,8 г (0,16 моля) 2-метил-5-метокси-1-гексен-3-она (I) [2], насыщенного 12 г (0,32 моля) хлористого водорода. После прибавления всего кетона реакционная смесь перемешивалась 3 часа при 20–22°. Затем содержимое колбы слито на ледяной раствор хлористого водорода. Органический слой экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором соды, промыт водой и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получены: I фракция — 9,2 г (25,3%) 2-метил-5-(*n*-метоксифенил)-1-гексен-3-она (IIa), т. кип. 136–140° при 2 мм; n_D^{20} 1,5300; d_4^{20} 1,0274; MR_D найдено 65,58, вычислено 64,43. Найдено %: С 76,82; Н 8,19. C₁₄H₁₈O₂. Вычислено %: С 77,06; Н 8,25.

II фракция — 3 г (8,3%) 1,5-бис-(*n*-метоксифенил)-2-метилгексана-3 (IIIa), т. кип. 208—212° при 2 мм; n_D^{20} 1,5485; d_4^{20} 1,0692; MR_D найдено 96,92, вычислено 95,27. Найдено %: С 77,29; Н 8,14. $C_{21}H_{26}O_2$. Вычислено %: С 77,30; Н 7,97.

Аналогично протекает реакция с пропенилизопропенилкетонам (IV) с выходами I фракции 24,6% и II фракции — 9,2%.

Алкилирование пропилового эфира о-крезола 2-метил-5-метокси-1-гексен-3-оном (I). Вышеописанным способом из 15 г (0,1 моля) пропилового эфира о-крезола, 13,36 г (0,1 моля) хлористого алюминия, 14,2 г (0,1 моля) кетона (I) получены: I фракция — 6,4 г (24,6%) 2-метил-5-(*m*-метил-*n*-пропоксифенил)-1-гексен-3-он (IIb), т. кип. 172—174° при 4 мм; n_D^{20} 1,5250; d_4^{20} 0,9999; MR_D найдено 79,68, вычислено 78,29. Найдено %: С 78,80; Н 9,12. $C_{17}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 78,46; Н 9,23.

II фракция — 2,6 г (6,3%) 1,5-бис-(*m*-метил-*n*-пропоксифенил)-2-метилгексана-3 (IIIb), т. кип. 214—218° при 3 мм. Найдено %: С 79,00; Н 8,74. $C_{27}H_{36}O_2$. Вычислено %: С 79,02; Н 9,26.

*2-Метил-5-(*n*-метоксифенил)-гексанон-3 (V)*. а) Аналогичным образом 11,9 г (0,11 моля) анизола алкилировалось 14,8 г (0,11 моля) 2-метил-5-метоксигексана-3 (VI) [2] в присутствии 13,36 г (0,1 моля) хлористого алюминия и 8,03 г (0,22 моля) хлористого водорода. Получено 5,7 г (25,2%) 2-метил-5-(*n*-метоксифенил)гексана-3 (V), т. кип. 122—125° при 3 мм; n_D^{20} 1,5068.

б) 2 г 2-метил-5-(*n*-метоксифенил)-1-гексен-3-она (IIa) гидрировалось в присутствии платинового катализатора в среде абсолютного этанола. Получено 1,2 г (59,4%) 2-метил-5-(*n*-метоксифенил)гексана-3 (V), т. кип. 122—124° при 2 мм; n_D^{20} 1,5068; d_4^{20} 0,9958. MR_D найдено 65,72, вычислено 64,90. Найдено %: С 76,18; Н 9,21. $C_{14}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 76,36; Н 9,09.

Алкилирование анизола 1,5-диметоксиоктанон-3 (VII). По описанному выше методу из 10,8 г (0,1 моля) анизола, 13,36 г (0,1 моля) хлористого алюминия, 18,8 г (0,1 моля) 1,5-диметоксиоктанона-3 (VII) [4] и 7,3 г (0,2 моля) хлористого водорода получено: I фракция — 8,7 г (37,5%) 1-(*n*-метоксифенил)октен-4-она-3 (IXa), т. кип. 155—156° при 3 мм; n_D^{20} 1,5252; d_4^{20} 0,9946. MR_D найдено 71,50, вычислено 69,05. Найдено %: С 77,01; Н 8,85. $C_{15}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 77,58; Н 8,62.

II фракция — 3 г (8,8%) 1,5-бис-(*n*-метоксифенил)октанона-3 (Xb), т. кип. 204—205° при 2 мм; n_D^{20} 1,5372; d_4^{20} 1,0512. MR_D найдено 101,0, вычислено 99,89. Найдено %: С 77,28; Н 8,29. $C_{22}H_{28}O_2$. Вычислено %: С 77,64; Н 8,23.

Алкилирование анизола 1,4-октадиен-3-оном протекает с 13,8%-ным выходом.

Алкилирование этилового эфира о-крезола 1,5-диметоксиоктанон-3 (VII). Из 13,6 г (0,1 моля) этилового эфира о-крезола,

13,36 г (0,1 моля) хлористого алюминия, 18,8 г (0,1 моля) 1,5-диметоксиктанона-3 (VII) и 7,3 г (0,2 моля) хлористого водорода получено: I фракция — 6,8 г (26,1%) 1-(*n*-этоксид-*m*-метилфенил)октен-4-она-3 (IXa), т. кип. 163—164° при 2 мм; n_D^{20} 1,5245; d_4^{20} 1,0062; M_{RD} найдено 79,16, вычислено 78,29. Найдено %: С 78,14; Н 9,29. $C_{17}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 78,46; Н 9,23.

II фракция — 1,7 г (4,2%) 1,5-бис(*n*-этоксид-*m*-метилфенил)октанона-3 (Xб), т. кип. 183—186° при 2 мм; n_D^{20} 1,5368. Найдено %: С 78,75; Н 9,43. $C_{26}H_{34}O_2$. Вычислено %: С 78,78; Н 9,09.

Алкилирование анизолы 3-метил-6-метокси-2-гептен-4-оном (XI). Из 10,8 г (0,1 моля) анизолы, 13,36 г (0,1 моля) хлористого алюминия, 15,6 г (0,1 моля) 3-метил-6-метокси-2-гептен-4-она (XI) [3] и 7,3 г (0,2 моля) хлористого водорода, аналогично описанному выше, получено 2,4 г (10,3%) 3-метил-6-(*n*-метоксифенил)гептен-2-она-4 (XIIIa), т. кип. 155° при 5 мм; n_D^{20} 1,5250; d_4^{20} 1,0382; M_{RD} найдено 68,53, вычислено 69,05. Найдено %: С 77,43; Н 9,20. $C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 77,58; Н 9,48.

Алкилирование анизолы 3-метил-2,5-гептадиен-4-оном (XII) протекает с выходом 23,4%.

Алкилирование этилового эфира о-крезола 3-метил-6-метокси-2-гептен-4-оном (XI). Аналогично, из 9,5 г (0,07 моля) этилового эфира о-крезола, 9,3 г (0,07 моля) хлористого алюминия, 11,6 г (0,07 моля) 3-метил-6-метокси-2-гептен-4-она (XI) и 5,1 г (0,14 моля) хлористого водорода получено 4,6 г (28,7%) 3-метил-6-(*n*-этоксид-*m*-метилфенил)гептен-2-она-4 (XIIIб), т. кип. 156—160° при 3 мм, n_D^{20} 1,5390; d_4^{20} 1,0194. Найдено %: С 77,89; Н 9,85. $C_{17}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 78,46; Н 9,23.

Гидрирование 3-метил-6-метокси-2-гептен-4-она (XI). 17,4 г кетона (XI) гидрировалось в течение 20 часов под давлением водорода в 17 атм. в среде абсолютного спирта, в присутствии незначительного количества никелевого катализатора Ренея, протравленного платиновым катализатором. Получено 11,3 г (64,2%) 3-метил-6-метоксигептанона-4 (XV), т. кип. 70—73° при 10 мм; n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 0,9058; M_{RD} найдено 46,15, вычислено 45,41. Найдено %: С 68,40; Н 11,29. $C_9H_{18}O_2$. Вычислено %: С 68,35; Н 11,39.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 155—157° (из спирта).

*3-Метил-6-(*n*-метоксифенил)гептанон-4 (XIV)*. а) 3,7 г (0,034 моля) анизолы алкилировалось 5,3 г (0,034 моля) кетона (XV) в присутствии 4,5 г (0,034 моля) хлористого алюминия и 2,5 г (0,07 моля) хлористого водорода в течение 25 часов при 17—20°. Получено 2 г (25,5%) 3-метил-6-(*n*-метоксифенил)гептанона-4 (XIV), т. кип. 144—146° при 6 мм; n_D^{20} 1,5129.

б) 2 г 3-метил-6-(*n*-метоксифенил)-гептен-2-она-4 (XIIIa) гидрировалось в присутствии платинового катализатора в среде абсолютного спирта. Получено 0,9 г (44,7%) 3-метил-6-(*n*-метоксифенил)гептанона-4 (XIV), т. кип. 131—132° при 2 мм; n_D^{20} 1,5133, d_4^{20} 1,0111;

MR_D найдено 69,60, вычислено 69,52. Найдено %: С 76,46; Н 9,17.
C₁₅H₂₂O₂. Вычислено %: С 76,92, Н 9,40.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 XII 1965

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXIV. ԱՐՈՒՄԱՏԻԿ ԿՈՐԻՉԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԴԻՎԻՆԻԼ- ԵՎ β-ՄԵԹՕՔՍԻԹԻԹԻԼՎԻՆԻԼԿԵՏՈՆՆԵՐՈՎ

Ս. Չ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ս. Ղ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ և Շ. Չ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է անիզոլի և օ-կրեզոլի պրոպիլային եթերի ալկիլումը մի շարք β-ալիֆատի-α,β-չհագեցած դիվինիլկետոններով, ալլումինումի քլորիդի օգնությամբ: Պարզվել է, որ նայած վինիլ խմբի տեղակալիչների թվին, արոմատիկ կորիզի ալկիլման ժամանակ ստացվում են միա- և երկտեղակալված պրոդուկտներ: Մինթեզված միացությունների կառուցվածքն ապացուցված է հանդիպակած սինթեզի օգնությամբ: Մշակվել է արոմատիկ (չհագեցած) կետոնների սինթեզի ընդհանուր եղանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 19, 876 (1966).
2. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 211.
3. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 532.
4. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 545.

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

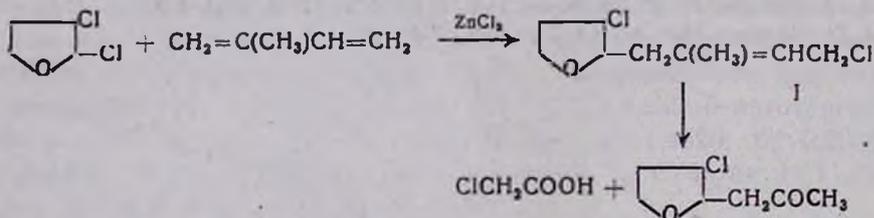
VIII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ 2,3-ДИХЛОРТЕТРАГИДРОФУРАНА К ИЗОПРЕНУ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННОГО ДИХЛОРИДА

С. А. ВАРТАНЯН, Р. А. КУРОЯН и А. О. ТОСУНЯН

Показано, что 2,3-дихлортetraгидрофуран (ДТФ) присоединяется к изопрену в основном в положении-1,4, с образованием 1-хлор-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (I). Изучены некоторые превращения последнего.

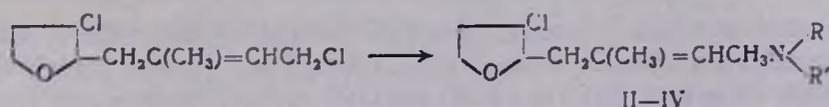
Недавно в нашей лаборатории было показано, что ДТФ присоединяется к хлоропрену исключительно в положении-1,4, с образованием 1,3-дихлор-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)-бутена-2 [1]. В настоящей работе приводятся результаты исследований по реакции присоединения ДТФ к другому промышленному диену — изопрену и некоторые превращения полученного дихлорида (I).

Оказалось, что ДТФ в присутствии хлористого цинка в растворе абсолютного эфира присоединяется к изопрену в положении 1,4; продукт 1,2-присоединения нами не выделен. Строение дихлорида (I) доказано окислением перманганатом калия. При этом получены хлоруксусная кислота и 1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил) пропанон-2:



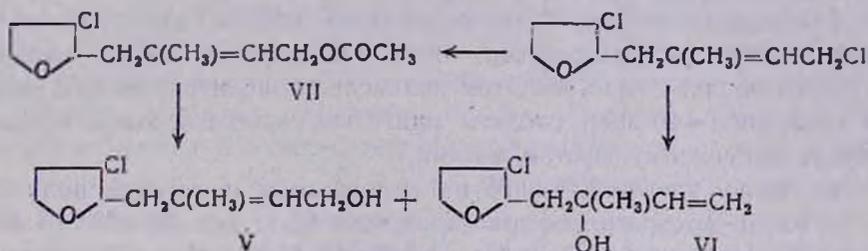
Сняты ИК-спектры дихлорида, найдены характерные частоты углерод-углеродной двойной связи при 1663 см^{-1} и эфирной группы в области $1080-1065 \text{ см}^{-1}$.

Показано, что диметиламин и диэтиламин реагируют с дихлоридом при комнатной температуре с образованием соответственно 1-диметиламино-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (II) и 1-диэтиламино-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (III). Дихлорид (I) вступает в реакцию с пиперидином в спиртовом растворе при температуре кипения этанола с образованием 1-пиперидил-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (IV).



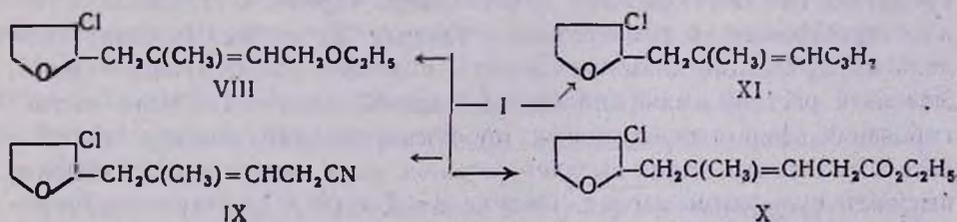
II R=R'=CH₃; III R=R'=C₂H₅; IV R и R'=пентаметилен.

Дихлорид легко гидролизуется с помощью 15%-ного водного раствора карбоната калия с образованием соответствующего спирта (V). В этом случае имеет место частичная аниотропная изомеризация, в результате чего получается изомерный спирт (VI). А при гидролизе 1-ацетокси-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (VII), который получается взаимодействием дихлорида (I) с ацетатом натрия в уксусной кислоте, образуется только первичный спирт (V):



Показано, что при кипячении дихлорида (I) с этиловым спиртом в присутствии едкого кали образуется 1-этоксиг-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (VIII). При действии цианистого натрия на дихлорид (I) в присутствии йодистого калия в водно-спиртовом растворе ацетона получается 1-циано-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (IX), который при алкоголизе дает сложный эфир соответствующей кислоты (X).

Действием этилмагнийбромида на дихлорид (I) получен 2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)гексен-2 (XI):



Экспериментальная часть

1-Хлор-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (I). Смесь 14,5 г свежеперегнанного изопрена и 100 мл абсолютного эфира в присутствии 0,3 г свежерасплавленного хлористого цинка охлаждалась до -5° и при интенсивном перемешивании в течение 0,5 часа к ней добавлялось по каплям 30 г 2,3-дихлортетрагидрофурана. Перемешивание реакционной смеси в вышеуказанных условиях про-

должалось 12 часов. Продукт реакции дважды промыт водой, высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 20 г 1-хлор-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)-бутена-2 (I) (выход 44,9%), т. кип. 107—109°/2 мм; n_D^{20} 1,5008; d_4^{20} 1,1856. MR_D 51,86; вычислено 52,47. Найдено %: Cl 34,00. $C_9H_{13}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 33,67.

Окисление 1-хлор-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (I). К охлажденной до 5—8° смеси 10 г дихлорида и 150 мл воды при интенсивном перемешивании по порциям добавлено в течение 5 часов 15,1 г мелко растертого перманганата калия. На следующий день после перемешивания реакционной массы в течение двух часов смесь отфильтрована, фильтр многократно промыт горячей водой, нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. Водный раствор солей органических кислот выпарен досуха на водяной бане. Остаток подкислен концентрированной соляной кислотой (~10 мл), кислоты тщательно экстрагированы эфиром, экстракт высушен сульфатом магния.

а) После удаления эфира из нейтральных продуктов получено 3 г 1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропано-2, т. кип. 86—88° (3 мм); n_D^{20} 1,4780. Найдено %: C 51,45; H 7,00; Cl 21,86. $C_7H_{11}ClO_2$. Вычислено %: C 51,69; H 6,77; Cl 21,84.

Т. пл. тиосемикарбазона 111—112° (из спирта).

ИК-спектр полученного соединения дает сильно выраженное поглощение в области 1720—1725 cm^{-1} .

б) Из эфирного экстракта органических кислот получено 0,1 г хлоруксусной кислоты, т. пл. 61°; не дает депрессии температуры плавления с известным образцом.

1-Диметиламино-3-метил-4(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (II). Через раствор 7,3 г дихлорида (I) и 70 мл сухого эфира пропущен ток газообразного диметиламина (привес 5 г). Смесь оставлена при комнатной температуре в течение 20 часов. На следующий день избыток диметиламина удален с помощью водоструйного насоса. Эфирный раствор амина подкислен соляной кислотой. После экстрагирования эфиром нейтральных продуктов водный раствор хлоргидрата ожидаемого амина выделен поташом, амин экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 4,7 г (61,6%) 1-диметиламино-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (II), т. кип. 91—92°/1 мм; n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 1,0217; MR_D 60,91; вычислено 60,78. Найдено %: Cl 16,26. $C_{11}H_{20}ClNO$. Вычислено %: Cl 16,32.

Пикрат т. пл. 105—106° (из спирта), йодметилат т. пл. 130—131° (из ацетона). Найдено %: N 3,65, Cl 10,04. $C_{11}H_{22}ClNJO$. Вычислено %: N 3,89; Cl 9,87.

1-Диэтиламино-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (III). Смесь 5,5 г дихлорида (I) и 6 г диэтиламина оставлена в закрытой склянке в течение 30 часов при комнатной температуре.

После обычной обработки получено 3,6 г (56,2%) 1-диэтиламино-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (III), т. кип. 112—113°/2 мм; n_D^{20} 1,4850; d_4^{20} 0,9897; MR_D найдено 70,94, вычислено 70,08. Найдено %: N 6,32. $C_{13}H_{17}ClNO$. Вычислено %: N 5,71.

1-Пиперидил-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (IV). Смесь 4 г дихлорида (I), 3,3 г пиперидина и 20 мл сухого этанола кипятилась при перемешивании в течение 20 часов. После обычной обработки получено 3,1 г (63,2%) 1-пиперидил-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (IV), т. кип. 174—176°/6 мм; n_D^{20} 1,5060; d_4^{20} 1,0432. MR_D найдено 73,31; вычислено 72,43. Найдено %: N 5,50; Cl 13,50. $C_{14}H_{24}ClNO$. Вычислено %: N 5,43; Cl 13,78.

1-Ацетокси-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (VII). Смесь 5 г ацетата натрия, 6 г дихлорида (I) и 15 мл уксусной кислоты кипятилась при 110° 8 часов. После удаления уксусной кислоты с помощью водоструйного насоса продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 3,9 г (58,2%) 1-ацетокси-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (VII), т. кип. 142—144°/2 мм; n_D^{20} 1,4845; d_4^{20} 1,1340. MR_D найдено 58,64; вычислено 58,50. Найдено %: Cl 15,30. $C_{11}H_{17}ClO_2$. Вычислено %: Cl 15,22.

Гидролиз 1-ацетокси-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (VII). 3 г (VII) гидролизовано с помощью 30 мл 10%-ного водного раствора едкого натра при кипячении в течение 10 часов. Продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 1,4 г (57,1%) 1-окси-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (V), т. кип. 123—125°/1 мм; n_D^{20} 1,4965; d_4^{20} 1,1503. MR_D найдено 48,69, вычислено 49,13. Найдено %: Cl 18,50. $C_9H_{15}ClO_2$. Вычислено %: Cl 18,63.

Гидролиз 1-хлор-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2. Смесь 11,5 г дихлорида (I) и 50 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия кипятилась при 100° в течение 10 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получены:

а) 2,2 г (21,1%) 3-окси-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-1 (VI), т. кип. 118—120°/4 мм; n_D^{20} 1,4905; d_4^{20} 1,1432; MR_D найдено 48,20; вычислено 49,13. Найдено %: Cl 19,20; $C_9H_{15}ClO_2$. Вычислено %: Cl 18,63.

б) 4,2 г (40,3%) 1-окси-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (V), т. кип. 100—102°/0,5 мм; n_D^{20} 1,4965; d_4^{20} 1,1500. MR_D найдено 48,43, вычислено 49,13. Найдено %: Cl 18,34; $C_9H_{15}ClO_2$. Вычислено %: Cl 18,63.

1-Этокси-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (VIII). К раствору 1,1 г едкого кали в 15 мл этанола добавлено по каплям 4 г дихлорида (I). Реакционная масса перемешивалась в течение 8 часов при 50°. Растворитель отогнан в слабом вакууме. Продукт реакции экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом

магния. Получено 3 г (71,7%) 1-этоксиг-3-метил-4(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (VIII), т. кип. 109—110°/1,5 мм; n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 1,0708; M_{RD} найдено 57,42; вычислено 58,48. Найдено %: Cl 16,45; $C_{11}H_{19}ClO_2$. Вычислено %: Cl 16,24.

1-Циано-3-метил-4(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (IX). Смесь 10,7 г дихлорида (I), 15 мл ацетона, 15 мл воды, 15 мл этилового спирта, 2,5 г йодистого калия и 5 г цианистого натрия перемешивалась при 45—50° в течение четырех часов. После удаления ацетона и этанола с помощью водоструйного насоса продукт экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 4,9 г (48,5%) 1-циано-3-метил-4(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (IX), т. кип. 130—132°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 1,1357; M_{RD} найдено 51,00; вычислено 52,04. Найдено %: N 7,64. $C_{10}H_{21}ClNO$. Вычислено %: N 7,02.

Алкоголиз 1-циано-3-метил-4(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (IX). К 30 мл сухого этанола, насыщенного хлористым водородом, по каплям добавлено 8 г нитрила (X). Смесь нагревалась на водяной бане при 60—65° в течение 5 часов; при этом образовался осадок хлористого аммония. Осадок отфильтрован, а этанол удален в слабом вакууме. Продукт экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 5,5 г (55,5%) этилового эфира 4-метил-5-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пентен-3-овой кислоты (XI), т. кип. 135—137°/1,5 мм; n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,2428. M_{RD} найдено 62,03; вычислено 63,11. Найдено %: Cl 14,21. $C_{12}H_{19}ClO_3$. Вычислено %: Cl 14,40.

2-Метил-1(3-хлор-2-тетрагидрофурил)гексен-2 (XI). К реактиву Гриньяра из 4 г бромистого этила и 1 г магния в 20 мл абсолютного эфира по каплям добавлено 8 г дихлорида (I). Реакция проводилась при температуре кипения эфира в течение 5 часов. После обработки водой продукт реакции тщательно экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 4,1 г (52,9%) 2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)гексена-2 (XI), т. кип. 80—81°/2 мм, n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 1,0080; M_{RD} найдено 57,05; вычислено 56,84. Найдено %: Cl 17,40; $C_{11}H_{19}ClO$. Вычислено %: Cl 17,52.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

ԿՐԻ. 2.3-ԳԻՓԼՈՐԵՏԵՐԱԶԻԴՈՅՈՒՐԱՆԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ԻԶՈՊՐԵՆԻՆ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ԳԻՓԼՈՐԵԴԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԳԱՆՅԱՆ, Ռ. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ և Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ 2,3-դիքլորտետրահիդրոֆուրանը ցինկի քլորիդի ներկալուծվածքում շոր եթերի լուծույթում միանում է իզոպրենին, հիմնականում 1,4-դիքլում, առաջացնելով 1-քլոր-3-մեթիլ-4(3-քլոր-2-տետրահիդրոֆուրիլ)-բուտեն-2 (I): Վերջինիս կառուցվածքը հաստատված է օքսիդացմամբ և ինֆրակարմիր սպեկտրասկոպիական մեթոդով: Օքսիդացման հետևանքով ստացվել են քլորքացախաթթու և 1-(3-քլոր-2-տետրահիդրոֆուրիլ)պրոպանոն-2: Ցույց է տրված, որ (I) դիքլորիդը ռեակցիայի մեջ է մտնում դիմեթիլամինի, դիէթիլամինի և պիպերիդինի հետ, գոյացնելով համապատասխան երրորդային ամիններ (II, III, IV): (I) դիքլորիդը հիդրոլիզվելիս առաջացնում է համապատասխան ալկոհոլը (V) և նրա իզոմերը (VI): (V) Սպիրտը ստացվել է նաև 1-ացետօքսի-3-մեթիլ-4(3-քլոր-2-տետրահիդրոֆուրիլ)բուտեն-2-ը (VII) հիդրոլիզելով, որը սինթեզվել է (I) դիքլորիդից քացախաթթվի միջավայրում, նատրիումի ացետատով աղղելով: Ցույց է տրված, որ (I) դիքլորիդը հիմքի ներկալուծվածքում էթիլալին սպիրտի միջավայրում եռացնելիս առաջացնում է 1-էթօքսի-3-մեթիլ-4(3-քլոր-2-տետրահիդրոֆուրիլ)բուտեն-2 (VIII): (I) Դիքլորիդի վրա նատրիումի ցիանիդով աղղելիս առաջանում է 1-ցիան-3-մեթիլ-4(3-քլոր-2-տետրահիդրոֆուրիլ)բուտեն-2 (IX), որի ալկոհոլիզով առաջանում է համապատասխան թթվի էսթերը (X): (I) Դիքլորիդի վրա էթիլմագնեզիում-բրոմիդով աղղելիս առաջանում է 2-մեթիլ-1-(3-քլոր-2-տետրահիդրոֆուրիլ)հեքսեն-2 (XI):

Л И Т Е Р А Т У Р А

- ձ. С. А. Вартимян, А. О. Тосунян, Р. А. Куроян, ЖОРХ, 2, 46 (1966); С. А. Вартимян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Р. А. Куроян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 227 (1965).

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 4-ОКСИ-5-(*n*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-6-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТО- И АМИНОПИРИМИДИНОВ

А. А. АРОЯН и М. С. КРАМЕР

Взаимодействием *n*-алкоксибензилацетоуксусных эфиров с тиомочевинной в присутствии этилата натрия получены 2-меркапто-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины. Последние действием алкилйодидов переведены в 2-алкилмеркаптопроизводные.

Взаимодействием 4-алкоксибензил ацетоуксусных эфиров с гуанидином в присутствии этилата натрия синтезированы 2-амино-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины. Последние, а также их 2-алкилмеркаптоаналоги, действием хлорокиси фосфора переведены в соответствующие 4 хлорпроизводные.

Синтезированы также 4-(1-пиперидил) и 4-(4'-иорфиллil)-2-амино-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины.

В результате интенсивных исследований, проведенных за последние 10—15 лет, синтезирован ряд соединений, представляющих определенный интерес для химиотерапии злокачественных новообразований и лейкозов. В числе препаратов, применяемых в онкологии, значительное место занимают производные пиримидина [1,2,3].

Наиболее важными препаратами этого ряда с антиметаболическим действием являются 5-фторурацил и 5-фторуридин [4].

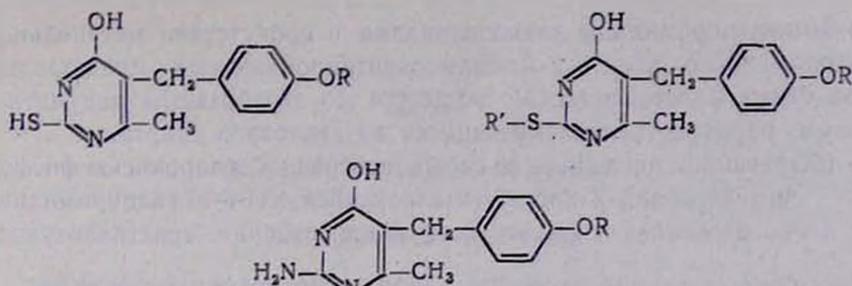
Установлено, что эти соединения оказывают существенное влияние на биосинтез нуклеиновых кислот опухолевых и некоторых нормальных клеток.

В онкологической практике определенное место заняли и некоторые другие производные пиримидина, как пентоксил (5-оксиметил-4-метилурацил) и метацил (4-метилурацил) [5].

Дальнейшие исследования в этом направлении привели к таким производным пиримидина, которые содержат цитотоксические (алкилирующие) группы (*bis*-3-хлорэтиламины и этиленимины). Из числа этих препаратов следует указать 2,4-диэтиленимино-6-метилпиримидин, 2,4-диэтиленимино-6-хлорпиримидин (этимидин), 4-метил-5-ди-(2-хлорэтил)аминоурацил (допан), 5-[*bis*(2-хлорэтил)амино]урацил [6].

Имея в виду значительное место, занимаемое производными пиримидина в онкологии и их антивирусное действие, в нашей лаборатории был синтезирован ряд 5-(*n*-алкоксибензил)замещенных 4,6-диокси-, -дигалоидо- и -диаминопиримидинов и других аналогичных соединений, представляющих интерес для испытания их противоопухолевой активности [7].

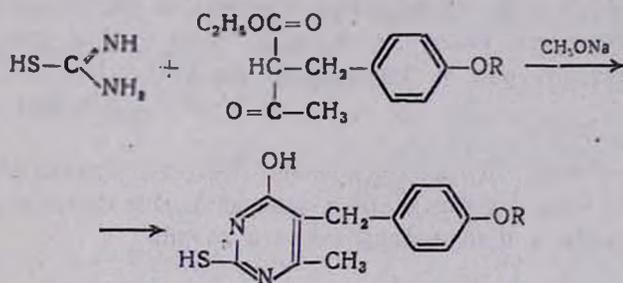
В данной работе приводится синтез ряда других 5-(*n*-алкоксибензил)замещенных пиримидинов со следующими общими формулами:



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

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

Синтез 2-меркапто-4-окси-5-(*p*-алкоксибензил)-6-метилпиримидинов осуществлен взаимодействием *p*-алкоксибензилацетоуксусных эфиров с тиомочевинной в присутствии метилата натрия:



Важное значение при этом имеет количество последнего. Так, если исходные продукты использовать в эквимолекулярном соотношении, то выход продукта реакции составляет всего 50—55%, в то время как увеличение количества метилата натрия до трех молей повышает выход до 70—75%. Необходимые для этой реакции *p*-алкоксибензилацетоуксусные эфиры были синтезированы взаимодействием ацетоуксусного эфира с *p*-алкоксибензилхлоридами в присутствии этилата натрия [8]. Мы попытались провести эту реакцию также в среде абсолютного эфира с распыленным металлическим натрием, как это описано Степановой для получения эфиров алкоксиметилмалоновых кислот [9]. Однако это не привело к заметному увеличению выхода алкоксибензилзамещенных ацетоуксусных эфиров.

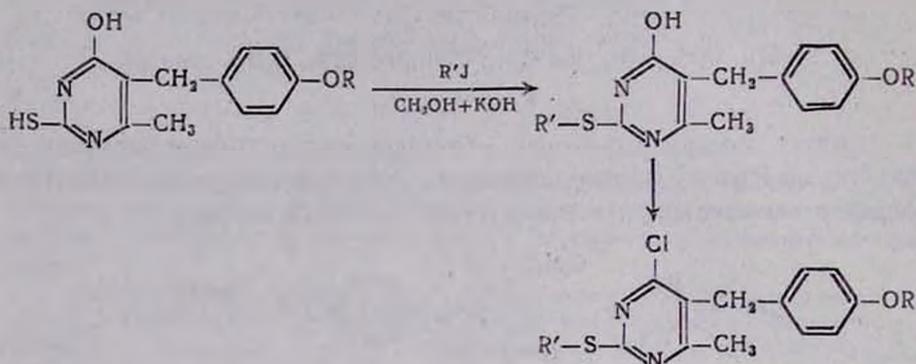
2-Меркапто-4-окси-5-(*p*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины — белые кристаллические вещества, которые легко перекристаллизовываются из метанола.

С целью получения соответствующих 4-хлорзамещенных производных мы вводили вышеприведенные соединения в реакцию с хлор-окисью фосфора. Однако, шестичасовое нагревание при 120° с трехкратным избытком хлорокиси фосфора не привело к ожидаемым соединениям.

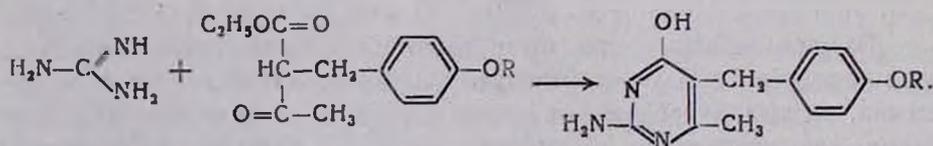
2-Алкилмеркапто-4-окси-5-(*p*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины были получены действием на 2-меркапто-4-окси-5-(*p*-алкоксибен-

зил)-6-метилпиримидины алкилгалоидами в присутствии метанольного раствора едкого кали. 2-Алкилмеркаптопроизводные представляют собой белые кристаллические вещества со своеобразным неприятным запахом, перекристаллизовывающиеся из этилового спирта.

Нагреванием последних со свежеперегнанной хлорокисью фосфора были синтезированы 4-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины. Они легко перегоняются в вакууме и при стоянии кристаллизуются:

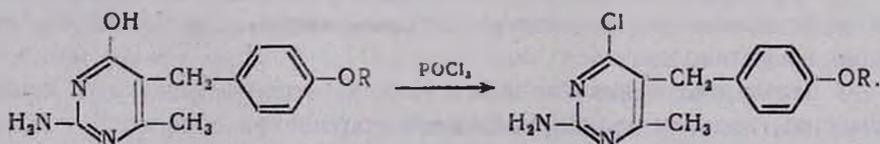


2-Амино-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины были синтезированы взаимодействием *n*-алкоксибензилацетоуксусных эфиров с гуанидином в присутствии этилата натрия:

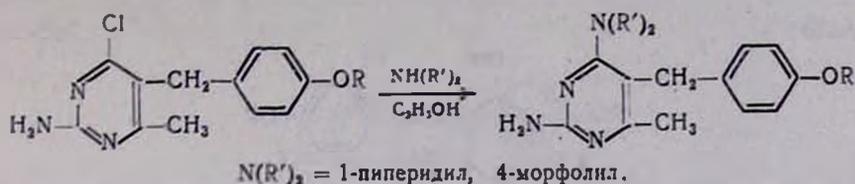


В первоначальных опытах этот синтез был проведен с гуанидином, полученным взаимодействием хлоргидрата гуанидина с этилатом натрия. В дальнейшем выяснилось, что синтез 2-аминопиримидинов можно успешно проводить непосредственно с хлоргидратом гуанидина.

2-Амино-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины взаимодействием с хлорокисью фосфора были превращены в соответствующие 4-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины:



Нагреванием последних с пиперидином и морфолином в среде этилового спирта были получены аминопроизводные пиримидина:

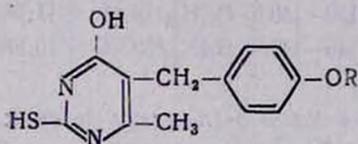


Экспериментальная часть

n-Алкоксибензилацетоуксусные эфиры получены по описанному в литературе способу [8]—взаимодействием ацетоуксусного эфира с *n*-алкоксибензилхлоридами [10] в присутствии этилата натрия.

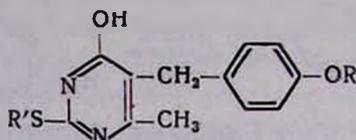
2-Меркапто-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины. Смесь 0,1 моля *n*-алкоксибензилацетоуксусного эфира, 0,1 моля тиомочевины и метилата натрия, приготовленного из 0,3 г-ат. натрия и 150 мл метанола, нагревают при перемешивании 6—8 часов. После отгонки растворителя к остатку прибавляют 50 мл горячей воды, водный раствор подкисляют ледяной уксусной кислотой до кислой реакции на конго. Кристаллы фильтруют и перекристаллизовывают из метанола (табл. 1).

Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	А н а л и з в %			
				N		S	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	70,2	225—226	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	10,50	10,67	12,18	12,22
C ₂ H ₅	77,1	205—206	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	10,02	10,13	11,52	11,57
C ₃ H ₇	65,0	229—230	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	9,40	9,54	10,95	11,00
изо-C ₃ H ₇	77,7	215—217	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	9,80	9,54	10,65	11,00
C ₄ H ₉	66,6	210—211	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	8,95	9,20	10,25	10,50
изо-C ₄ H ₉	83,3	252—254	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	9,60	9,20	10,31	10,50
C ₅ H ₁₁	71,4	227—228	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	8,91	8,79	10,21	10,06
изо-C ₅ H ₁₁	76,9	228—240	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	8,80	8,79	9,90	10,06

2-Алкилмеркапто-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины. 0,05 моля 2-меркапто-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидина нагревают с 0,075 моля едкого кали в 75 мл метанола и с 0,05 моля йодистого алкила на водяной бане в течение 10—15 минут. При прибавлении воды к охлажденной смеси выпадает обильный белый осадок. Кристаллы фильтруют и перекристаллизовывают из этанола (табл. 2).



R	R'	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %			
					S		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	77,0	152—153	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	11,97	11,57	10,17	10,13
C ₂ H ₅	CH ₃	73,3	195—196	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	11,63	11,00	10,21	9,64
C ₃ H ₇	CH ₃	69,6	170—171	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	10,20	10,50	8,97	9,20
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	71,1	163—165	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	10,84	10,50	9,00	9,20
C ₄ H ₉	CH ₃	72,6	157—158	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	10,30	10,06	8,67	8,80
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	75,3	162—163	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	10,50	10,06	8,21	8,80
C ₅ H ₁₁	CH ₃	80,0	160—161	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	9,22	9,64	8,69	8,42
изо-C ₅ H ₁₁	CH ₃	87,5	164—166	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	9,89	9,64	8,64	8,42
CH ₃	C ₂ H ₅	81,4	139—140	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	11,30	11,03	9,59	9,64
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	78,3	140—142	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	10,86	10,50	8,92	9,20

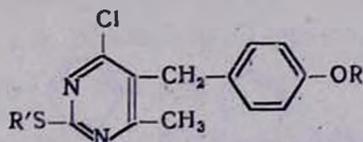
2-Алкилмеркапто-4-хлор-5-(п-алкоксибензил)-6-метилпиримидины. Смесь 0,02 моля 2-алкилмеркапто-4-окси-5-(п-алкоксибензил)-6-метилпиримидина и 20 мл свежеперегнанной хлорокиси фосфора нагревают при температуре кипения последней 5—6 часов. После удаления избытка хлорокиси фосфора под уменьшенным давлением полученное тяжелое масло выливают на мелко измельченный лед, экстрагируют эфиром, эфирный слой промывают 5%-ным раствором гидроокиси натрия, водой и высушивают безводным сульфатом натрия. После удаления растворителя полученный продукт перегоняют в вакууме (табл. 3).

2-Амино-4-окси-5-(п-алкоксибензил)-6-метилпиримидины.

А. К раствору этилата натрия, приготовленному из 0,1 г-ат. натрия и 60 мл абсолютного этанола, прибавляют 0,1 моля п-алкоксибензилацетоуксусного эфира. К раствору этилата натрия того же объема и концентрации прибавляют 0,1 моля хлоргидрата гуанидина. Выделившийся хлористый натрий отфильтровывают, а фильтрат, содержащий гуанидин, прибавляют к раствору натриевого производного п-алкоксибензилацетоуксусного эфира. Смесь нагревают при перемешивании 3 часа. После отгонки растворителя к остатку прибавляют 50 мл кипящей воды и подкисляют ледяной уксусной кислотой. Кристаллы фильтруют и перекристаллизовывают из этанола (табл. 4).

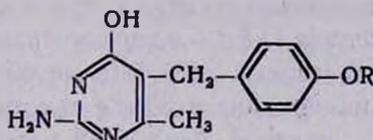
Б. К раствору этилата натрия, приготовленному из 0,2 г-ат. натрия и 150 мл абсолютного этанола последовательно прибавляют 0,1 моля хлоргидрата гуанидина и 0,1 моля п-алкоксибензилацетоук-

Таблица 3



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %	
						найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	71,4	193—195/1	—	C ₁₄ H ₁₅ ClN ₂ OS	12,36	12,00
C ₂ H ₅	CH ₃	72,7	210—211/1	64—65	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₂ OS	11,12	11,48
C ₃ H ₇	CH ₃	75,8	213—215/1	58—59	C ₁₆ H ₁₉ ClN ₂ OS	11,35	10,97
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	62,5	215—216/1	52—53	C ₁₆ H ₁₉ ClN ₂ OS	10,83	10,97
C ₄ H ₉	CH ₃	64,8	224—226/1	50—51	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ OS	10,54	10,52
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	71,6	228—229/1	55—56	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ OS	10,20	10,52
C ₅ H ₁₁	CH ₃	66,6	239—240/1	39—40	C ₁₈ H ₂₃ ClN ₂ OS	10,38	10,14
CH ₃	C ₂ H ₅	62,8	210—213/1	—	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₂ OS	11,55	11,48
изо-C ₆ H ₁₁	CH ₃	50,0	240—242/1	37—38	C ₁₈ H ₂₃ ClN ₂ OS	9,88	10,14
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	66,5	215—217/1	65—67	C ₁₆ H ₁₉ ClN ₂ OS	11,30	10,97

Таблица 4

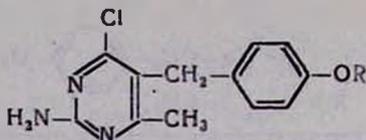


R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %					
				С		Н		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	64,5	278—280	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂	63,67	63,65	5,92	6,01	17,17	17,13
C ₂ H ₅	61,2	260—261	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₂	65,00	64,84	6,79	6,60	16,26	16,16
C ₃ H ₇	54,3	234—235	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₂	66,06	65,91	7,31	7,06	15,10	15,37
изо-C ₃ H ₇	63,4	273—274	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₂	65,72	65,91	7,31	7,06	14,99	15,37
C ₄ H ₉	53,9	147—149	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₂	65,90	66,17	7,49	7,24	14,30	14,72
изо-C ₄ H ₉	56,5	154—155	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₂	66,54	66,17	7,52	7,24	14,82	14,72
C ₅ H ₁₁	57,4	242—246	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ O ₂	67,89	67,74	7,60	7,68	13,60	13,92
изо-C ₅ H ₁₁	61,1	235—236	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ O ₂	67,61	67,74	7,31	7,68	14,20	13,92

сусного эфира. Реакцию и обработку проводят аналогично описанному выше (А).

2-Амино-4-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины. Смесь 0,013 моля 2-амино-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидина и 4*

Таблица 5



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %	
				найдено	вычислено
CH ₃	62,3	151—152	C ₁₃ H ₁₄ ClN ₃ O	13,06	13,46
C ₂ H ₅	65,9	167—168	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	12,42	12,80
C ₃ H ₇	53,4	149—150	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	12,25	12,15
изо-C ₃ H ₇	50,2	127—128	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	11,88	12,15
C ₄ H ₉	60,5	139—140	C ₁₆ H ₂₀ ClN ₃ O	11,55	11,59
изо-C ₄ H ₉	68,4	142—143	C ₁₆ H ₂₀ ClN ₃ O	11,57	11,59

5 мл хлорокиси фосфора нагревают при 120° 3 часа. Отгоняют избыток хлорокиси фосфора, остаток сливают на лед, и к осадку прибавляют водный аммиак. Кристаллы фильтруют, промывают теплой водой и перекристаллизовывают из абсолютного этанола (табл. 5).

2-Амино-4-(1-пиперидил)-5-(п-метоксибензил)-6-метилпиримидин. Смесь 0,02 моля 2-амино-4-хлор-5-(п-метоксибензил)-6-метилпиримидина и 0,06 моля пиперидина в 30 мл спирта нагревают с обратным холодильником на водяной бане 6—8 часов. Отгоняют спирт, прибавляют 30 мл воды, экстрагируют эфиром и высушивают безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток закристаллизовывается. Выход 65%, т. пл. 144—145°. Найдено %: С 69,42; Н 7,92; N 17,64. C₁₉H₂₄N₄O. Вычислено %: С 69,23; Н 7,69; N 17,94.

2-Амино-4-(4-морфолил)-5-(п-метоксибензил)-6-метилпиримидин. Получен аналогично из 0,01 моля 2-амино-4-хлор-5-(п-метоксибензил)-6-метилпиримидина и 0,03 моля морфолина. Выход 63,2%, т. пл. 155—156°. Найдено %: С 64,76; Н 6,96; N 17,60. C₁₇H₂₂N₄O₂. Вычислено %: С 64,96; Н 7,00; N 17,83.

4-0ՔՄի-5-(պ-ԱԼԿ0ՔՄիԲենզիլ)-6-Մեթիլ-2-ՄերկԱՊՏԱ- եվ
 -ԱՄԻՆԱՊԻՐԻՄԻԳԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ եվ ՄԻ ՔԱՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

2. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ և Մ. Ս. ԿՐԱՄԵՐ

Ա մ փ ո փ ու մ

Վերջին 10—15 տարիների ընթացքում սինթեզվել և ուսումնասիրվել են մի շարք միացություններ, որոնք որոշակի հետաքրքրություն են ներկայացնում չարորակ նորոգացումների և լեկոզների քիմիաթերապիայում: Դրանց մեջ նշանակալից տեղ են զբաղում նաև պիրիմիդինի ածանցյալները: Ելնելով վերոհիշյալ տվյալներից, մեր լաբորատորիայում ևս սինթեզվել են 5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-4,6-դիօքսի-, դիհալոգենա- և դիամինապիրիմիդիններ: Ներկա աշխատանքը նվիրված է մի շարք այլ 3-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-տեղակալված պիրիմիդինների սինթեզին: Ալկոքսիբենզիլացետոքացախաթթվի էսթերները կոնդեսելով թիոմիդանյութի հետ նատրիումի մեթիլատի ներկայությամբ, սինթեզվել ենք 2-մերկապտա-4-օքսի-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-6-մեթիլպիրիմիդիններ:

2-Մերկապտա-4-օքսի-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-6-մեթիլպիրիմիդինների և ալկիլդիդրիդների փոխադրեցություններ կալիումի հիդրօքսիդի մեթանոլային լուծույթում ստացել ենք համապատասխան 2-ալկիլմերկապտապիրիմիդիններ: Վերջիններս ֆոսֆորի օքսիքլորիդի ազդեցությամբ վեր են ածվում 4-քլորա-ածանցյալների:

պ-Ալկոքսիբենզիլացետոքացախաթթվի էսթերների և գուանիդինի քլորհիդրատի փոխադրեցությամբ նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ ստացել ենք 2-ամինա-4-օքսի-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-6-մեթիլպիրիմիդիններ, որոնք ունակցիալի մեջ մտցնելով ֆոսֆորի օքսիքլորիդի հետ, սինթեզվել ենք համապատասխան 4-քլորպիրիմիդիններ: Վերջիններս տաքացրել ենք պլպերիդինի և մորֆոլինի հետ սպիրտային միջավայրում և ստացել ենք 4-ամինապիրիմիդիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. C. Nairn, Teckelman, J. Org. Chem., 25, 1127 (1960); E. Peters, N. J. Mine-meyer, A. W. Spears, H. Teckelman, J. Org. Chem., 25, 2137 (1960); Naotaka Vamoaka, J. Org. Chem., 27, 1462 (1962).
2. H. C. Koppel, R. H. Springer, R. K. Robins, J. Org. Chem., 26, 792 (1961); 27, 181 (1962).
3. Ю. П. Швачкин, М. К. Берестенко, В. Х. Лапук, ЖОХ, 32, 3893 (1962); Ю. П. Швачкин, М. К. Берестенко, ЖОХ, 33, 2842 (1963); Ю. П. Швачкин, Л. А. Сырцева, ЖОХ, 34, 2159 (1964).
4. C. Heidelberger, N. K. Chaundhuri, Nature, 179, 663 (1957).
5. И. Ф. Грех, Тезисы конференции по применению пиримидиновых производных в онкологии, Ленинград, 1963, стр. 29.
6. Л. Ф. Ларионов, Т. И. Платонова, Вопросы онкологии, 5, 36 (1955); D. A. Lyttle, H. G. Petering, J. Am. Chem. Soc., 80, 6459 (1958); J. Hendry, Brit. J. Pharm. Chemother., 6, 3, 357 (1951).
7. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 61 (1967).
8. Л. В. Гюлбудагян, Р. В. Карапетян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 145 (1959).
9. О. С. Степанова, ЖОХ, 32, 1026 (1962).
10. А. Л. Мкджоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ, (хим. серия), 36, 21 (1952).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 631.8+66.011+691.55

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

VII. ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТНО-ФОСФОРНО-КАЛИЙНОГО СЛОЖНОГО
УДОБРЕНИЯ И ДВУХВОДНОГО ГИПСА

Г. О. ГРИГОРЯН и С. С. КАРАХАНЯН

Приводятся результаты лабораторных опытов по получению азотно-фосфорно-калийного сложного удобрения разложением апатитового концентрата повышенным против нормы количеством бисульфата аммония и по применению поташа для промывки фосфогипса, содержащего соединение аммиака типа $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Установлено, что обработку осадка поташом следует вести лишь после полного удаления P_2O_5 двукратной противоточной промывкой равновесными растворами при Ж:Т = 3,9:1, так как в противном случае происходит ретроградация фосфорного ангидрида. После добавки поташа для практически полного извлечения аммиака и вводимого калия достаточно четырехкратной противоточной промывки при Ж:Т = 3,5:1.

Азотно-фосфорно-калийное сложное удобрение получается после смешения промывных вод с основным фильтратом и нейтрализации свободной кислоты последнего либо газообразным амиаком, либо фосфатом, либо новой порцией поташа. Сушка полученной пульпы производится согласно ранее разработанной технологии.

Ранее нами было показано [1], что при получении более концентрированных азотно-фосфорных удобрений аммиак вымывается из гипса с трудом, и даже после шестикратной промывки (обратным током) в осадке остается до 2,73% аммиака или, в пересчете на общее количество вводимого аммиака, ~6%. Такое явление нами объясняется образованием в условиях опыта труднорастворимой соли $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Для возвращения всего аммиака в процесс промывки проводились подкисленной (серной кислотой) водой с целью превращения сульфата аммония, находящегося в пентасоли, в бисульфат аммония, имеющий очень высокую растворимость. Нам удалось снизить потери аммиака с 6 до ~3%.

В настоящей работе рассматривается возможность получения азотно-фосфорно-калийного удобрения и двухводного гипса из бисульфата аммония, апатитового концентрата и поташа (или поташных растворов).

Сущность процесса получения азотно-фосфорно-калийного удобрения заключается [7] в разложении апатитового концентрата равно-

весными растворами, полученными после трех промывок и содержащими повышенное против нормы количество бисульфата аммония, с последующим извлечением растворимых веществ, для чего осадок сернокислого кальция и двойной соли $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ после полного удаления растворимого фосфорного ангидрида обрабатывается раствором поташа. Фильтрат частично нейтрализуется промывными водами, содержащими поташ и аммиак. Нейтрализация свободной кислоты фильтрата после добавления промывных вод ведется, в зависимости от требований, предъявляемых к соотношению питательных веществ, апатитовым концентратом, газообразным аммиаком либо поташом (см. схему, рис. 1).

СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО УДОБРЕНИЯ И ГИПСА

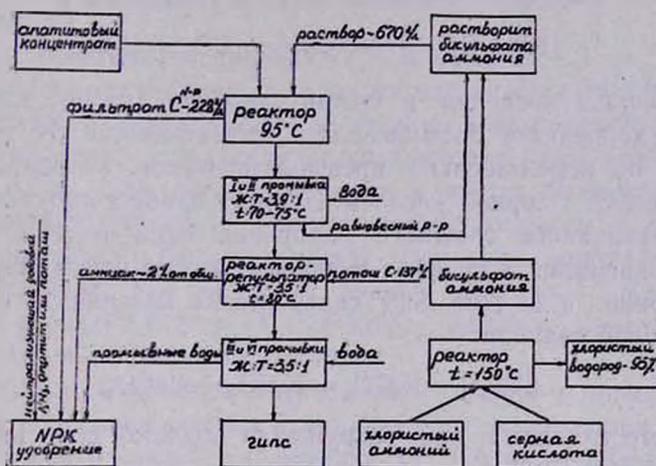
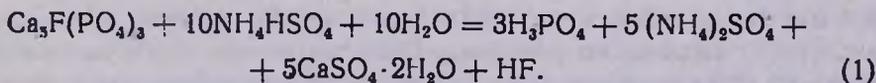


Рис. 1.

Полученная пульпа превращается в готовое удобрение по ранее разработанной технологии [2].

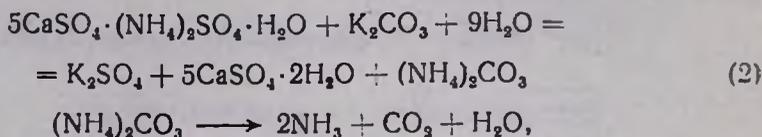
Разложение апатитового концентрата при повышенной норме кислотности (в пересчете на бисульфат аммония). Разложение апатитового концентрата при повышенной норме кислотности бисульфатом аммония изучено нами ранее [1,3]. Установлено, что при продолжительности опыта 60 минут P_2O_5 полностью переходит в растворимую форму по реакции:



В производстве фосфорной кислоты сернокислотным способом норма серной кислоты рассчитывается для каждого фосфата в отдельности. Существуют различные методы расчета [4]. Однако известно, что практическая норма серной кислоты для разложения 100 в. ч. апатитового концентрата равна примерно 100 в. ч., что в пересчете на бисульфат аммония составит 235 в. ч.

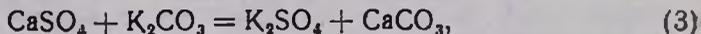
В наших опытах норма бисульфата аммония бралась 1,35—1,40 раза большей, чем требуется по стехиометрии реакции (1). Это улучшает технологию процесса: за короткое время (60 минут) достигается полное разложение апатитового концентрата (98,5%), облегчается процесс фильтрации и упрощается аппаратная схема, т. к. к фильтрации можно приступить сразу же после разложения апатита.

Обработка осадка раствором поташа. Поскольку в щелочной среде соли аммония разлагаются с выделением аммиака [5], при промывке осадка нами применялся поташ: 1) для разрушения двойной соли $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по реакции:

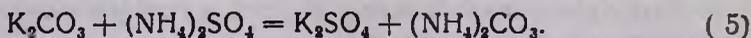
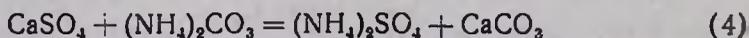


2) с целью введения в состав удобрения калия, улучшающего качество удобрения и повышающего эффективность его применения.

Было бы нерентабельно превращать поташ в сульфат калия за счет ионов SO_4^{2-} серной кислоты. Поэтому процесс получения азотно-фосфорно-калийного сложного удобрения нами ведется так, чтобы поташ превращался в сульфат калия не за счет ионов HSO_4^- бисульфата аммония, а за счет SO_4^{2-} сернокислого кальция, т. е. в результате обменной реакции:



имеющей место также при разрушении двойной соли поташом. Не исключены и реакции:



При использовании поташа для промывки осадка необходимо учесть, что 1) не исключена возможность ретроградации фосфорного ангидрида в щелочной среде, создаваемой поташом, и что 2) количество добавляемого для промывки поташа должно быть таким, чтобы реакция (3) протекала неполностью, т. к. полученный осадок углекислого кальция стал бы отходом производства. Поэтому поташ берется в таком количестве, чтобы в осадке получалась смесь сернокислого и углекислого кальция, соответствующая требованиям стандарта по строительному гипсу, и одновременно полностью извлекался аммиак.

Результаты экспериментов по получению сложного трехкомпонентного удобрения (с содержанием растворимой серы) и двухводного гипса и их обсуждение. Опыты по получению этого удобрения и двухводного гипса проводились в лабораторном, крупнолабораторном и полужаводском масштабах. Лабораторные опыты

проводились на установке, описанной нами ранее [6]. В опыте использовался бисульфат аммония, синтезированный нами взаимодействием хлористого аммония и серной кислоты (уд. вес. $1,826 \text{ г/см}^3$) при молярном соотношении $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = 1,0 : 1,05$. В качестве фосфорного сырья применялся стандартный апатитовый концентрат. Для промывки осадка использовался технический двухводный поташ с содержанием основного вещества 78% .

Зависимость степени разложения от времени перемешивания, кислотности и Ж:Т пульпы изучена нами ранее [6].

Было показано [1], что фосфорный ангидрид вымывается полностью только после четырехкратной промывки. Поэтому добавка поташа (во избежание явления ретроградации) производится после удаления растворимого фосфора (т. е. при пятой промывке); остальные условия те же.

Результаты опытов приводятся в таблице 1.

Как видно из таблицы, в фильтрат извлекается $76\text{--}78\%$ (от вводимого) аммиака и фосфорного ангидрида. Вследствие подачи поташа на пятую промывку в осадке остается примерно $1,5\%$ аммиака против прежних $6,0\%$. Для промывки калия в опытах была предусмотрена четырехкратная промывка (оборотный ток); седьмая и восьмая промывки проводились [водой с целью уточнения необходимого количества промывок. Как видно из данных таблицы 1, после восьмой промывки в осадке остается $0,13 \text{ г } \text{K}_2\text{CO}_3$, или $0,3\%$ от сухого осадка, или $3,9\%$ от всего вводимого поташа*.

В таблице 2 приведены результаты опытов с меньшим числом промывок до подачи поташа и увеличенным количеством последнего с целью полного извлечения аммиака. Из таблицы 2 видно, что норма поташа 79% от веса апатита приводит к полному извлечению аммиака из осадка. Однако, при этом сильно увеличиваются потери поташа с осадком — до $10,15\%$ (от общего вводимого) против $3,9\%$ (см. табл. 1). Увеличением количества промывок, безусловно, возможно достичь полного извлечения K_2CO_3 , но при такой норме поташа резко снижается содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в осадке ($49,5\%$ против 89% , при норме поташа, равной 10% от веса апатита). Поэтому такую норму поташа нельзя считать оптимальной, т. к. осадок не удовлетворяет требованию ГОСТа 125—57 „гипс строительный“ по содержанию основного вещества. Как следует из таблицы 2, количество извлекаемого SO_4^{2-} резко увеличивается при подаче поташа на четвертую и пятую промывки, что объясняется образованием K_2SO_4 по реакции (3).

В литературе отсутствуют данные о влиянии иона CO_3^{2-} в щелочной (слабощелочной) среде при наличии сернокислого кальция и свободного аммиака на степень перехода растворимого фосфорного ангидрида в нерастворимую форму. С целью установления возможности ретроградации при этих условиях нами проводились опыты с

* K^+ определялся пламенным фотометром марки „Цейсс“.

Таблица 1

Промывки	Введено								Получено							
	P ₂ O ₅		NH ₃		K ₂ CO ₃		SO ₄ ⁻		P ₂ O ₅		NH ₃		K ₂ CO ₃		SO ₄ ⁻	
	г	% от апатита	г	% от бисульфата	г	%	г	%	г	% от апатита	г	% от бисульфата	г	% от вводимого	г	% от бисульфата
I	0,75	6,00	1,04	6,4	—	—	4,72	4,60	2,27	18,6	2,71	16,70	—	—	11,01	12,0
II	0,56	4,45	0,78	4,80	—	—	3,54	3,45	0,888	7,15	1,135	6,95	—	—	4,97	5,41
III	0,374	3,00	0,52	3,20	—	—	2,36	2,30	0,518	4,15	0,96	5,92	—	—	3,02	3,28
IV	—	—	—	—	—	—	—	—	0,16	1,27	0,204	1,26	—	—	1,1	1,95
V	—	—	—	—	2,18	66,66	—	—	0,02	0,16	0,085	0,55	1,79	55,00	1,1	1,95
VI	—	—	—	—	1,09	33,33	—	—	следы	—	следы	—	0,81	24,70	1,08	1,90
VII	—	—	—	—	—	—	—	—	отсут.	—	следы	—	0,305	9,40	0,33	0,36
VIII	—	—	—	—	—	—	—	—	отсут.	—	следы	—	0,23	7,00	0,228	0,25
Фильтрат	—	—	—	—	—	—	—	—	9,35	76,6	12,5	80,2	—	—	59,0	64,1
Осадок	—	—	—	—	—	—	—	—	0,15	2,0	0,25	1,54	0,13	от общего K ⁺ 3,9	20,72	29,6
Итого	1,684	13,45	2,34	14,4	3,27	100,0	10,62	10,35	13,30	109,04	17,84	113,12	3,265	100,0	102,62	110,80

Примечание: Бисульфат аммония—110 г ($M \frac{NH_3}{H_2SO_4} = 1,00$), апатитовый концентрат—32 г или 12,5 г P₂O₅, кислотность 142 в. ч. (в пересчете на бисульфат аммония) на 100 в. ч. апатитового концентрата, вода—110 мл. Количество поташа составляет 10% от веса апатита. Степень разложения апатита—97,4%; вес осадка, высушенного при 100°C—43,2 г. Температура в реакторе—95°, продолжительность перемешивания—60 минут. Промывки проводили: а) Ж:Т=3,5:1, температуре 70°, перемешивании—10 минут, содержания CaSO₄ в осадке—89,0%.

Таблица 2

Промывки	В в е д е н о								П о л у ч е н о							
	P ₂ O ₅		NH ₃		K ₂ CO ₃		SO ₄ ⁻		P ₂ O ₅		NH ₃		K ₂ CO ₃		SO ₄ ⁻	
	г	% от апатита	г	% от бисульфата	г	%	г	% от бисульфата	г	% от апатита	г	% от бисульфата	г	% от вводимого	г	% от бисульфата
I	0,78	6,24	1,04	6,08	—	—	5,62	6,10	2,0	16,02	2,635	15,3	—	—	11,3	12,35
II	0,585	4,66	0,78	4,55	—	—	4,3	4,67	0,70	5,61	0,935	5,45	—	—	4,05	4,40
III	—	—	—	—	—	—	—	—	0,488	3,91	0,655	3,81	—	—	2,82	3,06
IV	—	—	—	—	18,0	71,5	—	—	0,02	1,60	0,62	3,60	8,60	37,25	8,14	8,84
V	—	—	—	—	7,2	28,5	—	—	следы	—	0,458	2,67	7,40	31,75	7,26	7,80
VI	—	—	—	—	—	—	—	—	отсут.	—	отсут.	—	2,1	9,00	2,4	2,60
VII	—	—	—	—	—	—	—	—	отсут.	—	отсут.	—	2,76	11,85	2,06	2,24
Фильтрат	—	—	—	—	—	—	—	—	9,6	76,82	13,0	76,0	—	—	55,2	60,0
Осадок (вес 50 г)	—	—	—	—	—	—	—	—	0,52	4,15	отсут.	—	2,32	10,15	10,5	—
Итого	1,365	10,90	1,82	10,63	25,2	100,0	9,93	10,77	13,328	108,11	18,40	106,83	23,23	100,0	93,23	111,79

Примечание: Бисульфат аммония — 110 г (при $M \frac{NH_3}{H_2SO_4} = 1,05$), апатитовый концентрат — 32 г или 12,52 г P₂O₅. Начиная с IV промывки (после добавления поташа) при репульсации наблюдается выделение аммиака, общее количество которого составляет примерно ~2% от вводимого. Неувязка баланса K₂CO₃ (23,23 г против вводимых 25,2 г) объясняется, в частности, некоторой потерей основного вещества при промывках. Норма поташа: 79% от веса апатита; вес сухого осадка, высушенного при 100°С — 50 г; температура репульсации — 70°С, продолжительность — 10 минут. Промывка осадков проведена при Ж:Т = 3,55:1.

Таблица 3

Промывки	В в е д е н о								П о л у ч е н о							
	P ₂ O ₅		NH ₃		K ₂ CO ₃		SO ₄ [•]		P ₂ O ₅		NH ₃		K ₂ CO ₃		SO ₄ [•]	
	г	% от апатита	г	% от бисульфата	г	%	г	% от бисульфата	г	% от апатита	г	% от бисульфата	г	% от вводимого	г	% от бисульфата
I	0,65	5,16	0,88	5,42	10	62,5	3,6	3,92	0,234	1,86	1,135	6,82	8,5	53,20	6,3	6,48
II	0,43	3,42	0,59	3,61	4	25,0	2,4	2,61	0,091	0,72	0,54	3,32	3,93	24,58	3,42	3,73
III	0,22	1,75	0,29	1,77	2	12,5	1,2	1,30	следы	—	0,34	2,08	2,35	14,70	1,92	2,09
IV	—	—	—	—	—	—	—	—	отсут.	—	0,085	0,52	0,555	3,47	0,202	2,19
V	—	—	—	—	—	—	—	—	отсут.	—	отсут.	—	0,142	0,88	0,152	1,65
Фильтрат	—	—	—	—	—	—	—	—	10,9	86,4	14,7	90,0	—	—	60	65,21
Осадок	—	—	—	—	—	—	—	—	2,615	20,8	1,2	7,35	0,255	1,60	22,40	24,3
Итого	1,30	10,33	1,76	10,50	16	100	7,2	7,83	13,84	109,48	18,00	110,09	15,73	98,43	94,39	105,65

Примечание: Бисульфат аммония — 110 г (при $M \frac{NH_3}{H_2SO_4} = 1,00$), апатита — 32 г, воды — 100 мл, при этом норма кислотности 142 в. ч. H₂SO₄ на 100 в. ч. апатита. Температура опыта 95°, продолжительность — 60 минут. Промывку осадков проводили при Ж:Т = 3,55:1, температуре 70° и продолжительности репульсации 10 минут. Степень разложения апатита до подачи поташа — 98,5%; норма поташа составляет 50% от веса апатита; содержаше двухводного гипса в осадке 55,5%/о.

подачей поташа на первую промывку, когда после фильтрации оставалось еще $\sim 24\%$ растворимого фосфорного ангидрида. Результаты опытов приводятся в таблице 3.

Из таблицы 3 видно, что когда промывка осадка происходит при наличии поташа и растворимого фосфорного ангидрида, количество аммиака в осадке составляет $7,35\%$ от бисульфата аммония (при норме поташа 50% от веса апатита), в то время как в отсутствие растворимого фосфора и при норме поташа 10% потери аммиака с осадком составили лишь $1,54\%$ от вводимого бисульфата аммония (см. таблицу 1).

Основываясь на результатах лабораторных опытов, приходим к выводу, что промывка осадка до извлечения растворимого фосфора приводит к потерям аммиака и фосфора, а осадок становится отходом производства.

Таким образом, полученные нами результаты приводят к заключению, что применение поташа для промывки фосфогипса, содержащего нерастворимые соли аммиака, позволяет извлекать практически полностью как аммиак, так и вводимый калий. Для достижения этой цели необходима четырехкратная противоточная промывка осадка при $Ж : Т = 3,5 : 1$.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 18 II 1968

ԿԵՐԱԿՐԻ ԱՂԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՎԻՐԱՄՇԱԿՈՒՄ

VII. ԱՁՈՑ-ՆՈՍՅՈՐ-ԿԱԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԲԱՐԴ ՊԱՐԱՐՏԱՆՑՈՒԹԻ ԵՎ ԵՐԿՋՈՒՐ ԳԻՊՍԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նկարագրվում է ապատիտային կոնցենտրատը ամոնիումի բիսուլֆատի բարձր նորմայով քայքայելիս ստացվող նստվածքի մշակումը պոտաշով, ինչպես նաև այդ պրոցեսից ազոտ-ֆոսֆոր-կալիումական բարդ պարարտանութի և երկչուր գիպսի ստացման հնարավորությունը:

Ցուլց է տրված, որ հիմնական ֆիլտրումից և կրկնակի հետադարձ լվացումից հետո (չեղուկ: Պինդ = 3,9 : 1) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ պարունակող նստվածքը պոտաշով մշակելիս ամոնիումային աղերի քայքայվելու հետ մեկտեղ տեղի է ունենում նաև գիպսի կոնվերսիա, ածխաթթվական կալցիումի գոյացումով:

Նպատակ ունենալով ստանալու նաև երկչուր գիպս, պոտաշի քանակը կարգավորել ենք այնպես, որ նստվածքը համապատասխանի շինարարական գիպսի ստանդարտի պահանջներին: Նստվածքի հետագա հետադարձ քառապատիկ լվացումով (չ: Պ = 3,5 : 1) գործնականորեն լրիվ լուծուլթ են անցնում ինչպես ամոնիակի, այնպես էլ մտցված կալիումի միացութիւնները:

Հիմնական ֆիլտրատի և լվացման ջրերի խառնուժից հետո ֆիլտրատի ազատ թթվալուծվուներ չեզոքացնելով (NH_3 , K_2CO_3 կամ ֆոսֆորիտ) առաջացած պուլպան չորացնելով ստացվում է ազոտ-ֆոսֆոր-կալիումական բարդ պարարտանյութ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Օ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Կարահանյան, Բ. Լ. Միրումյան, Ի. Մ. Մախտեսյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 20, 157 (1967).
2. Ս. Ս. Կարահանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Բ. Լ. Միրումյան, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 18, 616 (1965).
3. Ս. Ս. Կարահանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 18, 521 (1965).
4. Ս. Կ. Воскресенский, Ս. Կ. Милованова, Բ. Ե. Ремин, *Тр. НИУИФ*, вып. 153 (1940); *H. L. Marshall, W. L. Hill, Ind. Eng. Chem.*, 32, 1128 (1940).
5. А. П. Грошев, *Технический анализ*. Госхимиздат, Москва, 1958.
6. Ս. Ս. Կարահանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Ի. Մ. Մախտեսյան, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 18, 516 (1965).
7. Մ. Գ. Манвелян, Գ. Օ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Կարահանյան, *Авторское свидетельство № 181666*, кл. 16, 4, 1964.

ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО СОСТАВА НАИРИТА КР ОТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАСТИКАЦИИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Р. В. БАГДАСАРЯН, А. Дж. БАРСЕГЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Изучено влияние продолжительности вальцевания (при температуре 30, 70 и 100°) на молекулярно-весовой состав и пластичность наирита КР. Установлено, что растворимость невальцованных проб наирита КР в бензоле колеблется в пределах 50%. После трехминутного вальцевания наирит полностью растворяется в бензоле. С увеличением продолжительности вальцевания от 3 до 10 минут средний молекулярный вес полимера резко падает тем заметнее, чем ниже температура вальцевания. Дальнейшее вальцевание (до 60 минут) к заметному изменению молекулярного веса не приводит. Установлено, что ИК-спектр поглощения наирита КР практически остается неизменным при вальцевании (от 0 до 30 минут), кроме пробы, вальцованной при 100° выше 10 минут. При этом появляется полоса 1730 см^{-1} , соответствующая группе C=O.

Регулирование молекулярно-весового состава (МВС) полимера имеет весьма важное технологическое значение.

Физико-химические и эксплуатационные свойства полимеров зависят не только от химического состава и строения их молекул, но и от МВС и степени разветвленности полимера [1].

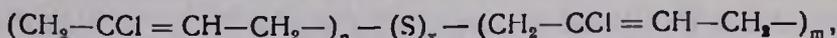
Регулирование МВС осуществляется либо применением специальных веществ (регуляторов) при синтезе полимера, что не всегда приводит к желаемым результатам, либо механической пластикацией готового полимера. Несмотря на огромное теоретическое и прикладное значение механической деструкции, она исследовалась на немногочисленных частных случаях и преимущественно с узко прикладными целями [2]. Работы последнего времени [3] свидетельствуют о возможности расширения области использования этого метода в практике переработки полимеров.

Молекулярно-весовой состав полимера в некоторых пределах можно регулировать механической пластикацией готового полимера вальцеванием [4]. Предполагается [5], что при вальцевании полихлоропрена дробление молекул полимера в основном происходит по местам полисульфидных связей, так как энергия связи S—S значительно меньше энергий связей C—C и C—S. Из сказанного следует, что предел дробления (пластикиции) должен зависеть от средней длины цепи из хлоропреновых звеньев между двумя полисульфидными участками в молекуле полимера.

Исходя из вышеизложенного, мы задались целью изучить влияние продолжительности механической пластикации при различных температурах на молекулярно-весовой состав и структуру наирита КР.

Технологические и рецептурные параметры синтеза наирита КР мало отличаются от параметров синтеза серийного наирита. При синтезе наирита КР в качестве регулятора молекулярных цепей полимера применяется смесь серы и третичного додецилмеркаптана. По

всей вероятности, основная цепь молекулы наирита КР мало отличается от основной цепи молекулы серийного наирита. Установлено, например [6], что хлоропреновые каучуки (неопрены и наириты), вырабатываемые путем эмульсионной полимеризации хлоропрена с серой, представляют собой своеобразные сополимеры, содержащие связи С—С, С—S, S—S, следующего состава:



где кратности n и m могут варьировать в пределах до 100 и более, а кратность x — в пределах от 2 до 6. Наирит КР стабилизировался бензольной эмульсией, содержащей 2,8% тиурама Е и 2% неозона Д из расчета на полимер.

Экспериментальная часть и обсуждение

Исследовались четыре образца одновременно взятых проб производственного ленточного наирита КР, физико-механические показатели которых приведены в таблице 1. Отдельные пробы этих образцов были поставлены на растворение в бензоле, с целью определения среднего содержания геля в них. Опыты показали, что содержание геля в пробах колеблется в пределах 46—56% по весу (т. е. растворимость наирита КР в бензоле в среднем составляет 50%).

Таблица 1

Физико-механические показатели исследованных проб производственного ленточного наирита КР

Номер партии	Скорчинг стандартной смеси после нагревания 100° 50'	Физико-механические показатели					
		15'			30'		
		прочность кг/см ²	относит. удлин. в %	остат. удлин. в %	прочность кг/см ²	относит. удлин. в %	остат. удлин. в %
1037	0,01	226	1050	17	223	1020	15
1039	нет	226	1115	17	224	1095	16
1041	0,03	228	1022	17	230	1052	16
1042	0,02	234	1082	16	228	1062	15

Пробы тех же партий наирита КР подвергались вальцеванию от 3 до 60 минут на стандартных лабораторных вальцах 320 × 160 мм, при зазоре между валиками 0,5 мм и загрузке 300 г, при температурах 30, 70 и 100°C в атмосфере воздуха.

Молекулярно-весовые распределения определялись методом нефелометрического титрования [7], а средние молекулярные веса (\bar{M}) вискозиметрически, по формуле [8]:

$$[\eta] = 1,30 \cdot 10^{-4} M^{0,72}.$$

Средневесовой молекулярный вес (\bar{M}_w) определялся светорассеянием, а среднечисловой (\bar{M}_n) рассчитан по формуле [9]:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{1}{\sum X_i / M_i},$$

где M_i — средний молекулярный вес i -той фракции, N_i — число молекул в ней X_i — весовая доля фракции. Результаты измерений приведены в таблице 2 и на рисунках 1 и 2.

При продолжительности вальцевания в 3 минуты и выше все пробы наирита КР полностью растворяются в бензоле. Исключение составляла проба, вальцованная в течение 3 минут при 100°C, в которой гель составлял 7,5%.

Молекулярно-весовые характеристики наирита КР
(партия 1037)

Таблица 2*

Температура вальцевания °С	Время вальцев. в мин.	Средний мол. вес $\times 10^{-3}$			Кoeffициент полидисперсн. $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Число молекул в 1 г наирита КР $N_i \cdot 10^{-18}$
		\bar{M}_v	\bar{M}_n	\bar{M}_w		
30	3	205	329	420	2,05	294
	5	160	212	254	1,58	376
	7	145	186	210	1,28	415
	10	122	129	140	1,14	494
	15	113	120	122	1,08	533
	20	110	115	118	1,07	547
	30	110	114	116	1,05	547
60	110	114	116	1,05	547	
70	3	255	415	548	2,13	236
	5	210	342	405	1,93	387
	10	188	270	338	1,79	320
	20	179	238	275	1,53	336
	30	175	235	250	1,43	344
	60	175	235	250	1,43	344
100	3	—	440**	—	—	—
	5	262	396	502	1,95	230
	10	240	340	435	1,81	251
	20	232	330	375	1,61	260
	30	230	325	360	1,56	262
	60	230	325	360	1,56	262

* Подобные результаты были получены и для партий 1039, 1041 и 1042.

** Молекулярный вес растворенной части, гель составляет 7,5%.

Из кривых распределения (рис. 1) видно, что у наирита КР по мере вальцевания (при температуре 30°C) исчезают фракции с большими молекулярными весами и увеличиваются доли фракций средних диапазонов молекулярных весов; при этом максимумы дифференциальных кривых незначительно перемещаются в сторону меньших молекулярных весов. Это указывает на то, что при вальцевании наирита КР в основном происходит дробление сравнительно больших молекул, т. е. молекул, содержащих большое число полисульфидных связей.

С увеличением продолжительности вальцевания от 3 до 10 минут, при температуре 30°C (рис. 2, кривая 1) средний молекулярный вес наирита КР от 330,000 падает до 130,000, при температуре вальцевания 70°C (рис. 2, кривая 2) от 415,000 до 270,000, а при температуре вальцевания 100°C (рис. 2, кривая 3) от 440,000 (растворенная часть, гель 7,5%) падает до 340,000.

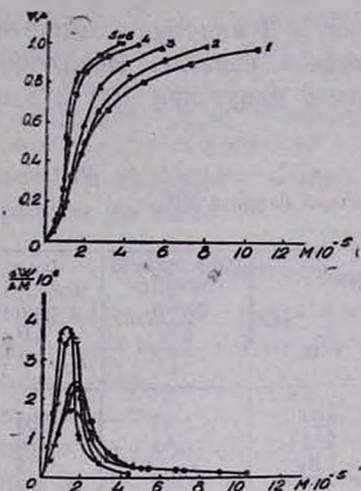


Рис. 1. Зависимость молекулярно-весового состава наирита КР от продолжительности вальцевания, при температуре 30°: 1 — после 3 минут, 2 — 5 минут, 3 — 7 минут, 4 — 10 минут, 5 — 15 минут, 6 — 20 минут вальцевания.

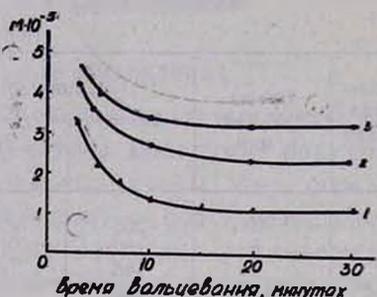


Рис. 2. Зависимость среднего молекулярного веса наирита КР от продолжительности вальцевания: 1 — 30°; 2 — 70°; 3 — 100°.

Дальнейшее вальцевание (до 60 минут) к заметному изменению молекулярного веса не приводит. Таким образом, с увеличением времени вальцевания молекулярный вес наирита КР уменьшается, стремясь к определенному значению, которое, видимо, определяется средним размером длины энергетически устойчивого отрезка в макромолекуле полимера при температуре вальцевания. Для серных наиритов длина этого среднего отрезка, видимо, в основном зависит от частоты повторения полисульфидных групп. Из сказанного следует, что предел дробления (пластикации) зависит от среднего значения n , т. е. от средней длины цепи ($-\text{CH}_2-\text{CS}=\text{CH}-\text{CH}_2-$) из хлоропреновых звеньев между двумя полисульфидными участками в молекуле полимера.

Зависимость молекулярного веса наирита КР от времени вальцевания выражается соотношением:

$$\bar{M} = 1,95 \cdot 10^5 e^{\frac{0,46}{t}} \quad (\text{при } 30^\circ), \quad (1)$$

$$\bar{M} = 2,79 \cdot 10^5 e^{\frac{1,05}{\tau}} \quad (\text{при } 70^\circ), \quad (2)$$

$$\bar{M} = 2,92 \cdot 10^5 e^{\frac{1,5}{\tau}} \quad (\text{при } 100^\circ), \quad (3)$$

Как видно из рисунка 2, с повышением температуры пластикации, в пределах от 30° до 100° наблюдается уменьшение скорости пластикации, что, видимо, можно объяснить тем, что с увеличением температуры происходит повышение текучести: полимерные цепи свободно скользят друг относительно друга, не разрываясь. Наоборот, при низких температурах это скольжение затруднено, и механические деформации могут вызвать разрыв молекулярных цепей.

Параллельно с изучением изменения молекулярно-вещного состава наирита КР при механической пластикации исследовались также инфракрасные спектры поглощения проб. Спектры снимались в растворе четыреххлористого углерода в области $3500-700 \text{ см}^{-1}$. Изучение спектров показало, что за исключением полосы при 1730 см^{-1} (соответствующей группе $\text{C}=\text{O}$), которая появляется при температуре 100°C после 10 минут вальцевания, в вальцованных образцах изменения спектра не наблюдается.

Из таблицы 3 видно, что рост пластичности наирита КР при вальцевании протекает симбатно с изменением среднего молекулярного веса и коэффициента полидисперсности. Из данных измерений видно также, что при вальцевании до 15 минут пластичность наирита КР возрастает, а после 15 минут остается постоянной. В этом интервале времени вальцевания остается неизменным также эластическое восстановление наирита КР (таблица 3).

На рисунке 3 приведены зависимости изменения числа молекул в 1 г полимера от времени и температуры вальцевания. Эти кривые могут быть выражены уравнением:

$$\Delta N = N_\tau - N_0 = a(1 - e^{-k\tau}), \quad (4)$$

где N_τ — число молекул в одном г полимера после τ минут вальцевания. Постоянные a и k уравнения (4) для каждой температуры определены из кривых рисунка 3 решением систем двух уравнений и имеют соответственно следующие значения: для температуры вальцевания 30°C $441,9 \cdot 10^{16}$; $0,1874$; для 70°C $231 \cdot 10^{16}$; $0,266$; а для 100°C $130 \cdot 10^{16}$; $0,285$. N_0 — среднее число молекул в 1 г невальцованного наирита; ΔN — приращение числа молекул полимера по ходу вальцевания.

Если учесть, что при механической пластикации происходит как деструкция, так и структурирование полимера, то, исходя из данных измерений, можно полагать, что в начале процесса вальцевания, когда число больших молекул относительно велико, деструкция преобладает над структурированием. По мере уменьшения количества высо-

комолекулярных фракций уменьшается число молекул, легко подвергаемых деструкции. По всей вероятности, после определенного времени вальцевания наступает равновесие между процессами деструкции и структурирования.

Таблица 3

Изменение пластичности и восстанавливаемости наирита КР в зависимости от времени вальцевания при различных температурах

Температура вальцевания °С	Время вальцевания в мин.	Пластичность по Карреру	Восстанавливаемость
30	3	0,46	0,90
	5	0,51	0,70
	7	0,56	0,60
	10	0,60	0,50
	15	0,67	0,40
	20	0,69	0,40
	30	0,69	0,40
70	3	0,33	0,78
	5	0,40	0,60
	10	0,45	0,50
	20	0,50	0,42
	30	0,53	0,35
	60	0,55	0,35
100	3	0,22	0,70
	5	0,30	0,55
	10	0,34	0,45
	20	0,38	0,38
	30	0,41	0,35
	60	0,43	0,35

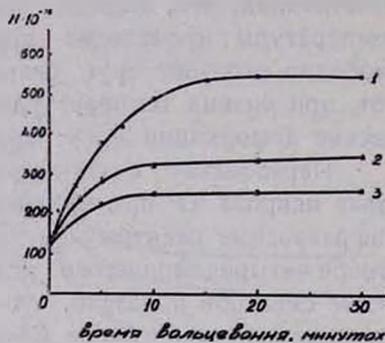


Рис. 3. Зависимость изменения числа молекул наирита КР в 1 г полимера от продолжительности вальцевания: 1 — 30°; 2 — 70°; 3 — 100°.

Научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 14 II 1966

ԿՐ ՆԱԻՐԻՏԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ-ԿՇՌԱՅԻՆ ԿԱԶՄԻ ԿԱԽՎԱՍՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԱՐՔԻՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՊԼԱՍՏԻԿԱՑՄԱՆ ՏԵՎՈՂՈՒԹՅՈՒՆՆԵՑ

Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ա. Զ. ԲԱՐՍԵԳՅԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է գլանման տեղողության աղանջությունը ԿՐ-նաիրիտի մոլեկուլային-կշռային կազմի և պլաստիկության վրա 30°, 70° և 100°C-ում: Ցույց է տրված, որ ԿՐ-նաիրիտի չգլանված նմուշների լուծելիությունը բենզոլի մեջ տատանվում է 50%-ի սահմաններում, իսկ երեք ըրպե գլանվելուց հետո այն լրիվ է լուծվում: Գլանման տեղողության մեծանալուն զուգ-

ընթաց (3—10 րոպե) պոլիմերի միջին մոլեկուլային կշիռը կտրուկ ընկնում է և այնքան ավելի, որքան ցածր է գլանման շերտաստիճանը: Հետագա գլանումը (մինչև 60 րոպե) մոլեկուլային կշիռը զգալի փոփոխություն չի առաջացնում:

Յուլց է սրված, որ գլանման ժամանակ (0—30 րոպե) КР-նաիրիտի նմուշների ինֆրակարմիր կլանման սպեկտրը գործնականորեն մնում է անփոփոխ, բացի այն նմուշներից, որոնք գլանված են 100°C-ում, 10 րոպեից ավելի տևողությամբ: Այդ դեպքում կլանվում է 1730 սմ⁻¹ տիրույթում, որը համապատասխանում է C=O խմբին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, АН СССР, Москва, 1952; П. П. Кобеко, Аморфные вещества, АН СССР, Ленинград, 1952; С. Я. Френкель, УФН. 53. 160 (1954); Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, АН СССР, Москва, 1959, стр. 15.
2. Фарберов, Ю. Марголина, Ж. резин. прсм. № 3, 230 (1935); П. П. Жуков, В. А. Комаров, К. И. Грибова, Н. Л. Селиванова. Синтетический каучук № 4 (1936); Б. Кармин, Б. Бетц, Исследования в области высокомолекулярных соединений, АН СССР, Москва, 1949, стр. 129—137.
3. M. Pike, W. F. Watson, J. Pol. Sci., 9, 229 (1952); С. М. Липанов, М. С. Шульман, Тр. Всесоюзн. коллоидн. хим., АН СССР, Москва, 1959, стр. 272—283; Д. В. Шарковский, С. М. Липанов, Изв. АН БССР, 5, 115 (1953).
4. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, Москва, 1953, стр. 63; Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Химтехиздат, Москва, Ленинград, 1947, стр. 283; Г. С. Уитби, Синтетический каучук, Госхимиздат, Москва, Ленинград, 1957, стр. 759.
5. С. И. Зурабян, Н. Г. Карапетян, А. Н. Любимова, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 15 (1959).
6. W. E. Mochel, I. B. Nichols, C. I. Meghton, J. Am. Chem. Soc., 70, 2185 (1948); A. L. Klebanski, N. Ja. Zukerman, L. P. Fomina, J. Pol. Sci., 30, 363 (1958).
7. Л. Г. Мелконян, Н. С. Лебедев, А. Г. Сукиасян, Р. В. Багдасарян, Г. Г. Бадалян, Научно-технический сборник ГНТК Совета Министров АрмССР, серия: Химия и химическая технология, № 1, стр. 20, 1961; Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 333 (1956).
8. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 483 (1964).
9. С. Р. Рафиков, С. А. Пивлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. АН СССР, Москва, 1963, стр. 7.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ В ВИНИЛХЛОРИДЕ

К. А. КУРГИНЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Собрана хроматографическая установка и подобран оптимальный режим разделения примесей в винилхлориде (ВХ), полученном гидрохлорированием карбидного ацетилена солянокислым раствором хлористого аммония и полухлористой меди. На указанной установке в ВХ идентифицированы следующие примеси: ацетилен, ацетальдегид, винилацетилен, диацетилен, винилиденхлорид, *транс*-1,2-дихлорэтилен и 2-хлорбутен-1-ин-3.

Полученные результаты были подтверждены ИК-спектральным и химическим методами.

Благодаря почти неограниченным возможностям способов переработки и способности к адаптации в настоящее время поливинилхлорид является самым универсальным термопластом [1—3]. Основным требованием при производстве поливинилхлорида является высокая чистота исходного мономера — ВХ.

Допустимое количество примесей в мономере не должно превышать тысячные доли процента. Такие жесткие требования к чистоте исходного мономера вызваны тем, что даже небольшие, на первый взгляд, количества примесей могут привести к резкому снижению скорости полимеризации ВХ и вредно сказаться на свойствах готового полимера, особенно, если примеси ненасыщены [1]. Кроме того, чистота мономера является основным фактором, обуславливающим стандартность и эксплуатационные качества готовых изделий [4]. Поэтому большое значение приобретает установление качественного и количественного состава примесей в ВХ.

Из опубликованных в литературе работ по определению малых количеств примесей в ВХ видно, что наиболее целесообразно применение хроматографического метода.

Так, применяя хроматографический метод Янда и Ванке [5] в кубовом остатке ВХ, полученного на ртутном катализаторе, обнаружили ацетальдегид, винилиденхлорид, *транс*-1,2-дихлорэтилен и 1,1-дихлорэтан. Вяхиревым, Смоляном и др. [6] в товарном ВХ были обнаружены: винилиденхлорид, *транс*-1,2-дихлорэтилен, 1,1-дихлорэтан и метанол. В работах [4, 9] изложены результаты исследования состава ВХ, синтезированного гидрохлорированием ацетилена (полученного из карбида кальция) на ртутном катализаторе и приведены данные по идентификации микропримесей хлорорганических веществ. В литературе отсутствуют работы по идентификации примесей в ВХ, синтезированном из ацетилена на медном катализаторе.

Поскольку разработан [8] метод промышленного синтеза ВХ, осуществляемого гидрохлорированием карбидного ацетилена с использованием в качестве катализатора солянокислого раствора хлористого аммония и полухлористой меди, возникла необходимость разработки метода аналитического контроля товарного ВХ. Для решения этой

задачи, в качестве первого этапа. мы задались целью провести идентификацию примесей в ВХ, полученном на опытной установке.

Экспериментальная часть

Работы производились на видоизмененном хроматографе ХТ-2-МУ, схема которого приводится на рисунке 1. Датчик хроматографа ХТ-2МУ монтируется на резиновой пробке. К ходу рабочей камеры датчика присоединяется один из концов колонки, а к выходу—реометр для замера скоростей газа-носителя. Ко второму концу колонки присоединяются последовательно дозирующее устройство и линия газоносителя. Дозировочное устройство представляет из себя четырехходовой кран с двумя U-образными пробоотборниками емкостью 1 и

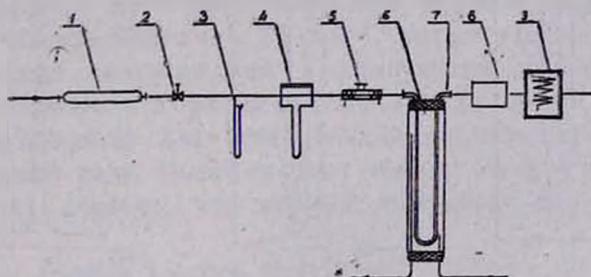


Рис. 1. Схема хроматографической установки: 1 — осушитель, 2 — игольчатый вентиль, 3 — манометр, 4 — реометр, 5 — пробоотборник (дозировочное устройство), 6 — термостат, 7 — колонка, 8 — датчик, 9 — регистрирующий прибор.

2 мл соответственно. Через один пробоотборник газ-носитель поступает в разделительную колонку, а через второй — отбирается анализируемая проба. Поворотом крана на 90° отобранный объем пробы направляется в колонку. Кроме этого, на приборе был вмонтирован пробоонспаритель для подачи на анализ жидких проб при помощи шприца. Чувствительность прибора по диацетилену составляла 0,01%.

Из ряда опробованных жидкостей (дибутилфталат, трикрезилфосфат, вазелиновое масло, дионилфталат и β,β' -оксидипропионитрил) наиболее пригодными для разделения примесей ВХ оказались β,β' -оксидипропионитрил 8% и смесь вазелинового масла (ВМ), дибутилфталата (ДБФ) и диметилформамида (ДМФ), 5,5, 2 и 0,5% соответственно, при температуре 35—40°. Указанные жидкости были нанесены на обработанный соляной кислотой диатомитовый кирпич фракции 0,25—0,5 мм, чем и заполнялись колонки длиной 2,5 м, диаметром 5 мм. Скорость газа-носителя-воздуха 6 л/час. Детектирование элюированных компонентов производилось по теплоте сгорания.

Исследование состава цехового ВХ при указанном режиме работы хроматографической установки показало, что в нем, кроме ацетилена и ацетальдегида, содержится еще шесть компонентов, концен-

трация которых значительно больше в кубовом остатке (рис. 2). Поэтому, с целью идентификации, мы попытались путем ректификации и применения препаративного хроматографа из кубового остатка выделить эти примеси в чистом виде. Фракционирование стабилизированного гидрохиноном кубового остатка проводилось на пятнадцатитарелочной ректификационной колонке.

Были выделены четыре фракции: I — с т. кип. $-5^{\circ} - (+10^{\circ})$; II — $+20^{\circ} + 35^{\circ}$; III $44^{\circ} - 48^{\circ}$; IV $48^{\circ} - 55^{\circ}$.

Хроматограммы указанных фракций, полученные на колонке с 5,5% ВМ, 2% ДБФ и 0,5% ДМФ, приводятся на рисунках 3, 4, 5, 6.

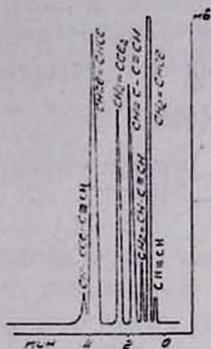


Рис. 2. Хроматограмма кубового остатка ВХ.

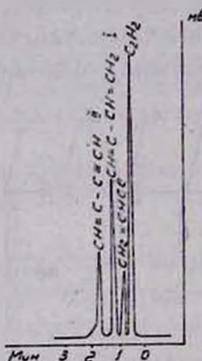


Рис. 3. Хроматограмма первой фракции кубового остатка ВХ.

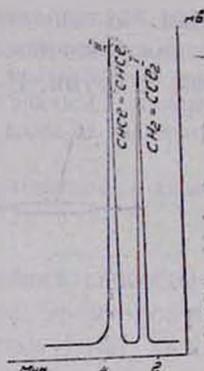


Рис. 4. Хроматограмма второй фракции кубового остатка ВХ.

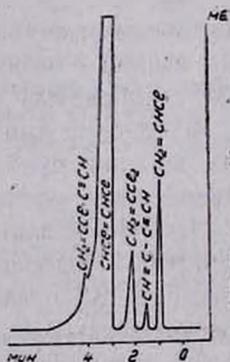


Рис. 5. Хроматограмма третьей фракции кубового остатка ВХ.

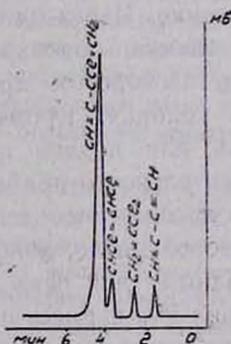


Рис. 6. Хроматограмма четвертой фракции кубового остатка ВХ.

Третья фракция была подвергнута двукратной ректификации. Хроматографированием полученного конденсата была доказана его чистота (отсутствие посторонних пиков).

Определены константы конденсата, снят его спектр поглощения в ИК-области и проведен химический анализ на содержание хлора. Полученные данные: т. кип. $48,3^{\circ}/760$ мм, $44,7^{\circ}/680$ мм, т. замерз. -51° , n_D^{15} 1,4488, d_4^{15} 1,264, % Cl 76,65.

ИК-спектры конденсата и *транс*-1,2-дихлорэтилена идентичны; из этих данных следует, что выделенный конденсат является *транс*-1,2-дихлорэтиленом.

Из первой фракции с помощью препаративного хроматографа [9] были выделены два компонента (рис. 3, пики 1, 2). Хроматографическое исследование показало, что время выхода первого компонента совпадает со временем выхода чистого винилацетилена. Добавка к первой фракции ВА и последующее хроматографирование показало увеличение пика первого компонента. ИК-спектр компонента показал наличие валентного колебания группы $\text{HC}\equiv\text{C}$ - и винильной группы в области 3300 см^{-1} , 940 см^{-1} соответственно. Наличие группы $\text{HC}\equiv\text{C}$ было подтверждено и химическим путем. При введении первого компонента в раствор Илосвая образуется осадок желтого цвета, характерный для ацетиленидов однозамещенных соединений ацетиленового ряда. После осушки осадок взрывается при ударе. Из этих данных следует, что первый компонент является винилацетиленом.

Время выхода второго компонента совпало со временем выхода диацетилена. Выделенное вещество с раствором Илосвая образует темнокоричневый осадок, который после сушки при ударе взрывается. Добавка к первой фракции диацетилена и последующее хроматографирование смеси показало увеличение пика второго компонента. ИК-спектры выделенного компонента и диацетилена идентичны; так доказано наличие диацетилена в исследуемой пробе.

Хроматографирование второй фракции показало (рис. 4), что она состоит из двух компонентов, одним из которых является идентифицированный *транс*-1,2-дихлорэтилен. Выделить другой неизвестный компонент (первый) в чистом виде не удалось, ввиду отсутствия необходимого количества фракции, богатой этим компонентом. Анализ хроматограммы фракции показал, что время выхода первого компонента совпадает со временем выхода винилиденхлорида ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$). Добавка ко второй фракции винилиденхлорида и последующее хроматографирование смеси показало, увеличение пика первого компонента. ИК спектры второй фракции и искусственной смеси винилиденхлорида и *транс*-1,2-дихлорэтилена полностью совпали. Из полученных данных сделан вывод, что первым компонентом второй фракции является винилиденхлорид.

Из четвертой фракции путем ректификации выделен один компонент в чистом виде (чистота проверялась хроматографически).

Константы этого компонента: т. кип. $55^{\circ}/760$, $51,5^{\circ}/682$ мм, n_D^{20} 1,4530, d_4^{20} 0,9920, % Cl 41.

ИК-спектр компонента показал полосы поглощения в области 3320 $см^{-1}$ и 888 $см^{-1}$, что соответствует группам $HC\equiv$ и $-C\equiv CH_2$. Выделенное вещество реагирует с раствором Илосвая и образует осадок желтого цвета, характерный для ацетиленидов, который после сушки при ударе взрывается. Полученные данные позволяют сделать вывод, что выделенным веществом является 2-хлорбутен-1-ин-3 ($CH_2=CCl-C\equiv CH$). Аналогичные физические константы для 2-хлорбутен-1-ина-3 были получены ранее [10].

В кубовом остатке ВХ был обнаружен еще один компонент (судя по времени выхода достаточно высококипящий). Выделить его в чистом виде или получить фракцию, богатую этим компонентом, не удалось.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 23 II 1966

ՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻՆԻ ՄԵՋ ԵՂԱՄ ԽԱՌՆՈՒԿՆԵՐԻ ԻՒԵՆՏԻՖԻԿԱՑԻԱՆ

Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՆՅԱՆ Ե Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Քրոմատոգրաֆիական մեթոդով ուսումնասիրված է ացետիլենից պղնձալին կատալիզատորի օդնությամբ ստացված վինիլքլորիդի խառնուկաների կազմը:

Քրոմատոգրաֆիական բաժանումը իրականացվել է $35-40^{\circ}$ -ում դիատոմիտալին աղյուսի $0,25-0,5$ մմ մեծություն ունեցող մասնիկների վրա՝ նախօրոք ծծեցված 8° β, β' -օքսիդիպրոպիոնիտրիլով կամ $5,5^{\circ}$ վազելինալին լուղի, 20° դիբուտիլֆթալատի և $0,5^{\circ}$ դիմեթիլֆորմամիդի խառնուրդով: Բաժանող խողովակի երկարությունը եղել է 250 սմ, տրամագիծը $0,5$ սմ, Գազ-կրողի՝ օդի արագությունը 6 լ/ժամ:

Ցուլց է տրված, որ կիսազործարանային սարքավորման վրա սինթեզված վինիլքլորիդը որպես խառնուրդներ պարունակում է ացետիլեն, դիացետիլեն, վինիլքլորիդ, տրանս-1,2-դիքլորէթիլեն և 2-քլորբուտեն-1-ին-3:

Տվյալների ճշտությունը ստուգված է սպեկտրալ և քիմիական եղանակներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. Вацулик, Химия мономеров. т. I. ИЛ, Москва, 1960.
2. Волокна из синтетических полимеров. Под ред. Р. Хилла, ИЛ, Москва 1957.
3. Мономеры. Под ред. Е. Блаута, ИЛ, Москва, 1951.
4. А. Я. Лазарис, Нефтехимия, 5, 166 (1965).
5. J. Janda, A. Vankó, Chem. Zvesti, 11, 660 (1957).
6. Д. А. Вяхирев, Э. С. Смолян, Л. Е. Решетникова, Н. Д. Демина, М. И. Власова, М. И. Карнишин, Тр. по химии и хим. технологии, Горький, 3, 490, 1961.
7. Е. М. Переплетчикова, Всесоюзное НТ совещание по состоянию производства НИИ—работ по винилхлориду, поливинилхлориду и сополимерам винилхлорида. Тезисы докладов, Дзержинск, 1964.
8. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Л. С. Лебедев, А. Н. Любимова, НТ сборник „Химия и химическая технология“, 1, 16 (1961).
9. Л. Г. Мелконян, К. А. Кургиян, И. Б. Хачванкян, НТ сборник „Химия и химическая технология“, 3, 11 (1962).
10. Пат. США 2.999.887 от 25. 08. 59. [С. А., т. 56, 5834 (1962)].

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.5

СИНТЕЗ ДВУВТОРИЧНЫХ ГЛИКОЛЕЙ
 ЦИКЛООКТАТРИЕНОвого РЯДА

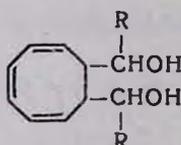
В. Д. АЗАТЯН

Ранее нами было показано [1], что дилитийциклооктаatriен легко вступает в реакцию с уксусным альдегидом, с образованием двувторичного гликоля циклооктаatriенового ряда.

Эта реакция нами распространена на другие альдегиды жирного ряда: пропионовый и *n*-масляный и бензальдегид.

В таблице 1 приводим некоторые данные, характеризующие эти гликоли.

Таблица 1



R	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	Анализ в %				Определ. ОН-груп по Теренгьелу
			С		Н		
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
CH ₃	190—191,5/24	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	73,34	74,19	9,23	9,34	2
C ₂ H ₅	185—190/17	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	75,41	75,63	9,88	9,98	—
<i>n</i> -C ₃ H ₇	174—179,5/5	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	77,01	76,75	10,37	10,47	—
C ₆ H ₅	(тверд. изомер)	C ₂₂ H ₂₂ O ₂	83,09	82,99	7,10	6,96	—

В случае гликолей из масляного и бензойного альдегидов, наряду с густыми жидкими гликолями, получены также бесцветные кристаллические изомеры с температурой плавления 89—90° и 127—128°, соответственно*.

Взаимодействием гликолей из уксусного и пропионового альдегидов с уксусным ангидридом в присутствии небольшого количества плавленого ацетата натрия получены их диацетаты.

* В недавно опубликованной работе [2] описывается выделение из продукта реакции бензальдегида с дилитийциклооктаatriеном твердого изомера, плавящегося, в отличие от выделенного нами, при 175°.

Экспериментальная часть

Синтез двувторичных гликолей. К дилитийциклооктатриену, приготовленному в абсолютном эфире в атмосфере азота в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, термометром, механической мешалкой, капельной воронкой и газоприводящей трубкой для подачи азота, при энергичном перемешивании прибавлялось эквивалентное количество свежеперегнанного альдегида в течение 20—40 минут. По мере прибавления альдегида реакционная масса разогревалась и окрашивалась в желто-оранжевый или желто-коричневый цвет и загустевала. После прибавления всего альдегида перемешивание продолжалось еще 30—60 минут. Затем производился гидролиз водой, подкисленной уксусной кислотой. Эфирный слой, отделенный от водного, сушился над безводным сернокислым натрием или магнием. После удаления эфира разгонкой остатка в вакууме выделялся ожидаемый двувторичный гликоль.

Получение диацетата из гликоля уксусного альдегида. К 2,7 г гликоля в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, прибавлено 12 г (избыточное количество) уксусного ангидрида и 0,9 г плавленного уксуснокислого натрия. Смесь нагрета на кипящей водяной бане в течение одного часа, затем перелита в воду, несколько раз промыта водой до исчезновения запаха уксусного ангидрида — уксусной кислоты, просушена над безводным сернокислым магнием и перегнана в вакууме. После отгонки незначительного количества головного погона собрана фракция, кипящая при 145—151°/1 мм; n_D^{20} 1,4886, d_4^{20} 1,075. MR_D найдено 75,06. $C_{16}H_{22}O_4$. Вычислено MR_D 74,68. Найдено %: С 69,06; Н 8,01. Вычислено %: С 69,04; Н 7,97. Выход 33,6% теоретического количества.

Аналогично получены диацетаты из гликоля пропионового альдегида, т. кип. 161—166°/20 мм, и бензальдегида.

Взаимодействием гликоля из бензальдегида с хлористым 3,5-динитробензоилом получен его ди-(3,5-динитробензоат) с т. пл. 200°.

Подробные данные и доказательство строения полученных соединений будут описаны позже.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 7 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Азатян, ДАН СССР, 98, 403 (1954).
2. Th. S. Cantrell, H. Chechter, J. Am. Chem. Soc., 87, 136 (1965).