

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

**ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻԱ**

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

*Խմբագրության վարիչ՝ Ա. Ա. Դավթյան*

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

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

Зав. редакцией: *А. А. Давтян*

*Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24*

Адрес редакции: *Ереван, Барекамутян, 24*

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ի Թ Յ Ո Ի Ն

Էջ

Ըճգիւմնուր և ֆիզիկական քիմիա

Վ. Վ. Ազատյան — Դիֆուզիոն տիրույթում շղթաների հետեւողին հատման պայմաններում բռնկման սահմանների մեթոդը . . . . .	577
Է. Ա. Հայկազյան, Ն. Խ. Դանիելյան, Ն. Մ. Առաքելյան — Պլատինված պլատինե էլեկտրոդի վրա էթիլային սպիրտի օքսիդացման կինետիկան . . . . .	585
Կ. Ա. Կոստանյան, Ե. Հ. Երզնկյան, Է. Մ. Ավետիսյան — Հալված սիլիկատային ապակիներում երկու ալկալիների էֆեկտը I . . . . .	592
Յու. Կ. Կաբայան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Լ. Գ. Միլքոնյան — Ֆլորասյրենային կառուչուկի դիէլեկտրիկական հատկութունների կախումը մոլեկուլա-կշռային բաշխումից . . . . .	601
Գ. Ա. Զուխաջյան, Յու. Կ. Կաբայան, Թ. Շ. Միհրանյան, Լ. Գ. Միլքոնյան — Պոլիտրիվինիլբենզոլի հիման վրա կիսահաղորդչային պոլիմերների ստացում և նրանց ուսումնասիրութունը . . . . .	606

Օրգանական քիմիա

Հ. Հ. Մովսիսյան, Ն. Յ. Նուկովա, Գ. Ա. Զուխաջյան, Ն. Գ. Կարապետյան — Արեւմտահայաստանի միացութունների հիդրման հետազոտութունը: Մոդիֆիկացված պալադիումային կատալիզատորի ներկայութեամբ դիմեթիլէթիլիկարբինոլի ընտրողական հիդրոլիզի մեթոդի վերականգնումը . . . . .	613
Մ. Գ. Զալիսյան, Վ. Ս. Հարութունյան, Մ. Տ. Դանդաշյան — α-Փոխարկված γ-ացետիլբուտիրալակոնների փոխազդեցութունը Գրինյարի աեակալիի հետ II. α-էթիլ-γ-ացետիլբուտիրալակոնի փոխազդեցութունը էթիլմազնեզիում-հալոգենիդների հետ . . . . .	620
Վ. Վ. Դովաթյան, Գ. Ա. Կոստանյան — Հերբեցիդների սինթեզ: α-Ալկոբսի-3,3,β-տրիբլոր-N-ֆենիլկարբամատներ և N-α-ալկոբսի-3,3,β-տրիբլորէթիլ-N'-ֆենիլմիզանյութեր և -թիոմիզանյութեր . . . . .	627
Ս. Հ. Վարդանյան, Յ. Վ. Դանդաշյան — Չհագեցած միացութունների քիմիա: X. α-Հալոգենիդների միացումը պ-մեթիլտրիոլին և ստացված քլորեթերների փոխարկումները . . . . .	633
Հ. Ա. Հարոյան — Տեղակալված բենզիլտրիալիլամոնիումական մի քանի աղբի օրթո-տեղակալման վերախմբավորումը . . . . .	638
Յ. Ռ. Շիրոյան, Լ. Վ. Խաչատրյան, Ա. Ռ. Մկրտչյան, Ա. Գ. Թիրգյան, Գ. Տ. Թադեվոսյան — Ինզոլի ածանցյալներ: XVII. S-Ալկիլ-12b-մեթիլ-1,2,3,4,6,7,12,12b-օկտահիդրոինդոլա(2,3-2)թիոնոլիդիններ . . . . .	649

Քիմիական սեխնուլագիա

Զ. Կ. Գուբիկա, Հ. Ե. Հակոբյան — Վինիլպրոպիոնատի հետ վինիլացետատի էմուլսիոն համատեղ պոլիմերացում . . . . .	650
---	-----

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

<i>В. В. Азатян</i> — Метод пределов воспламенения при гетерогенном обрыве цепей в диффузионной области . . . . .	577
<i>Э. А. Айказян, Н. Х. Даниелян, Н. М. Аракелян</i> — Кинетика окисления этилового спирта на платинированном платиновом электроде . . . . .	585
<i>К. А. Костянян, Е. А. Ерзнкян, Э. М. Аветисян</i> — Эффект двух щелочей в расплавленных силикатных стеклах. I . . . . .	592
<i>Ю. К. Кабалян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян</i> — Зависимость диэлектрических свойств хлоропренового каучука от молекулярно-вещного распределения . . . . .	601
<i>Г. А. Чухаджян, Ю. К. Кабалян, Т. Ш. Мигранян, Л. Г. Мелконян</i> — Получение и исследование полупроводниковых полимеров на основе политривинилбензола . . . . .	606

## Органическая химия

<i>Г. В. Мовсисян, Н. Ф. Носкова, Г. А. Чухаджян, Н. Г. Карапетян</i> — Исследование гидрирования ацетиленовых соединений. I. Избирательное гидрирование диметилэтилкарбинола в диметилвинилкарбинол на модифицированном палладиевом катализаторе . . . . .	613
<i>М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян</i> — Взаимодействие $\alpha$ -замещенных $\gamma$ -ацетилбутиролактонов с реактивом Гриньяра. II. Реакция $\alpha$ -этил $\gamma$ -ацетилбутиролактона с этилмагнийгалогенидами . . . . .	620
<i>В. В. Довлатян, Д. А. Костянян</i> — Синтез гербицидов. $\alpha$ -Алкокси- $\beta, \beta, \beta$ -трихлорэтил-N-фенилкарбаматы и N- $\alpha$ -алкокси- $\beta, \beta, \beta$ -трихлорэтил-N'-фенилмочевины и -тиомочевины . . . . .	627
<i>С. А. Вартамян, Ф. В. Дангян</i> — Химия непредельных соединений. X. Присоединение $\alpha$ -галондэфиров к <i>n</i> -метилстиролу и превращения полученных $\gamma$ -хлорэфиров . . . . .	633
<i>А. А. Ароян</i> — орто-Заместительная перегруппировка некоторых замещенных солей бензилтриалкиламмония . . . . .	638
<i>Ф. Р. Широян, Л. В. Хажакян, А. Р. Мкртчян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян</i> — Производные индола. XVII. 3-Алкил-12b-метил-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло(2,3-а)хинолизины . . . . .	649

## Химическая технология

<i>Э. К. Губиева, Л. Е. Акопян</i> — Эмульсионная сополимеризация винилацетата с винилпропионатом . . . . .	659
---	-----

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124-13+541.127

МЕТОД ПРЕДЕЛОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ  
 ПРИ ГЕТЕРОГЕННОМ ОБРЫВЕ ЦЕПЕЙ  
 В ДИФФУЗИОННОЙ ОБЛАСТИ

В. В. АЗАТЯН

Метод пределов воспламенения — один из немногих методов, позволяющих определить константы скоростей элементарных химических реакций при температурах процессов окисления и горения. Для этой цели используются как верхний [1, 2] так и нижний пределы [3—5].

Поскольку применение метода пределов требует точного знания механизма реакции при горении, то при измерении второго предела с целью определения констант скоростей используются только водородо-кислородные смеси, содержащие малые добавки тех веществ, реакции которых изучаются. В пламени этих смесей скорости обрыва и разветвления цепей определяются только реакциями атомов водорода. Поэтому, путем измерения вторых пределов воспламенения изучаются лишь реакции атомарного водорода. При этом большие искажения могут вызвать пары образующейся воды, устранение влияния которых связано с осложнениями методики [1]. Кроме того, влияние гетерогенного обрыва цепей при температурах, близких к температуре мыса полуострова воспламенения с одной стороны и реакции радикалов  $\text{HO}_2$  при высоких температурах, приводящие к регенерации активных центров цепи — с другой, ограничивают температурную область измерения, так как оба эти фактора не поддаются учету.

Для определения констант скоростей гомогенных реакций путем измерения нижнего предела требуется знание констант скорости гетерогенной рекомбинации активных центров цепей. Если последние рекомбинируют не в диффузионной области, то константу рекомбинации можно рассчитать лишь при известном коэффициенте рекомбинации [6, 7], нестабильность величины которого, однако, даже в условиях одного и того же эксперимента, осложняет метод и сильно снижает его точность.

Константы скоростей можно определить со значительно большей точностью, и значения пределов стабилизируются, если обеспечить

течение реакций гетерогенного обрыва цепей в диффузионной области. В этом случае константа скорости рекомбинации равна

$$k_{\text{гет}} = a \frac{D}{d^2}, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии активного центра,  $d$  — диаметр сосуда,  $a$  — численный множитель, зависящий от формы сосуда и равный, например для цилиндрического сосуда, 23,2 [6, 7].

Таким образом, в диффузионной области константу гетерогенной рекомбинации атомов и радикалов можно рассчитать по коэффициенту диффузии, т. е. с большой точностью и независимо от состояния поверхности сосуда [4, 5].

Ранее нами отмечалось [4, 5], что для изучения методом пределов воспламенения реакций атомарного кислорода необходимо выбрать систему, в которой эти реакции определяют величину эффективной скорости разветвления или обрыва цепей. В качестве такой системы нами было выбрано пламя смесей CO и O<sub>2</sub>, содержащее малые добавки изучаемых веществ [4, 5, 8].

Для обеспечения течения обрыва цепей в диффузионной области стенки реакционного сосуда покрывались окисью магния, на которой атомы кислорода [9—11] и водорода [9, 10] рекомбинируют очень эффективно.

В настоящей работе рассматривается кинетика гетерогенной рекомбинации атомов H и O на MgO в условиях нижнего предела воспламенения смесей CO и O<sub>2</sub>, содержащих малые добавки водорода или других водородсодержащих веществ.

Рассмотрим, в какой степени должен снизиться предел воспламенения смеси CO и O<sub>2</sub>, содержащей маленькую добавку H<sub>2</sub>, при разбавлении инертным газом в случае обрыва цепей в диффузионной области и сравним это с экспериментально обнаруженным понижением.

В случае малых добавок H<sub>2</sub> механизм реакции при низких давлениях представится следующей схемой: [4, 5]



Нужно отметить, что в работах, выполненных до 1960 года, реакция (5) в механизме горения CO не учитывалась. Между тем, без учета этой реакции количественное описание процесса невозможно [5]. Реакции квадратичного обрыва цепей в схеме не учитываются, так как при воспламенении вблизи предела концентрации атомов и радикалов несравненно меньше концентраций исходных веществ [7, 12].

Приведенный механизм подтверждается результатами изучения кинетики горения [13, 14] и пределов воспламенения [4, 5, 8, 14, 15].

этих смесей, а также непосредственной идентификацией атомарного водорода, кислорода [5, 16, 17] и гидроксильных радикалов [18] в пламени и изучением зависимости концентраций этих частиц от величины добавки [5].

На основе приведенного механизма из критического условия самовоспламенения [19] получается следующее выражение для нижнего предела:

$$(O_2) = \frac{k_4}{2k_2} \left[ 1 + \frac{k_5}{k_3(H_2)} \right], \quad (II)$$

где номера констант скоростей соответствуют номерам реакций в приведенном механизме,  $(O_2)$  и  $(H_2)$  — концентрации  $O_2$  и  $H_2$  в единицах число частиц/см<sup>3</sup>.

Учитывая зависимость коэффициента диффузии от давления и температуры [20], обозначим:

$$k_{\text{ret}}^{\circ} = \frac{23,2}{d^2} \cdot \frac{760}{(273)^n} D_{760}^{2/3}, \quad (III)$$

где  $D_{760}^{2/3}$  — коэффициент диффузии при нормальных условиях, значение  $n$  — лежит между 1,5 и 1,8, приближаясь к 1,5 с повышением температуры. Тогда, согласно (I)

$$k_{\text{ret}} = k_{\text{ret}}^{\circ} \frac{T^n}{P}, \quad (IV)$$

где  $P$  — давление смеси,  $T$  — температура.

Подставив значения  $k_4$  и  $k_5$  в (II), учитывая (IV) и заменив концентрации парциальными давлениями, получаем

$$Pp_{O_2} = \frac{k_4^0 T^{n+1}}{2k_2 \cdot 10^{10}} \left( 1 + \frac{k_5^0 T^{n+1}}{k_3 P p_{H_2} \cdot 10^{10}} \right) \quad (V)$$

Учитывая, что  $p_{O_2} = f_{O_2} P$  и  $p_{H_2} = f_{H_2} P$ , где  $f_{O_2}$  и  $f_{H_2}$  молярные доли  $O_2$  и  $H_2$ , и обозначив  $\frac{k_5^0 T^{n+1}}{10^{10} k_3} = a$ , напишем выражение (V) для смеси, неразбавленной инертным газом:

$$P^2 f_{O_2} = \frac{k_4^0 T^{n+1}}{2k_2 \cdot 10^{10}} \left( 1 + \frac{a}{P^2 f_{H_2}} \right), \quad (Va)$$

и для разбавленной смеси

$$P_p^2 (f_{O_2})_p = \frac{k_4^0 T^{n+1}}{2k_2 \cdot 10^{10}} \left[ 1 + \frac{a}{P_p^2 (f_{H_2})_p} \right] \quad (Vb)$$

Индексы  $p$  (Vb) показывают, что величины относятся к разбавленной смеси. Величины  $k_4^0$  и  $k_5^0$  (следовательно и  $a$ ) при данной температуре постоянны с точностью постоянства коэффициента диффузии, как это следует из (III).

Поделив (Va) на (Vb) и умножив обе части полученного уравнения на  $P^2 f_{H_2} / P_p^2 (f_{H_2})_p$ , имеем:

$$P^4 f_{O_2} f_{H_2} / P_p^4 (f_{O_2})_p (f_{H_2})_p = \frac{P^2 f_{H_2} + a}{P_p^2 (f_{H_2})_p + a}. \quad (VI)$$

Поскольку разбавление инертным газом не нарушает отношение концентраций  $H_2$  и  $O_2$ , т. е.

$$\frac{f_{O_2}}{f_{H_2}} = \frac{(f_{O_2})_p}{(f_{H_2})_p} \quad \text{или} \quad \frac{f_{O_2}}{(f_{O_2})_p} = \frac{f_{H_2}}{(f_{H_2})_p},$$

то (VI) можно записать в виде:

$$\frac{P^4 f_{H_2}^2}{P_p^4 (f_{H_2})_p^2} = \frac{P^2 f_{H_2} + a}{P_p^2 (f_{H_2})_p + a}. \quad (VII)$$

Это равенство имеет место только при

$$P^2 f_{H_2} = P_p^2 (f_{H_2})_p \quad (VIII)$$

Действительно, обозначив для удобства  $P^2 f_{H_2} = \eta$ ,  $P_p^2 (f_{H_2})_p = \eta_p$  перепишем (VII) в виде:

$$\frac{\eta^2}{\eta_p^2} = \frac{\eta + a}{\eta_p + a}.$$

Умножив обе части на  $\frac{\eta_p^2}{\eta + a}$ , получим:

$$\frac{1}{\eta_p} + \frac{a}{\eta_p^2} = \frac{1}{\eta} + \frac{a}{\eta^2}$$

или

$$\frac{1}{\eta_p} - \frac{1}{\eta} = a \left( \frac{1}{\eta^2} - \frac{1}{\eta_p^2} \right) = -a \left( \frac{1}{\eta_p} - \frac{1}{\eta} \right) \left( \frac{1}{\eta_p} + \frac{1}{\eta} \right) \quad (IX)$$

Если бы  $\eta_p$  не была равна  $\eta$ , то обе части равенства (IX) можно было бы сократить на  $1/\eta_p - 1/\eta$ . Тогда получилось бы

$$1 = -a \left( \frac{1}{\eta_p} + \frac{1}{\eta} \right).$$

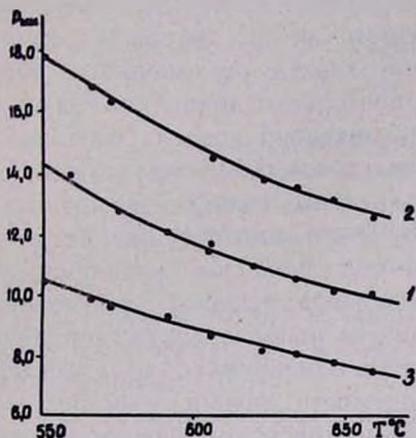
Поскольку, однако,  $\eta$ ,  $\eta_p$  и  $a$  положительны, то это равенство исключено. Это значит, что  $\eta = \eta_p$ , т. е. имеет место равенство (VIII).

С целью экспериментальной проверки выполнения этого условия нами был измерен предел воспламенения смеси, содержащей 6,1%  $H_2$ , и предел той же смеси, разбавленной азотом в 1,7 раза (рис. 1). Выбор азота в качестве инертного разбавителя определялся близостью его газокинетических характеристик к соответствующим величинам для окиси углерода и кислорода. Из данных, приведенных на рисунке 1, определены величины  $P^2 f_{H_2}$  и  $P_p^2 (f_{H_2})_p$ , представленные в таблице 1.

Из таблицы следует, что во всем интервале температур очень хорошо выполняется условие (VIII), что указывает на диффузионный характер обрыва цепей. О протекании, например, реакции (5) в диффузионной области свидетельствует также выполнение критерия [6, 7]

$$\frac{\gamma d}{\lambda} \gg 1, \quad (X)$$

где  $\gamma$  — эффективность рекомбинации активного центра на стенке,  $\lambda$  — длина свободного пробега,  $d$  — диаметр сосуда. При расчете  $\lambda$  были использованы газокинетические диаметры атомов O и молекул O<sub>2</sub>, равные 2,73 [5, 21] и 3,62 Å [20], соответственно.



Фиг. 1. Влияние разбавления инертным газом (в 1,7 раза) на первый предел воспламенения смеси 2CO + O<sub>2</sub> + 6,1% H<sub>2</sub>. 1 — предел неразбавленной смеси, 2 — суммарное давление на пределе после разбавления, 3 — парциальное давление горючей смеси после разбавления.

Таблица 1

T°С	P <sup>2</sup> f <sub>H<sub>2</sub></sub> , P <sub>p</sub> <sup>2</sup> (f <sub>H<sub>2</sub></sub> ) <sub>p</sub>	
	мм <sup>2</sup>	мм <sup>2</sup>
570	1,56	1,49
590	1,33	1,27
610	1,17	1,12
630	1,01	1,0
650	1,00	0,89
660	0,87	0,84

В различных сериях опытов добавки H<sub>2</sub> заменялись на другие водородсодержащие вещества [5], применялись реакционные сосуды различных диаметров. Минимальное значение  $d/\lambda$  в этих опытах, соответствующее максимальной температуре (933°K), превышает  $9,7 \cdot 10^2$ . Величина  $\lambda$  быстро уменьшается с уменьшением температуры и, значит, с ростом предела воспламенения. Согласно Гривсу и Линнету [9], эффективность рекомбинации атомов O на MgO при 23°С равна  $2,5 \cdot 10^{-2}$  и уже при этом значении, т. е. меньшем, чем при условиях наших опытов,  $(\gamma d/\lambda)_{\min} = 24$ , т. е. даже минимальное значение  $\gamma d/\lambda$  намного больше единицы.

Таким образом, как опыты по разбавлению смесей инертным газом, так и выполнение условия (X), показывают, что обрыв цепей протекает в диффузионной области. Протекание реакций (4) и (5) в

диффузионной области подтверждается также выполнением линейной зависимости  $Pp_{O_2}$  от  $1/Pp_{H_2}$  в хорошем согласии с уравнением (V) [5, 8].

Об этом свидетельствует также очень хорошая воспроизводимость величин пределов воспламенения. Для проверки воспроизводимости проводились повторные (контрольные) измерения пределов смеси дан-

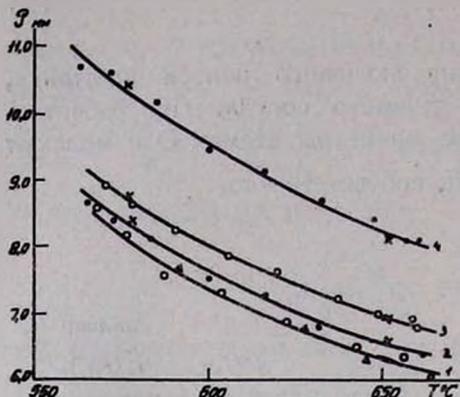


Рис. 2. Зависимость нижних пределов воспламенения смеси  $2H_2 + O_2$  (1) и смесей  $2CO + O_2 + H_2$  от температуры в сосуде диаметром 54 мм. 1—Значения  $x$  в процентах(?), 2—5,26, 3—3,06, 4—1,01. Треугольниками обозначены значения предела воспламенения смеси  $2H_2 + O_2$ , полученные после смывания  $MgO$  с поверхности сосуда и повторного покрытия.

ного состава после проведения опытов с смесями другого состава. На рисунке 2 результаты этих измерений в одной из серий опытов обозначены крестиками. Треугольниками обозначены значения пределов воспламенения смеси  $2H_2 + O_2$ , полученные после смывания  $MgO$  с поверхности реакционного сосуда и повторного покрытия. Расхождение значений предела воспламенения данной смеси в разных сосудах одинаковых размеров не превышает 2%. Это намного повышает точность метода пределов воспламенения.

Благодаря течению гетерогенного обрыва цепей в диффузионной области, одновременно отпадает необходимость знания величин коэффициентов рекомбинации активных центров для определения констант скорости элементарных реакций,

т. е. развитым нами методом определяется не относительная величина константы, как это имеет место при измерении первого предела в кинетической области обрыва цепей или при измерении второго предела, а абсолютная величина.

Достигнутая точность и возможность определения абсолютной величины констант скорости элементарных реакций позволяют количественно изучить скорости реакций атомов водорода в сложной молекуле в зависимости от их положения, а также изотопный эффект в химических реакциях. Этим методом нами были определены константы скорости ряда реакций атомов водорода и кислорода [4, 5, 8, 15, 22]. Предэкспоненциальные множители констант скорости и энергия активации этих реакций представлены в таблице 2.

Нужно отметить, что отношение констант скорости реакций (3) и (2) нами определялось также из данных по изучению методом ЭПР горения  $CO$  и  $O_2$  в присутствии малых добавок  $H_2$ . Измерялись концентрации атомов  $H$  и  $O$ . Использование условия максимума на кинетической кривой атомарного кислорода заметно упрощает определение этого отношения. Значение  $(k_3/k_2)_{650}$  оказалось равным 8,4, в хорошем согласии с величинами  $k_3$  и  $k_2$ , приведенными в таблице 2.

Таблица 2

Р е а к ц и я	$K^{\circ} 10^{10}$ (см <sup>3</sup> / молек·сек.)	$E$ (ккал/моль)
$H + O_2 = OH + O$	1,4	$16,3 \pm 0,8$
$H + CH_4 = H_2 + CH_3$	0,2	$10,6 \pm 1,0$
$H + C_2H_6 = H_2 + C_2H_5$	1,2	$9,5 \pm 2,0$
$H + C_3H_8 = H_2 + C_3H_7$	0,9	$7,2 \pm 2,0$
$H + n-C_4H_{10} = H_2 + C_4H_9$	0,6	$6,7 \pm 2,0$
$O + H_2 = OH + H$	0,9*	$11,7 \pm 0,8$
$O + CH_4 = OH + CH_3$	0,9	$8,7 \pm 0,8$
$O + C_2H_6 = OH + C_2H_5$	1,4	$7,5 \pm 1,0$
$O + C_3H_8 = OH + C_3H_7$	1,7	$6,2 \pm 1,0$
$O + n-C_4H_{10} = OH + C_4H_9$	1,1	$4,6 \pm 1,0$
$D + O_2 = OD + O$	0,8	$14,9 \pm 0,8$

\* По допущенной нами опiske в работе [4] для этого предэкспоненциального множителя вместо правильного значения  $0,9 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup> молек.<sup>-1</sup> сек.<sup>-1</sup> приведено  $1,1 \cdot 10^{-10}$ . Эта описка нами исправлена в работе [5].

По предварительным данным атомарный кислород при 630° реагирует с группами CH<sub>2</sub> в *n*-бутане приблизительно вдвое быстрее, чем с группами CH<sub>3</sub>.

Более полные данные по изучению зависимости скорости реакций атомов водорода в сложной молекуле от их положения и по изучению изотопного эффекта в химических реакциях будут опубликованы отдельно. Работа по дальнейшему расширению области применения метода пределов воспламенения продолжается.

Институт химической физики  
АН СССР

ԳԻՖՈՒԶԻՈՆ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ ԵՂԹԱՆԵՐԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՀԱՏՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ  
ԲՈՆԿՄԱՆ ՍԱՀՄԱՆՆԵՐԻ ՄԵԹՈՒԴԸ

Վ. Վ. ԱԶԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Գննարկված է բունկման սահմանների մեթոդը: Ցույց է տրված, որ այն չեպզուժում, երբ պակցիոն շղթաների հետերոգեն հատումն ընթանում է դիֆուզիոն տիրույթում, կարելի է, ելնելով բունկման ներքին սահմանի մեծությունից, մեծ ճշտությամբ որոշել ատոմային և ռադիկալային պակցիաների

արագութիւն հաստատունների բացարձակ արժեքները, ընդ որում, տվյալ ռեակցիայի արագութիւն հաստատունը որոշելիս որևէ այլ ռեակցիայի հաստատունի մեծութիւնն իմանալ չի պահանջվում:

Ապացուցված է, որ ռեակցիոն անոթի պատերը մագնեզիումի օգսիդով պատելու դեպքում ապահովվում է շղթաների հատման ընթացքը դիֆուզիոն տիրութիւնում:

Այդ մեթոդով չափված են մի շարք միացութիւնների հետ ատոմային ջրածնի և ատոմային թթվածնի ռեակցիաների արագութիւն հաստատունները: Ստացված մեծութիւնները ներկայացված են աղյուսակում:

Չարգացրած մեթոդով կարելի է ուսումնասիրել կինետիկական առաջնային իզոտոպային էֆեկտը, ինչպես նաև առանձին-առանձին որոշել բարդ մոլեկուլում տարբեր դիրքեր գրավող ջրածնի ատոմների ռեակցիաների արագութիւն հաստատունները:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. АН СССР, Москва, 1955.
2. R. R. Baldwin, D. W. Cowe, Trans. Faraday Soc., 58, 1768 (1962).
3. Н. И. Горбань, А. Б. Налбандян, ЖФХ, 34, 1757 (1962).
4. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ, 2, 340 (1961).
5. В. В. Азатян, Кандидатская диссертация, ИФХ АН СССР, Москва, 1963.
6. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода АН СССР, Москва—Ленинград, 1948.
7. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, АН СССР, 1958.
8. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй-Мен-Юань, ДАН СССР, 147, 361 (1962).
9. J. C. Greaves, J. W. Linnett, Trans. Faraday Soc., 55, 1346 (1959).
10. D. R. Warren, Trans. Faraday Soc., 53, 199, 206 (1957).
11. Г. К. Лавровская, В. В. Воеводский, ЖФХ, 25, 1050 (1951).
12. Г. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах; АН СССР, Москва—Ленинград, 1948.
13. Я. Б. Зельдович, Н. Н. Семенов, ЖЭТФ, 10, 1427 (1940).
14. В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, АН СССР, Москва—Ленинград, 1944.
15. Buckler, R. G. N. Norrish, Proc. Roy. Soc., A—167, 318 (1938). В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй-Мен-Юань, ДАН АрмССР, 36, 23 (1963).
16. В. В. Азатян, Л. А. Акопян, А. Б. Налбандян, ДАН АрмССР, 35, 123 (1962).
17. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, К. Т. Оганесян, ДАН СССР, 157, 931 (1964).
18. В. В. Азатян, В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон, О. Н. Глябова, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 168, 851 (1966).
19. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, Москва, 1934.
20. С. Чемпен, Г. Каулинг, Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, Москва, 1960.
21. J. E. Morgan, H. S. Shiff, Canad. J. Chem., 42, 2300 (1964).
22. В. В. Азатян, А. Б. Романович, С. Г. Сысоева, Физика горения и взрыва, 1, 78, 1967.

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА ПЛАТИНИРОВАННОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Э. А. АЙКАЗЯН, Н. Х. ДАНИЕЛЯН и Н. М. АРАКЕЛЯН

Изучен процесс анодного окисления этанола на платинированном платиновом вращающемся дисковом электроде в растворе серной кислоты методом снятия поляризационных кривых. Скорость процесса в интервале концентрации этанола от 0,05—0,5 м/л прямо пропорциональна концентрации этанола в степени 0,5. Совокупность полученных результатов объяснена на основании предположения о наличии на поверхности электрода активных участков, на которых достигается адсорбционное равновесие этанола.

Изучение анодного окисления этанола проводилось еще в прошлом столетии. Однако до сих пор кинетика и механизм этого процесса изучены не полностью. За последнее время в литературе появился ряд работ, посвященных изучению окисления этанола на платинированном электроде [1—5]. Сопоставление этих работ показывает, что различные авторы для одного и того же электрода—платинированной платины получили различные по форме поляризационные кривые, что привело к появлению различных представлений о механизме процесса анодного окисления этанола.

В настоящей работе, методом снятия поляризационных кривых изучалась кинетика процесса окисления этанола на высокоактивном платинированном платиновом электроде в кислой среде.

### Экспериментальная часть

Прибор для поляризации имел конструкцию, подобную описанной ранее [6]. В качестве исследуемого электрода применялся платинированный электрод в виде вращающегося диска, как наиболее удобный для поляризационных измерений в силу его ряда известных особенностей [7].

В качестве вспомогательного электрода применялся платиновый электрод, потенциалы измерялись относительно насыщенного каломельного электрода (нас. к. э.). Сила тока измерялась миллиамперметром типа М-82, снабженным специальным приспособлением, позволяющим фиксировать стрелку прибора в момент компенсации потенциометра при измерении потенциала электрода.

Высокая активность электрода достигалась в результате попеременной анодной и катодной поляризации, при плотности тока 0,02 ма/см<sup>2</sup>. Повторение такой активации перед каждым измерением при строгом

соблюдении режима позволило достичь удовлетворительной воспроизводимости результатов. Все приведенные кривые получены при одинаковой и достаточно большой скорости вращения электрода—32 об/сек., чтобы полностью исключить диффузионные ограничения, возможные на очень активном электроде. Потенциалы на кривых приведены относительно потенциала нас. к. э. Кривые поляризации электрода в растворах 0,5 н  $H_2SO_4$  и 0,5 н  $H_2SO_4$  + 1 м  $C_2H_5OH$  показаны на рисунке 1.

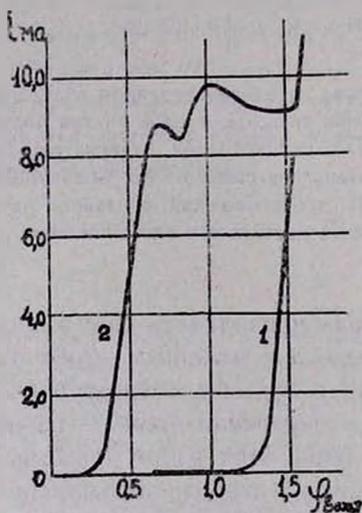


Рис. 1. Кривые поляризации вращающегося дискового платинированного платинового электрода: 1 — в растворе 0,5 н  $H_2SO_4$ ; 2 — в растворе 0,5 н  $H_2SO_4$  + 1 м/л  $C_2H_5OH$ .

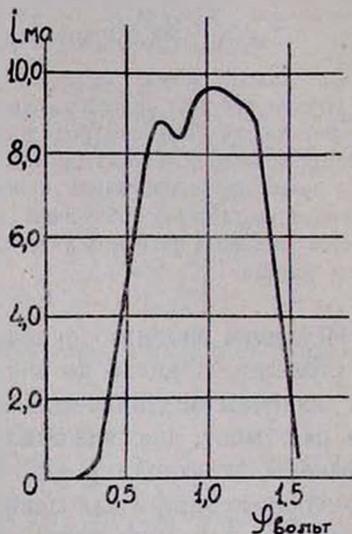


Рис. 2. Поляризационная кривая окисления этилового спирта на платинированном платиновом вращающемся дисковом электроде, построенная вычитанием данных кривой 1 от 2 (рис. 1).

Кривая 2 характеризуется двумя максимумами силы тока, первый из которых достигается при потенциале 0,65 в, а второй—при 1,05 в. Эти результаты находятся в хорошем согласии с данными других авторов [1,3,4]. Сравнение поляризационной кривой окисления этанола (рис. 1, кр. 2) с кривой поляризации электрода в растворе серной кислоты (рис. 1, кр. 1), показывает, что участок кривой 2 в интервале потенциалов 1,1—1,55 в представляет суммарную скорость процессов окисления этанола, окисления электрода и выделения кислорода, между тем как тот же участок кривой 1 выражает только процессы окисления электрода и выделения кислорода. На рисунке 2 приведена поляризационная кривая, построенная по разности кривых 2 и 1 (рис. 1). Эта кривая очевидно отражает только процесс окисления этанола.

Из этой кривой следует, что на платинированном платиновом электроде этанол в основном окисляется до альдегида. Процессу окисления альдегида в уксусную кислоту соответствует небольшой прирост силы тока, наблюдаемый в интервале потенциалов 0,85—1,0 в. Кривые

на рисунке 3а и 3б отображают влияние скорости поляризации на форму кривой. Как видно из рисунка 3а и 3б при других одинаковых условиях понижение скорости поляризации приводит к исчезновению второго максимума на поляризационной кривой. Такое поведение

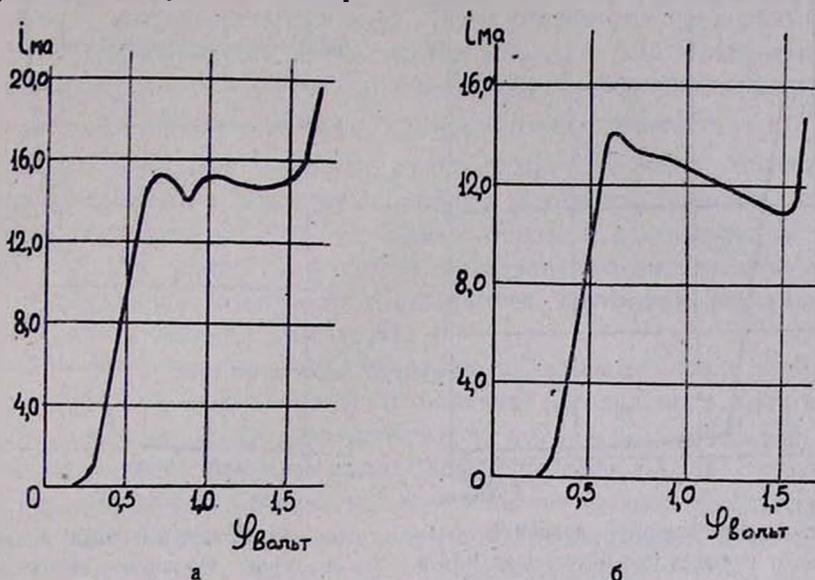


Рис. 3. Кривые поляризации вращающегося дискового высокоактивного платинированного платинового электрода в растворе 0,5 н  $H_2SO_4$  + 1 м  $C_2H_5OH$ . При скорости наложения потенциала а) — 150  $mv/мин$ . б) — 30  $mv/мин$ .

электрода становится вполне понятным, если учесть, что явление пассивации электрода представляет собой процесс, протекающий во времени. Действительно, на рисунке 4 видно, как изменяется сила тока во времени при потенциале электрода 0,14 в. Для сравнения на рисунке 5 показана поляризационная кривая окисления этиленхлоргидрина в тех же условиях. Как видно из кривой рисунка 5, окисление этиленхлоргидрина происходит при более положительных потенциалах, что, очевидно, вызвано индукционным влиянием атома хлора; кроме того, отсутствуют максимумы.

Зависимость величины максимального тока окисления этанола от концентрации приведена на рисунке 6. Эта кривая свидетельствует о том, что в интервале концентраций 0,05—1 м/л имеет место прямолинейная зависимость максимального тока от корня квадратного из концентрации этанола.

### Обсуждение результатов

Из теории дискового электрода известно, что в случае, когда поляризация носит концентрационный характер, плотность предельного тока диффузии определяется уравнением:

$$i_{пр.} = 0,62nFD^{1/2}\omega^{1/2}\nu^{-1/2}C_0, \quad (1)$$

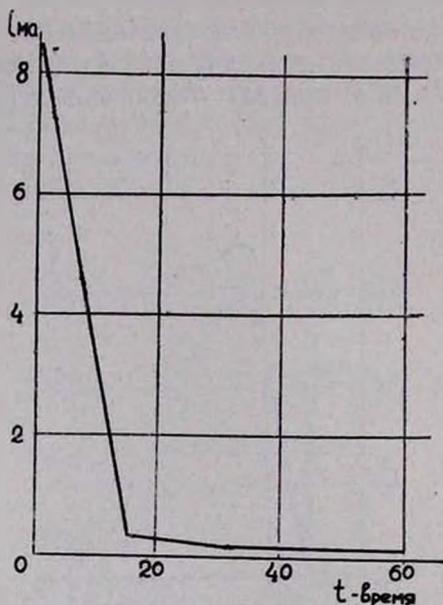


Рис. 4. Зависимость величины силы тока от времени при потенциале 0,74 в.

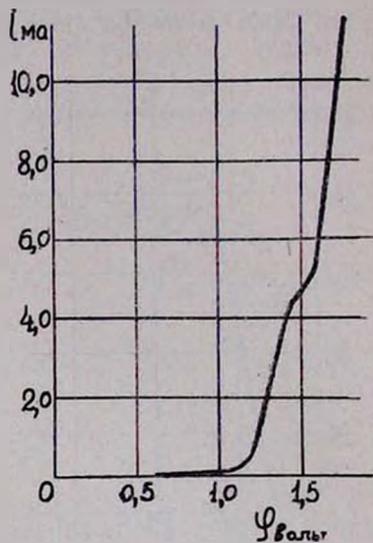


Рис. 5. Поляризационная кривая окисления этиленхлоргидрина на вращающемся дисковом платинированном платиновом электроде в растворе 0,5 н  $H_2SO_4$  + 1 м  $Cl(CH_2)_2OH$ .

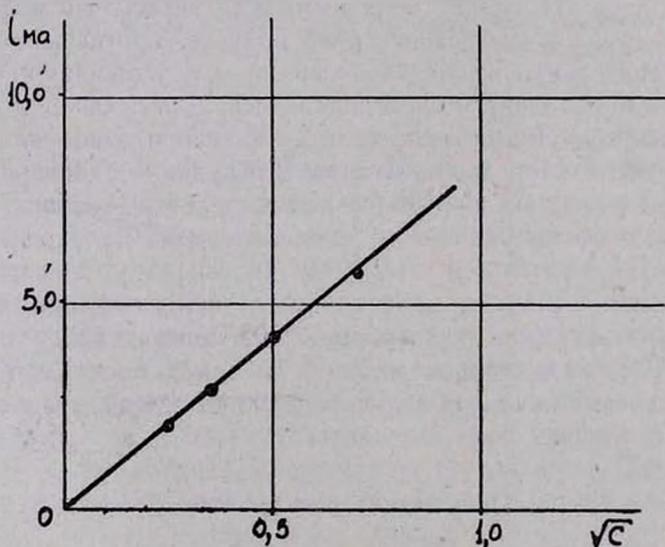


Рис. 6. Кривая зависимости величины максимального тока окисления этилового спирта от концентрации.

где  $n$  — число электронов, участвующих в элементарном акте,  $F$  — число Фарадея;  $\omega$  — угловая скорость вращения электрода,  $D$  — коэффициент диффузии реагирующих частиц,  $C_0$  — их концентрация,  $\nu$  — кинематическая вязкость раствора. Если рассчитать предельный ток по этому уравнению для концентрации этанола 1 м/л и скорости вращения электрода 11,3 об/сек, принимая для коэффициента диффузии этанола  $1,50 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ , а кинематическую вязкость —  $10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ , то полученное значение будет равно  $1,05 \text{ а/см}^2$ , между тем как наблюдаемая на опыте максимальная плотность тока для тех же условий равняется  $0,220 \text{ а/см}^2$ . Таким образом, в условиях эксперимента скорость процесса анодного окисления этанола на платинированном платиновом электроде лимитируется некоторой кинетической стадией, следующей за диффузией.

Данные по влиянию концентраций показывают, что в интервале концентраций от 0,05—0,5 моль/л величина предельного тока прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации этанола. Для случая изучаемой реакции вслед за подачей этанола к поверхности электрода возможны следующие кинетические стадии: адсорбция этанола на поверхности электрода, ионизация, рекомбинация, десорбция и удаление продуктов реакции от поверхности электрода. Так как процесс удаления продуктов в общем происходит по тому же механизму, что и подача, то очевидно эта стадия не может лимитировать процесс. В случае, если в стационарном состоянии на незаполненной поверхности скорость всего процесса лимитируется адсорбцией, то предельный ток должен определяться соотношением:

$$i_{\text{пр.}} = K' C_0, \quad (2)$$

где  $i_{\text{пр.}}$  — предельный ток адсорбции,  $K'$  — константа скорости адсорбции,  $C_0$  — исходная концентрация этанола.

Полученное уравнение (2) не соответствует порядку реакции 0,5 и, следовательно, предположение о том, что скорость адсорбции является медленной стадией процесса, не объясняет полученные экспериментальные данные. Вероятным объяснением полученных данных может служить предположение о том, что кинетической стадии, лимитирующей процесс, предшествует установление равновесия между молекулами этанола, находящимися в растворе и адсорбированными на электроде. Согласно [4] адсорбцию этанола на платинированной платине можно представить следующей схемой:



Можно допустить, что эта реакция протекает с достаточной скоростью только на активных участках поверхности электрода [6]. Тогда очевидно, что скорость процесса будет пропорциональна степени заполнения активной части поверхности, в то время, как остальная неактивная, часть поверхности практически не будет участвовать в процессе.

Следовательно:

$$i_{\text{пр.}} = K_1 \theta = \frac{K_1 K C_s'^{1/2}}{1 + K C_s'^{1/2}}, \quad (3)$$

где  $K_1$  — константа скорости кинетической стадии,  $K$  — константа равновесия реакции,  $\theta$  — заполнение активной части поверхности,  $C_s$  — концентрация этанола у поверхности электрода.

Для малых концентраций, когда  $k c'^{1/2} \ll 1$ , получается

$$i_{\text{пр.}} = K_1 K C_s'^{1/2}. \quad (4)$$

Если скорость кинетической стадии будет заметно меньше скорости адсорбции, то очевидно  $C_s \approx C_0$ . Поэтому уравнение (4) можно записать:

$$i_{\text{пр.}} = K_1 K' C_0'^{1/2} = K C_0'^{1/2},$$

что соответствует опытным данным.

Уравнение (3) удовлетворительно объясняет также закономерности, наблюдаемые при больших концентрациях. Согласно Бруснецовой, Кокоулиной и Долину при концентрациях, превышающих 3,6 моль/л, максимальный ток не зависит от концентрации этанола. При этих концентрациях, очевидно,  $K C_s'^{1/2} \gg 1$ ; тогда уравнение (3) переходит в  $i_{\text{пр.}} = K$ .

В предложенном механизме смысл пассивации электрода заключается в уменьшении активной части поверхности. Как было показано в ряде работ [6,8] на поверхности платины в условиях эксперимента настоящей работы имеет место значительная адсорбция анионов. Поэтому естественно предположить, что падение силы тока при потенциалах 0,6—0,8 в вызвано уменьшением активных участков поверхности из-за адсорбции анионов  $\text{SO}_4^-$ , а не блокирующим действием образовавшегося ацетальдегида [3]. В самом деле, на поляризационных кривых окисления ацетальдегида при потенциалах 0,65—0,8 в, наблюдается замедление процесса [3], а в случае потенциостатических измерений [4] — даже падение силы тока.

Данные, полученные по окислению этиленхлоргидрина, также подтверждают приведенное объяснение пассивации в интервале 0,6—0,8 в. Наличие атома хлора в молекуле этиленхлоргидрина значительно сдвигает потенциал его окисления в положительную сторону, и хотя в этом случае также образуется соответствующий альдегид, однако на поляризационной кривой не наблюдается спад максимального тока.

ՊԼԱՏԻՆՎԱԾ ՊԼԱՏԻՆԵՆ ԷԼԵԿՏՐՈԴԻ ՎՐԱ ԷԹԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ  
ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Է. Ա. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ, Ն. Խ. ԴԱՆԻՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է պտտվող սկավառակաձև պլատինված պլատինե էլեկտրոդի վրա 0,5 ն. ծծմբական թթվում լուծված էթանոլի անոդային օքսիդացման պրոցեսի կինետիկան: Ստացված բևեռացման կորերը՝ կախված էլեկտրոդի պոտենցիալի աճման արագութիւնից բնորոշվում են երկու կամ մեկ մաքսիմումով: Այդ մաքսիմումներից առաջինը համապատասխանում է էթանոլի օքսիդացմանը մինչև ալդեհիդ, մյուսը ըստ երևույթին, պայմանավորված է ադսորբցիոն-դեսորբցիոն երևույթներով և մասամբ էլ՝ առաջացած ալդեհիդի հետագա օքսիդացումով մինչև քացախաթթու: Ցույց է տրված, որ էթանոլի օքսիդացման պրոցեսի արագութիւնը տվյալ փորձի պայմաններում ուղիղ համեմատական է էթանոլի կոնցենտրացիայի 0,5 աստիճանին: Ստացված արդյունքներին տրված է բացատրություն այն ենթադրության հիման վրա, որ էլեկտրոդի մակերեսի վրա գոլութիւն ունեն ակտիվ տեղեր, որոնց վրա տեղի է ունենում էթանոլի հավասարակշիռ ադսորբցիա, իսկ ուսումնասիրվող պրոցեսի ամենադանդաղ փուլը, հավանաբար, հանդիսանում է ադսորբված էթանոլի իոնացումը:

0,65—0,9 վոլտ (հազեցած կալոմելային էլեկտրոդի նկատմամբ) պոտենցիալի ժամանակ նկատվող էլեկտրոդի պասիվացումը բացատրվում է անիոնի ադսորբվելու հետևանքով էլեկտրոդի ակտիվ կենտրոնների նվազումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. М. Скобец, Н. Н. Атаманенко, Зав. лаб. 15, 1291 (1949).
2. В. Н. Модестова, Влияние галондных анионов на течение некоторых электрохимических реакций. Диссертация, 1952 г. Москва, ИЭЛ. АН СССР. Э. А. Айказян, Ю. В. Плесков, ЖФХ, 31, 205 (1957).
- 3.-Г. А. Богдановский, А. Н. Шлыгин, ЖФХ, 34, 57 (1960).
4. R. Z. Rowland, D. Z. Voos, D. L. Beals, J. Electrochem. Soc., 111 (2) 242, (1964).
5. С. А. Бруснецова, Д. В. Кокоулина, Л. Н. Долгина, ДАН АН СССР, 147, 649 (1962).
6. А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, Изв. АН СССР, ОТН 1959, 202.
7. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Москва, 1952, Физматгиз, стр. 54 и сл.
8. Э. А. Айказян, ЖФХ, 33, 1016 (1959); Н. А. Балашова, ДАН СССР, 103, 639 (1955).

## ЭФФЕКТ ДВУХ ЩЕЛОЧЕЙ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ. I.

К. А. КОСТАНЯН, Е. А. ЕРЗНКЯН и Э. М. АВЕТИСЯН

Исследован эффект двух щелочей в натрий-калий-кальций-силикатных и натрий-калий-кальций-магний алюмосиликатных стеклах в температурном интервале 1000—1450°C при суммарном содержании щелочных окислов 14,4 и 23 мол. % и 13, 15 и 25 вес. %. Показано, что при молярной замене одного щелочного окисла другим на изотермах  $\lg \rho$  образуется характерный для полищелочного эффекта максимум, который смещен в сторону высоких содержаний окиси калия. При выражении состава стекла в вес. % имеет место почти прямолинейное изменение изотерм  $\lg \rho$ ; введение в состав стекла окислов магния и алюминия не влияет на ход изотерм. Предложено уравнение для расчета удельной электропроводности указанных стекол.

В щелочных стеклах частичная замена одного щелочного окисла другим, при постоянном их суммарном молекулярном содержании, приводит к резкому снижению электропроводности с образованием минимума на изотермах удельной электропроводности.

Это явление, известное под названием нейтрализационного эффекта [1], эффекта двух щелочей, полищелочного эффекта [2], минимум-эффекта [3], хорошо изучено в твердых силикатных, боратных, боросиликатных, германатных и других стеклах, и установлен ряд интересных закономерностей [2, 4]. Исследование этого эффекта в расплавленных боратных стеклах показало, что он зависит от температуры, концентрации щелочных окислов и разности ионных радиусов щелочных ионов [5]. В литературе имеются некоторые данные, относящиеся к исследованию электропроводности расплавленных стекол, содержащих одновременно два щелочных иона [6]. Работами Боричевой было показано, что в натрий-калий-силикатных стеклах этот эффект продолжает оставаться до температуры 1100° (электропроводность при более высоких температурах не измерялась) [7].

Исследование полищелочного эффекта в расплавленных натрий-калий-кальций-силикатных и натрий-калий-кальций-магний-алюмосиликатных стеклах в зависимости от температуры и состава представляет несомненный практический интерес с точки зрения разработки способа расчета электропроводности этих стекол, необходимого для цепей электроварки. Были выбраны две серии стекол: в первой замена окислов производилась в весовых (табл. 1), а во второй — в молярных (табл. 2) процентах. Такой выбор составов может показать зависимость проявления минимум-эффекта от способа выражения состава стекла [3].

В таблицах 3 и 4 приведены значения удельных сопротивлений исследованных стекол при температурах 1100, 1200, 1300, 1400 и 1450°. Варка стекол производилась из промытого кварцевого песка, чистых карбонатов натрия, калия, кальция, магния и технического

глинозема. Методика измерения электропроводности описана в работе [8].

Таблица 1

Составы стекол в вес. % (первая серия)

№№	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	—	25,0	5,0	—	—	70,0
5	7,5	17,5	5,0	—	—	70,0
6	12,5	12,5	5,0	—	—	70,0
7	17,5	7,5	5,0	—	—	70,0
7a	25,0	—	5,0	—	—	70,0
3	—	15,0	10,0	—	—	75,0
8	5,0	10,0	10,0	—	—	75,0
9	7,5	7,5	10,0	—	—	75,0
10	10,0	5,0	10,0	—	—	75,0
10a	15,0	—	10,0	—	—	75,0
13	5,0	10,0	9,0	3,0	3,0	70,0
14	7,5	7,5	9,0	3,0	3,0	70,0
15	10,0	5,0	9,0	3,0	3,0	70,0
4	—	13,0	11,0	—	—	76,0
11	6,5	6,5	11,0	—	—	76,0
11a	13,0	—	11,0	—	—	76,0

Таблица 2

Составы стекол в мол. % (вторая серия)

№№	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>
16	—	14,4	10,8	74,8
17	3,6	10,8	10,8	74,8
18	7,2	7,2	10,8	74,8
19	10,8	3,6	10,8	74,8
19a	14,4	—	10,8	74,8
20	—	23,00	5,5	71,5
21	5,75	17,25	5,5	71,5
22	11,50	11,50	5,5	71,5
23	17,25	5,75	5,5	71,5
24	23,00	—	5,5	71,5

На рисунках 1, 2, 3, приведены изотермы логарифмов удельных сопротивлений стекол первой серии. Из рисунков видно, что при замене одного щелочного окисла другим в весовых процентах на изотермах отсутствует характерный для полищелочного эффекта максимум; по мере замены в расплаве окиси натрия окисью калия имеет

Таблица 3

Значения $\rho$ в ом·см					
№№ / °C	1100	1200	1300	1400	1450
1	13,3	9,1	6,5	4,7	4,2
5	10,3	6,9	4,8	3,6	3,2
6	7,3	5,0	3,6	2,8	2,5
7	4,9	3,5	2,6	2,0	1,9
7a	2,4	2,0	1,7	1,4	1,3
3	130,0	68,0	40,0	24,0	20,0
8	46,5	28,0	18,5	13,5	—
9	41,5	23,0	15,0	10,0	9,5
10	26,5	16,5	10,5	7,0	6,5
10a	7,6	5,5	4,2	3,2	2,9
13	75,0	42,0	16,0	15,5	14,0
14	41,5	23,0	14,5	9,5	8,5
15	26,5	16,5	10,5	7,0	6,5
4	210,0	111,5	63,5	35,5	32,0
11	64,0	36,0	22,5	14,0	—
11a	12,8	8,6	6,1	4,5	—

Таблица 4

Значения $\rho$ в ом·см					
№№ / °C	1100	1200	1300	1400	1450
16	30,0	19,0	12,0	8,5	8,0
17	42,0	24,5	16,3	10,0	9,0
18	31,0	18,0	11,5	8,0	7,0
19	20,0	12,0	8,5	6,0	5,0
19a	7,6	5,5	4,2	3,2	2,8
20	5,6	3,85	3,0	2,4	2,2
21	8,4	5,35	3,7	2,6	2,3
22	7,35	4,65	3,45	2,6	2,35
23	6,4	4,2	3,2	2,45	2,2
24	2,82	2,24	1,82	1,51	1,38

место почти прямолинейное изменение  $\lg \rho$ , который возрастает от „чисто“ натриевого расплава к калиевому. Изменение общего суммарного содержания щелочных окислов, а также введение в состав стекла окислов магния и алюминия, как видно из рисунков 1, 2, 3, не приводит к заметному изменению хода изотерм.

В случае замены щелочных окислов в молярных процентах (рис. 4 и 5) изотермы  $\lg \rho$  образуют характерный для полищелочного эффекта максимум, который смещен в сторону высоких содержаний

оксида калия. С повышением температуры этот эффект значительно уменьшается, но сохраняется при 1400—1450°.

В настоящее время эффект двух щелочей рассматривается как частный случай эффекта подавления, при котором главную роль играет взаимодействие металлических катионов с ионами кислорода [1].

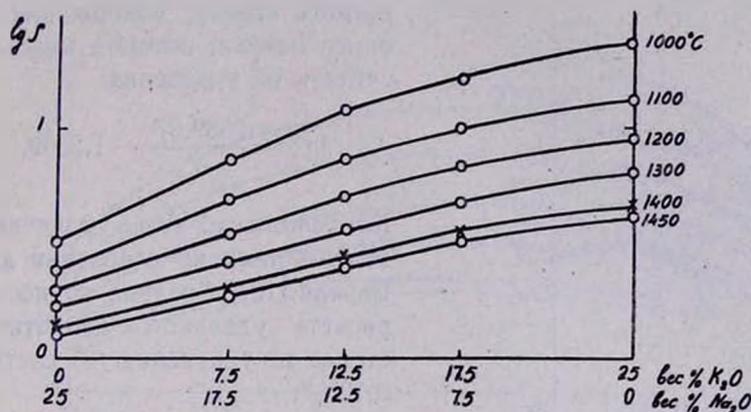


Рис. 1.

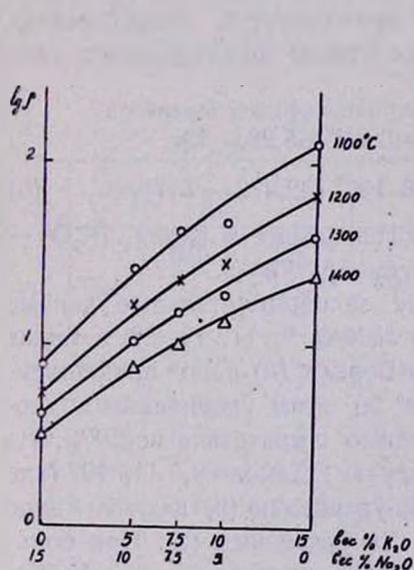


Рис. 2.

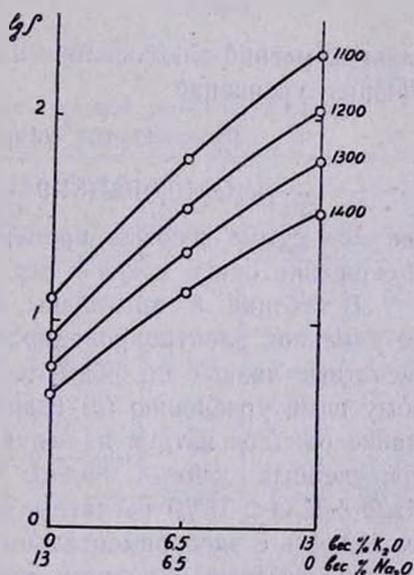


Рис. 3.

Изменение электропроводности при замене одного щелочного оксида другим является важным фактором для расчета удельного сопротивления стекломассы. Пейшез [9] и Борель [10] для расчета удельного сопротивления стекла, содержащего одновременно окиси натрия и калия, предлагают исходить из суммы

$$\Sigma [R_2O] = [Na_2O] + \frac{[K_2O]}{2}, \quad (1)$$

где  $[Na_2O]$  и  $[K_2O]$  — весовые проценты окислов натрия и калия, с применением формулы

$$\rho_x = \rho_{15} \cdot \frac{15}{\Sigma [R_2O]}, \quad (2)$$

где  $\rho_{15}$  — удельное сопротивление стандартного натрий-кальций-силикатного стекла, содержащего 15% окиси натрия, которое можно считать из уравнения

$$\lg \rho = \frac{2889,67}{T} - 1,2069. \quad (3)$$

Коэффициенты этого уравнения выведены нами на основании данных Бореля [10]. Средняя точность при расчете удельного сопротивления стекла по уравнению (3) составляет 0,13%\*.

Исходя из полученных в настоящей работе данных, для расчета проводимости натрий-калий-стекол можно рекомендовать сле-

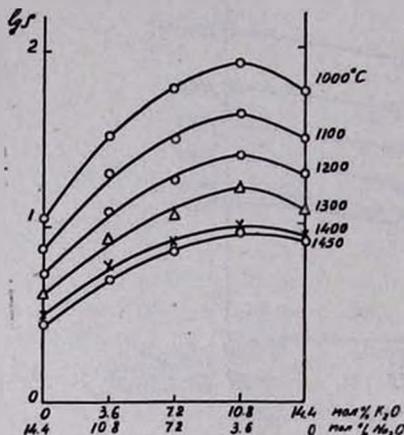


Рис. 4.

кальций-магний-алюмосиликатных следующее уравнение

$$\lg x = 47 \cdot 10^{-6} (42,3 - \Sigma) t - 0,117 (35,28 - \Sigma) - [K_2O] [0,0102 (31,94 - \Sigma) - 4,6 \cdot 10^{-6} (32,478 - \Sigma) t], \quad (6)$$

где  $\Sigma$  — сумма весовых процентов окислов натрия и калия,  $[K_2O]$  — содержание окиси калия в вес. %,  $t$  — температура в °C.

В таблице 5 приведены некоторые экспериментальные данные об удельной электропроводности стекол №№ 6, 9, 11, 19, 22, а также расчетные данные по формуле Пейшеза-Бореля (2) и по предложенному нами уравнению (6) (для расчетов по этим уравнениям содержание окислов натрия и калия необходимо выразить в вес. %). Из приведенных данных видно, что в случае стекол 9, 11, 19 (где  $Na_2O + K_2O < 18\%$ ) расчетные данные по уравнению (6) дают лучшую сходимость с экспериментальными, чем по уравнению (2). При больших же весовых процентах суммы щелочных окислов ( $Na_2O + K_2O > 18\%$ ) лучшую сходимость расчетных и экспериментальных данных дает уравнение (2).

\* Можно пользоваться также уравнениями

$$\lg \rho = 3,082 + 1,9 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,196 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \quad (4)$$

и

$$\lg \rho = \frac{2204705}{T^2} - 0,267, \quad (5)$$

из которых первое имеет более высокую точность (0,04%).

Таким образом, для расчета удельной электропроводности расплавленных стекол при малых значениях суммы щелочных окислов можно рекомендовать уравнение (6), при больших же значениях ее следует пользоваться уравнением (2). Средняя точность уравнения (6) в пределах изменения содержания щелочных окислов (их суммы) от 10 до 18% и в температурном интервале 1200—1450° составляет 15%.

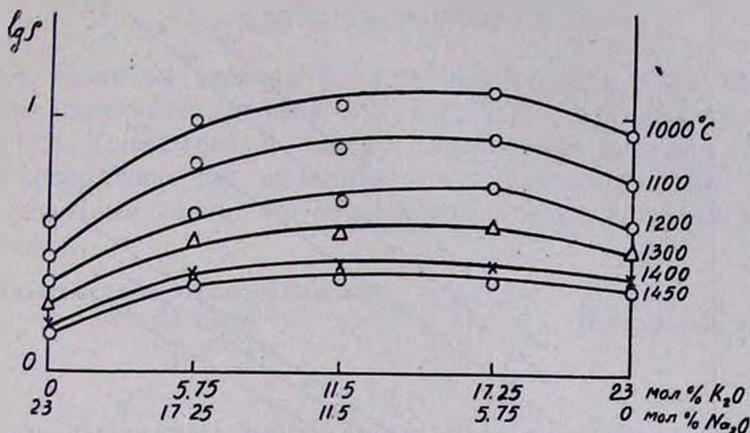


Рис. 5.

Таблица 5

Сравнение экспериментальных значений удельной электропроводности некоторых стекол с рассчитанными по уравнениям (2) и (6)

№№ стекол	Температура в °C								
	1200			1300			1400		
	z <sub>эксп.</sub>	z <sub>расч.</sub> по ур-нию		z <sub>эксп.</sub>	z <sub>расч.</sub> по ур-нию		z <sub>эксп.</sub>	z <sub>расч.</sub> по ур-нию	
(6)		(2)	(6)		(2)	(6)		(2)	
6	0,200	0,250	0,219	0,178	0,332	0,228	0,370	0,442	0,379
9	0,043	0,039	0,131	0,067	0,060	0,172	0,095	0,093	0,227
11	0,028	0,031	0,114	0,044	0,049	0,150	0,067	0,077	0,197
19	0,083	0,074	0,159	0,118	0,108	0,209	0,167	0,157	0,276
22	0,215	0,450	0,225	0,294	0,571	0,296	0,385	0,725	0,390

На рисунке 6 показана температурная зависимость электропроводности стекол, содержащих 14,4 и 23 мол. % (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O). Как видно из рисунка, во всех случаях стекла, содержащие одновременно два щелочных окисла, хорошо подчиняются экспоненциальному уравнению

$$\sigma = \alpha \cdot e^{-\frac{E_x}{RT}} \quad (7)$$

или

$$\lg x = A - \frac{B}{T} \quad (7)$$

В таблице 6 приведены значения постоянных  $A$  и  $B$  уравнения (7) для стекол №№ 16—24. Постоянная  $A$  для расплавов, содержащих

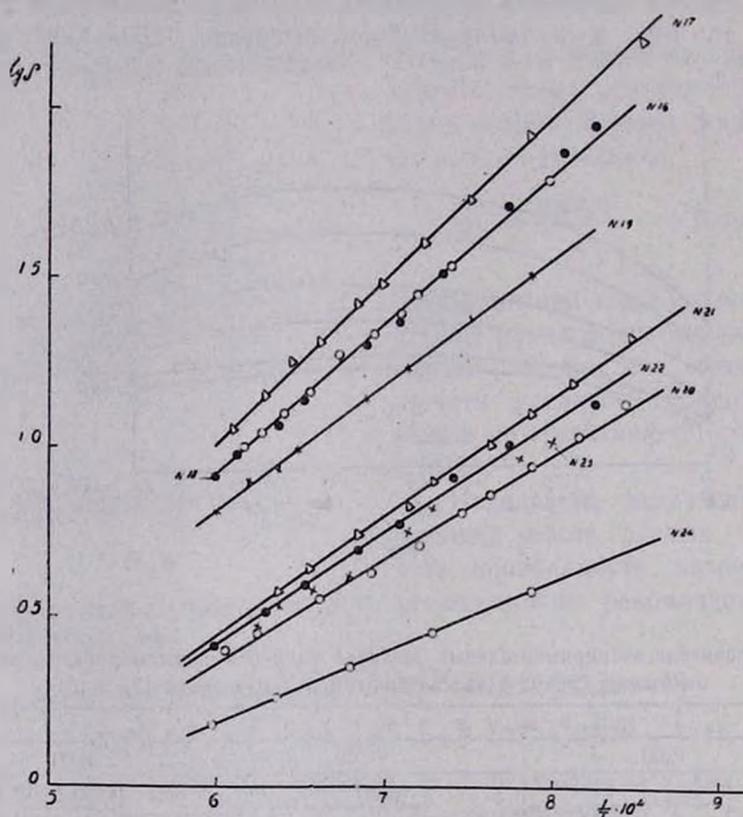


Рис. 6.

Таблица 6

№№ стекло	$A$	$\Delta H^*$ кдж/моль	$\Delta S^*$ дж/моль °С	$\Delta Z^*$ кдж/моль
16	1,736	84,720	-4,395	91,636
17	1,803	90,187	-3,642	95,914
18	1,938	90,187	-0,586	91,108
19	1,467	72,420	-9,795	87,831
19а	1,201	54,657	-15,363	78,822
20	1,466	58,453	-12,684	78,408
21	1,731	69,082	-7,911	81,526
22	1,690	66,955	-8,832	80,848
23	1,507	60,580	-12,474	80,204
24	1,081	40,386	-20,763	73,046

одновременно два щелочных окисла, как видно из этой таблицы, имеет ббльшие значения по сравнению с расплавами с одним щелочным окислом. В таблице 6 приведены также значения теплоты (или энергии) активации электропроводности  $\Delta H^* = E_x$ , энтропии активации  $\Delta S^*$  и свободной энергии активации  $\Delta Z^*$ , рассчитанные по уравнению, выведенному Бокрисом с сотрудниками [11],

$$\lambda = 3,62 \cdot 10^{19} \cdot z \cdot d^2 \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \quad (8)$$

Как видно из таблицы 6,  $\Delta S^*$  для исследованных расплавов имеет отрицательные значения, что характерно для силикатных расплавов [12]. Кроме того, по своему абсолютному значению  $\Delta S^*$  для стекол, содержащих два щелочных иона, меньше, чем для стекол с одним щелочным ионом, что обуславливает большие значения  $A$  для этих стекол.

Ереванский научно-исследовательский  
институт химии

Поступило 28 XII 1966

ՀԱՆՎԱԾ ՄԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿՈՒ ԱԼԿԱԼԻՆԵՐԻ ԷՖԵԿՏԸ I.

Վ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ե. Հ. ԵՐՁՆԿՅԱՆ և Է. Մ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է երկու արկալինների էֆեկտը հալված  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  և  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ապակիներում  $1000-1450^\circ\text{C}$ -ում: Հիմնալին օքսիդների ընդհանուր պարունակությունն է 13,15 ու 25 կշռալին տոկոս և 14,4 ու 23 մոլ. տոկոս:

Ցուլց է տրված, որ հիմնալին մի օքսիդը մյուսով փոխարինելիս ապակու էլեկտրահաղորդականությունը փոխվում է ուղղագծին մոտ երբ բաղադրությունն արտահայտված է կշռալին տոկոսներով (նկ. 1, 2, 3): Երբ բաղադրությունն արտահայտված է մոլ. տոկոսներով, նկատվում է երկու հիմքերին բնորոշ լց թիզոթերմի վրալի մաքսիմումի տեղաշարժ դեպի կալիումի բարձր պարունակությունը: Ջերմաստիճանի բարձրացման հետ էֆեկտը նվազում է, սակայն մինչև  $1450^\circ$  այն դեռ նկատվում է:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  ապակու բաղադրության մեջ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ի ներմուծումը չի ազդում թզոթերմների ընթացքի վրա:

Ուսումնասիրված ապակինների էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախումը արտահայտվում է (7) հավասարմամբ, իսկ տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը հիմնալին օքսիդների ցածր պարունակության դեպքում կարելի է հաշվել (6) բանաձևով:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Г. И. Сканави*, Физика диэлектриков (область слабых полей). Гостехиздат, Москва—Ленинград, 1949.
2. *О. В. Мазурин*, Электрические свойства стекла. Тр. Ленинград. технолог. ин-та им. Ленсовета, вып. 62, Ленинград, 1962.
3. *Р. Л. Мюллер*, ФТТ, 2, 1333, 1339, 1345 (1960).
4. *Б. И. Маркин*, *Р. Л. Мюллер*, ЖФХ, 5, 1962 (1934); *Б. И. Маркин*, ЖТФ, 10, 66 (1940); *А. О. Иванов*, „Стеклообразное состояние“. Тр. IV Всесоюзного совещания, Ленинград, 1965, стр. 283.
5. *К. А. Костянян*, „Стеклообразное состояние“. Тр. III Всесоюзного совещания, Ленинград, 1959, стр. 266. Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 217 (1961).
6. *S. Urnes*, Class. Ind., 40, 237 (1959).
7. *В. Н. Боричева*, Кандидатская диссертация, Ленинград, 1956.
8. *К. А. Костянян*, *Е. А. Ерзникян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 613 (1964).
9. *J. Peushes*, J. Soc. Class. Techn., 32, 399 (1948).
10. *E. Borel*, J. Soc. Class. Techn., 34, 238 (1950).
11. *J. O'M. Bockris*, *J. A. Kitchener*, *S. Ignatowicz*, *J. M. Tomlinson*, Trans. Faraday Soc., 48, 75 (1952).
12. *К. А. Костянян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 3 (1963).

## ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА ОТ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Ю. К. КАБАЛЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Приводятся результаты исследования зависимости диэлектрических свойств хлоропренового каучука от молекулярно-весового распределения при среднем  $\bar{M}_v = (250 \div 270) \cdot 10^3$ .

Диэлектрическая проницаемость и коэффициент потерь хлоропренового каучука увеличиваются с расширением молекулярно-весового распределения. При этом увеличиваются также эффективный дипольный момент и коэффициент корреляции.

Известно [1, 2], что средний молекулярный вес и молекулярно-весовое распределение (МВР) сильно влияют на свойства эластомеров.

Хорошие технологические свойства натрий-бутадиенового каучука обусловлены высоким средним молекулярным весом и относительно узким МВР [3]. Было показано [4], что молекулярный вес и МВР являются доминирующими факторами в определении технологических параметров натурального каучука и GR—S. Так, например предел прочности на разрыв в вулканизатах GR—S возрастает при увеличении молекулярного веса до предельного значения при среднем молекулярном весе около 400000. Более однородная структура и узкое МВР неопрена W по сравнению с другими типами неопренов и GR—S приводит к некоторому улучшению технологических параметров и к увеличению скорости кристаллизации [2].

Относительно зависимости диэлектрических свойств каучуков от молекулярного веса и его распределения в литературе нет данных. В связи с этим нами исследована зависимость диэлектрических свойств хлоропренового каучука от молекулярно-весового распределения.

### Экспериментальная часть

В работе использовались образцы хлоропренового каучука — наирит-П. Эмульсионная полимеризация проводилась таким образом, чтобы получаемый полихлоропрен, при среднем молекулярном весе 260000, имел различное молекулярно-весовое распределение. На рисунке 1 приведено молекулярно-весовое распределение хлоропреновых каучуков, полученных при различных глубинах конверсии (20, 40, 75 и 95%).

Технология приготовления пленок из бензольных растворов каучука и методика измерения диэлектрических характеристик описаны в работе [5].

### Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 приведены зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  хлоропrenoвых каучуков, с различным молекулярно-весовым распределением, от

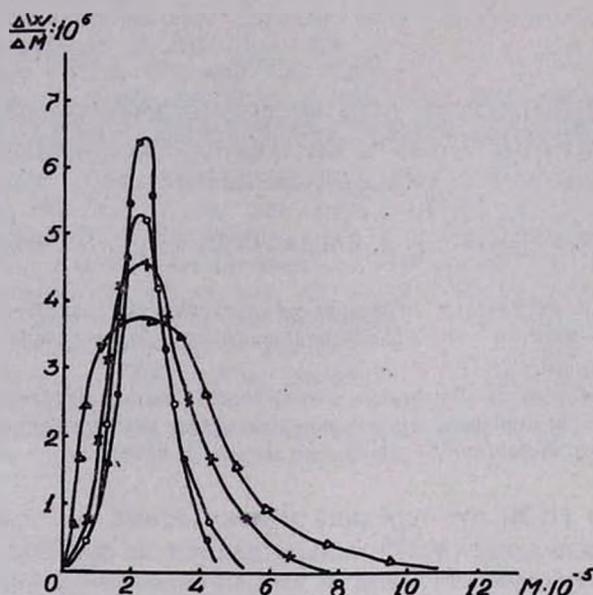


Рис. 1. Молекулярно-весовое распределение хлоропrenoвого каучука, полученного при различных глубинах конверсии ● — 20%; ○ — 40%; X — 75%; △ — 95%.

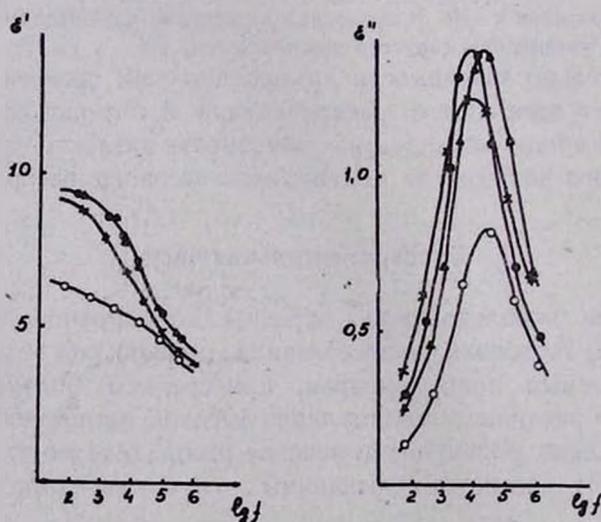


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и коэффициента потерь  $\epsilon''$  хлоропrenoвого каучука от частоты при температуре  $-15^\circ$ . ○ — 20%; X — 40%; △ — 75%; ● — 95% конверсии.

частоты при температуре  $-15^{\circ}$ . Как видно из рисунка, расширение МВР хлоропреновых каучуков приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и коэффициента потерь.

Одновременно повышение температуры приводит к смещению максимума дипольно-сегментальных потерь в сторону высоких частот. После 75% конверсии коэффициент диэлектрических потерь  $\epsilon''$  хлоропреновых каучуков становится постоянной величиной, равной 1,4 (рис. 3).

Для рассмотренных каучуков „кажущаяся“ величина энергии активации ( $\Delta H_{дсп.}$ ) [6], являющаяся температурным коэффициентом времен релаксации дипольно-сегментальных процессов, вычислена по наклону прямых  $\lg f_m - \frac{1}{T}$  (рис. 4 и таблица 1).

Исследование эффективных дипольных моментов полимеров дает возможность судить о молекулярном взаимодействии в полимере.

Для рассмотренных хлоропреновых каучуков в высокоэластическом состоянии рассчитаны эффективные дипольные моменты и параметры корреляции ( $g$ ) по формуле:

$$\frac{3KT}{4\pi N_A} \frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + 1)}{\epsilon(n^2 + 2)} V_M = \mu^2 g = \mu_{эф.}^2$$

Выбор этой формулы обусловлен тем, что в данном случае для рассматриваемых хлоропреновых каучуков важно лишь установить относительное изменение эффективного дипольного момента в зависимости от МВР. Равновесные значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) определены из температурной зависимости  $\epsilon'$  [7]. Дипольный момент в конденсированной фазе рассчитывался по формуле Онзагера [8]; значение  $\mu_0$  взято из нашей работы [9].

В таблице 2 приведены рассчитанные значения  $\mu_{эф.}$  и  $g$  для хлоропреновых каучуков с различным молекулярно-весовым распределением.

Сопоставление эффективных дипольных моментов хлоропреновых каучуков (табл. 2) показывает, что увеличение полидисперсности по молекулярному весу приводит к уменьшению как внутримолекулярных взаимодействий, так и заторможенности вращения звеньев.

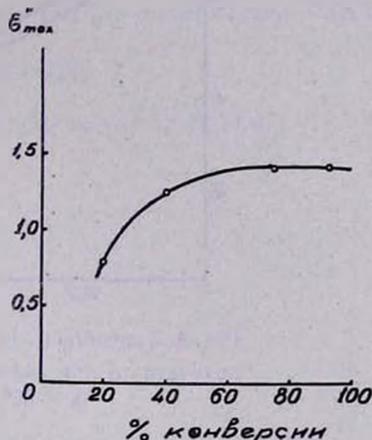


Рис. 3. Зависимость максимума коэффициента потерь хлоропренового каучука от глубины превращения.

Таблица 1

Полимер	$\Delta H_{дсп.}$ ккал/моль
Поллхлоропрен — 20%	35
40%	40
75%	42
95%	36

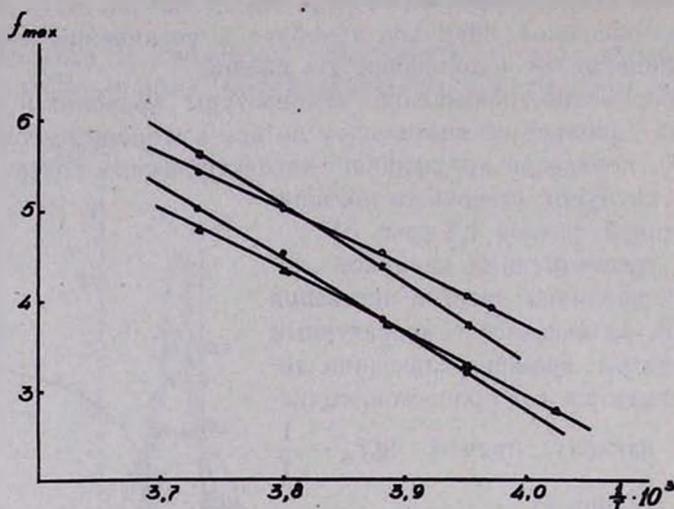


Рис. 4. Зависимость  $\lg f_m$  от  $1/T$  для хлоропренового каучука, полученного при различных глубинах превращения.  $\circ$ —20%;  $\times$ —40%;  $\bullet$ —75%;  $\triangle$ —95%.

Таблица 2

Полимер	$t$ °C	$\epsilon$	$\mu_{\text{эф}}$	$g$	
Полихлоропрен	— 20%	+30	5,7	1,40	0,44
	40%	+35	6,3	1,46	0,48
	75%	+40	7,0	1,63	0,56
	95%	+40	7,9	1,73	0,62

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 27 VII 1966

### ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿԻ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱԽՈՒՄԸ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱ-ԿՇՌԱՅԻՆ ԲԱՇԽՈՒՄԻՑ

ՅՈՒ. Կ. ԿԱԲԱԼՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են չորս տարբեր մոլեկուլա-կշռային բաշխումով քլորապրենային կաուչուկի նմուշների դիելեկտրիկական հատկությունները: Նմուշների միջին  $\bar{M}_v = 260000$ : Քլորապրենային կաուչուկի մոլեկուլա-կշռային բաշխման կորի լաինացումը հանգեցնում է դիելեկտրիկական թափանցելիության և կորուստների գործակցի մեծացման: Այս դեպքում մեծանում են նաև էֆեկտիվ դիպոլային մոմենտը և կորելյացիայի գործակիցը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *B. L. Jonson*, Ind. Eng. Chem., 40, 351 (1948).
2. *W. E. Mochel, J. B. Nickols*, Ind. Eng. Chem., 43, 154 (1951).
3. *K. C. Eberly, B. L. Jonson*, J. Pol. Sci., 3, 390 (1948).
4. *P. H. Hermans*, J. Pol. Sci., 4, 135 (1948).
5. *Ю. К. Кабалян, Л. Г. Мелконян*, Арм. хим. ж., 19, 571 (1966).
6. *С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг*, Теория абсолютных скоростей реакции. ГИИЛ. Москва, 1948 г.
7. *Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн*, ЖТФ, 29, 192 (1959).
8. *L. Onsager*, J. Amer. Chem. Soc., 58, 486 (1936).
9. *Ю. К. Кабалян, Л. Г. Мелконян*, Изв. АН АрмССР, Физика, 2, 75 (1967).

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ  
ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТРИВИНИЛБЕНЗОЛА

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Ю. К. КАБАЛЯН, Т. Ш. МИГРАНЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Описывается получение полупроводниковых полимерных материалов на основе политривинилбензола. Окисленный, а затем пиролизированный политривинилбензол приобретает свойства, типичные для органических полупроводников. Найдена зависимость между условиями обработки (окисление, пиролиз) политривинилбензола, проводимостью и количеством неспаренных электронов.

Известно много классов органических полимерных материалов, обладающих полупроводниковыми свойствами.

К ним относятся соединения с сопряженными кратными связями, в частности линейные поливинилены [1, 2] и полиацетилены [3], поли-*п*-фенилены [2, 4], продукты поликонденсации ароматических соединений с ангидридами кислот [5], полиазины [6], фталоцианины [7] и др. [8].

Интересны полупроводниковые материалы, полученные на основе пиролизованного полиакрилонитрила [9], термообработанного поли-*а*-хлоракрилонитрила [10], пиролизованного поли-*п*-дивинилбензола [11]. Жесткое закрепление циклов в структуре этих полимеров обуславливает их высокую стойкость по отношению к кислороду и другим химическим реагентам и, следовательно, максимальную стабильность носителей тока.

При подборе структур, могущих дать полупроводниковые полимеры с дальнейшим их переводом в графитоподобное состояние, наше внимание привлек тривинилбензол. Полимер полученный на его основе—политривинилбензол (поли-ТВБ) после пиролиза должен обладать полупроводниковыми свойствами. Сшивание бензольных колец углеродными мостиками, не прерывающими цепь сопряжения, и создание таким образом довольно плотной пространственной сетки углеродных связей обусловило бы максимальную стабильность носителей тока и дало бы возможность создать большую концентрацию легко возбуждаемых  $\pi$ -электронов в полимере. В настоящем сообщении приводятся результаты работ по получению и исследованию полупроводниковых материалов на основе поли-ТВБ.

## Экспериментальная часть

*Мономер* — тривинилбензол (ТВБ) синтезировался тримеризацией винилацетилена на катализаторе  $Al(изо-C_4H_9)_3 - TiCl_4$  и получался в виде смеси двух изомеров 1,2,4- и 1,3,5-тривинилбензолов, соотношение которых, согласно литературным данным, составляет примерно 9 : 1,

соответственно [12]. Точка кипения смеси колеблется в пределах 82—84°C при 2 мм,  $n_D^{20}$  1,6054,  $d_4^{20}$  0,9361—0,9364.

*Полимеризацию* смеси мономеров производили термическим путем в массе, не прибегая к другим способам инициирования во избежание введения в полимер посторонних примесей (остатки катализатора, эмульгатора, различные соли и др.) Свежеотогнанная чистая смесь мономеров заливалась в ампулы, тщательно продувалась гелием и полимеризовалась при температуре 80° в течение 40—50 минут. Содержимое ампулы полностью затвердевало. Образовывался сшитый, от белого до светложелтого цвета хрупкий полимер, не растворимый ни в одном из органических растворителей.

*Окисление* поли-ТВБ производилось на воздухе при температуре 250°. По мере окисления цвет полимера переходил от желтого в темнобурый.

*Пиролиз* окисленных образцов проводили в кварцевой пробирке на воздухе в интервале температур 350—800°. Пиролизированный поли-ТВБ представляет из себя черный, нерастворимый в органических растворителях порошок.

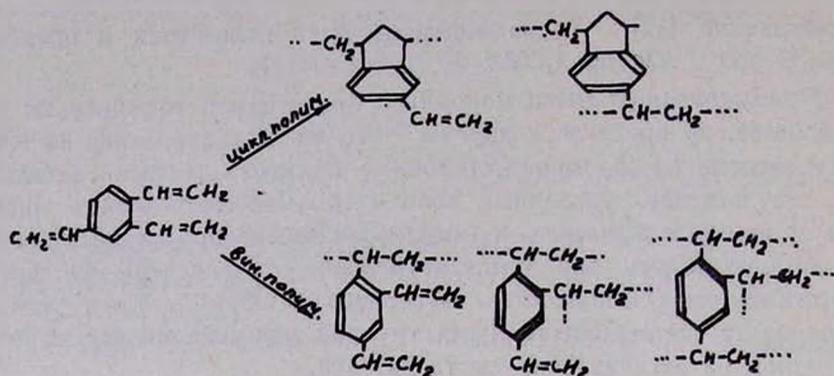
Окисление и пиролиз образцов поли-ТВБ производились в специально приспособленной для этой цели электрической печи, температура которой регулировалась потенциометром ПСР 1—09.

*Измерение электрических свойств* пиролизованного поли-ТВБ производилось на спрессованных при давлении 150 кг/см<sup>2</sup> таблетках диаметром 13 мм. Таблетки закладывались в специальную фторопластовую ячейку, помещаемую в вакуумную систему. Измерение производилось при вакууме 0,005 мм. Электрическое сопротивление образцов измерялось приборами Е6-3 и МОМ-3. Концентрацию неспаренных электронов определяли на радиоспектрометре РС-1301. ИК-спектры образцов снимались из спрессованных с КВг таблеток (1—2% полимера) и в вазелиновом масле.

### Результаты и обсуждение

В отличие от 1,3,5-ТВБ, который при полимеризации должен образовывать пространственную сетку за счет трех винильных групп, расположенных в мета-положении по отношению друг к другу, 1,2,4-ТВБ, по всей вероятности, должен полимеризоваться несколько иначе.

Как известно, 1,2-дивинилбензол, кроме линейной, подвергается и циклической полимеризации. Полимеры, полученные на его основе, наряду с *о*-замещенной бензольной, содержат и гидринденовые группировки [13]. 1,2,4-Тривинилбензол, две винильные группы которого расположены в *орто*-положении одна к другой, вероятно также должен подвергаться циклической полимеризации, наряду с винильной.

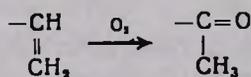


Как видно из приведенной схемы, во всех случаях, независимо от направления полимеризации, имеются всевозможные варианты сшивания за счет оставшихся свободными винильных групп. В ИК-спектре полимера имелись полосы поглощения, характерные для плоскостного колебания бензольного скелета ( $1617\text{ см}^{-1}$ ), 1,2,4-трехзамещенного бензола ( $831, 1035, 1127$  и  $1252\text{ см}^{-1}$ ) и оставшейся свободной винильной группы ( $910, 994\text{ см}^{-1}$ ),

Поли-ТВБ переводился в полупроводниковый полимер аналогично [11]. Полимер сначала окислялся, а затем путем пиролиза переводился в конденсированную, высоконасыщенную структуру с выделением воды,  $\text{CO}_2$  и др. осколков. Окисление производилось при температуре  $250^\circ$  (ниже этой температуры процесс идет медленно). Содержание химически связанного кислорода увеличивается с увеличением продолжительности окисления. Так, поли-ТВБ, окисленный в течение одного и 10 часов, имеет следующий элементарный состав, соответственно.

С %	Н %	О %
90,3	7,75	1,95
82,0	7,4	10,0

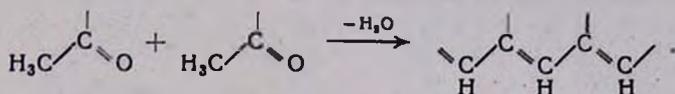
В ИК-спектре окисленного поли-ТВБ по мере увеличения продолжительности окисления наблюдается повышение интенсивности полосы поглощения в области  $1700\text{ см}^{-1}$ , соответствующей карбонильной группе. Количество свободных винильных групп, имеющих в исходном полимере заметно уменьшается. Окисление полимера по всей вероятности протекает преимущественно за счет свободных винильных групп,



наряду с метиленовыми группами, образованием гидроперекисей у третичных углеродных атомов и др. В результате, винильные группы переходят в ацетильные. Поэтому, в отличие от ИК-спектра исходного полимера, в окисленном, по мере исчезновения винильных групп, наряду с карбонильной появляется и интенсивное поглощение, харак-

терное для метильных групп ( $1380$  и  $1450 \text{ см}^{-1}$ ). Пиролиз окисленных образцов поли-ТВБ производился при температурах  $350$ ,  $450$ ,  $550$ ,  $700$ , и  $800^\circ$ . В ИК-спектре полимера, подвергнутого пиролитической обработке, наблюдается дальнейшее исчезновение винильных групп.

По мере повышения температуры пиролиза постепенно снижается содержание и карбонильных групп, образовавшихся при окислении. Полимер, подвергнутый пиролизу при  $700^\circ$ , уже не содержит упомянутых групп: взамен последних появляются в значительных количествах винилиденные группировки ( $838 \text{ см}^{-1}$ ). Сшивание полимера по течению процесса пиролиза происходит, вероятно, следующими актами:



Разумеется рассуждения о структуре образующейся пространственной полимерной сетки будут весьма приближенными тем более, что нерастворимость во всех органических растворителях и высокая химическая стойкость по отношению к различным реагентам не дают возможности подойти к решению этого вопроса помимо спектрального и химическим путем.

Изучение термостабильности окисленного поли-ТВБ показало, что он довольно стоек к температурным воздействиям. Как видно из рисунка 1, начиная с  $400^\circ$  он начинает постепенно терять в весе, а выше  $700^\circ$  вес остатка остается постоянным.

Известно [14], что для увеличения электропроводности полимера, кроме делокализации электронов, необходимо, чтобы они обладали достаточной энергией для туннельного перехода через межмолекулярные барьеры. Пиролиз поли-ТВБ до температуры  $500^\circ$  приводит к образованию сопряженных циклических участков в полимере, что доказывается как ИК-спектром, так и увеличением количества неспаренных электронов (рис. 4). Однако, температура пиролиза при  $500^\circ$  не достаточна для создания единой конденсированной системы с развитой сетью сопряжения. Между отдельными участками сопряжения остаются углеродные мостики, прерывающие цепь сопряжения и создающие молекулярные барьеры, которые не дают возможности делокализованным  $\pi$ -электронам участвовать в электропроводности. Это наглядно видно из данных рисунка 2; при температуре до  $500^\circ$  электрическое сопротивление еще сравнительно большое ( $\rho_v = 10^{12} \text{ ом}\cdot\text{см}$ ). Повышение температуры пиролиза поли-ТВБ от  $500$  до  $700^\circ$  приводит к дальнейшему увеличению проводимости, вследствие постепенного уменьшения участков, прерывающих цепь сопряжения. Удельное электрическое сопротивление при этом уменьшается от  $10^{12}$  до  $10^6 \text{ ом}\cdot\text{см}$  (рис. 2).

При температуре  $775^{\circ}$  получается полимер, удельное сопротивление которого равно  $2 \cdot 10^9$  ом·см. Здесь уже происходит образование единой конденсированной графитоподобной структуры со сплошным сопряжением, что приводит к резкому возрастанию электропроводности. Аналогичные данные получены также для пиролизованного полидивинилбензола [11].

Изучалась зависимость электрического сопротивления пиролизованного поли-ТВБ от степени его предварительного окисления. Из рисунка 2 видно, что время предварительного окисления оказывает

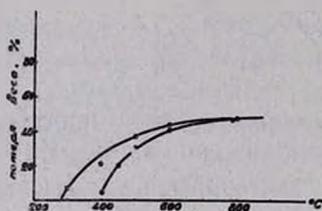


Рис. 1. Потеря веса предварительно окисленного поли-ТВБ (O) и полидивинилбензола (●) [11]. Скорость нагрева  $100^{\circ}$  в час.

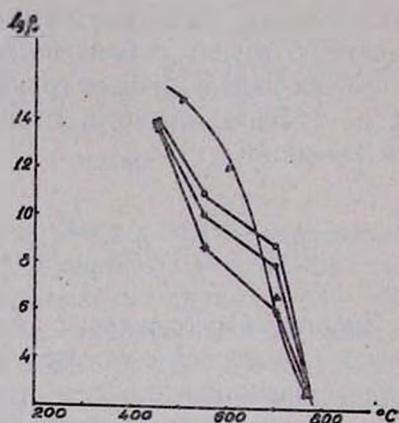


Рис. 2. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления предварительно окисленных и пиролизованных поли-ТВБ и полидивинилбензола (Δ) [11] от температуры пиролиза; (O) — окисление в течение 1 часа; (●) — окисление в течение 4 часов; (X) — окисление в течение 10 часов.

определенное влияние на электропроводность пиролизованных образцов полимера. Так, полимер, окисленный при  $250^{\circ}$  в течение 1, 4 и 10 часов, после пиролиза при  $700^{\circ}$  за 1 час имеет удельное электрическое сопротивление  $10^9$ ,  $10^8$  и  $3 \cdot 10^9$  ом·см, соответственно. При пиролизе выше  $750^{\circ}$  время предварительного окисления не играет существенной роли: удельное электрическое сопротивление образцов, окисленных за 1, 4 и 10 часов одинаковое и составляет  $2 \cdot 10^2$  ом·см. На рисунке 2 для сравнения одновременно приведена зависимость удельного электрического сопротивления от температуры пиролиза поли-*п*-дивинилбензола [11]. Было найдено, что оптимальной продолжительностью пиролиза является 1 час.

Из рисунка 3 видно, что для поли-ТВБ при  $700^{\circ}$  пиролизе, зависимость  $\lg \rho_v - \frac{1}{T}$  прямолинейна и увеличение времени пиролиза (1, 2 и 3 часа) почти не сказывается на этой зависимости. Отсюда следует, что структурные изменения в поли-ТВБ при пиролизе ( $t = 700^{\circ}$ ) происходят в течение первого часа; дальнейшая выдержка не сказывается на структуре.

Электропроводность продуктов пиролиза в зависимости от температуры изменяется по экспоненциальному закону, характерному для большинства органических полупроводников.

Прямолинейная зависимость  $\lg \rho_{\text{уд}} - \frac{1}{T}$  дает возможность считать энергию активации проводимости, которая для пиролизованного при  $700^\circ$  поли-ТВБ оказалась равной  $0,08$  эв. (рис. 3).

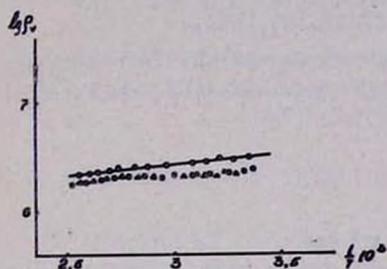


Рис. 3. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления окисленного (10 часов) и пиролизованного поли-ТВБ от  $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ ; (O) — пиролиз при  $700^\circ$  в течение 1 часа, (⊙) — пиролиз при  $700^\circ$  в течение 2 часов. (Δ) — пиролиз при  $700^\circ$  в течение 3 часов.

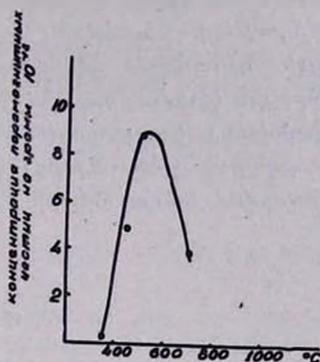


Рис. 4. Зависимость парамагнитного поглощения от температуры пиролиза предварительно окисленного в течение 10 часов поли-ТВБ.

Исследование резонансного поглощения пиролизованных образцов окисленного поли-ТВБ показало, что количество неспаренных электронов, начиная от температуры  $350^\circ$  до  $550^\circ$ , увеличивается от  $1,8 \cdot 10^{17}$  до  $9,0 \cdot 10^{18}$  спин/г. При дальнейшем увеличении температуры пиролиза наблюдается уменьшение резонансного поглощения (рисунк 4), что является результатом перехода парамагнитной структуры полимера к диамагнитным, графитоподобным конденсированным циклам [11, 14]. Об этом свидетельствует также уменьшение количества водорода (до  $3\%$ ) в поли-ТВБ.

Необходимо отметить, что между электропроводностью и количеством неспаренных электронов в пиролизованных образцах поли-ТВБ не наблюдается корреляции. Как видно из рисунка 4, количество неспаренных электронов проходит через максимум при  $550^\circ$ , в то время как при этой температуре удельное электрическое сопротивление еще достаточно большое.

ՊՈԼԻՏՐԻՎԻՆԻԼՐԵՆՉՈՒԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴՉԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ  
ՍՏԱՑՈՒՄ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Ա. ԿՈՒՍԱԴՅԱՆ, ՅՈՒ. Կ. ԿԱԲԱԼՅԱՆ, Կ. Մ. ՄԻԳՐԱՆՅԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրվել է պոլիտրիվինիլբենզոլի հիման վրա կիսահաղորդչալին նյութերի ստացման հնարավորությունը: Օքսիդացված և ալնուհետև պիրոլիզի ենթարկված պոլիտրիվինիլբենզոլն ի հալտ է բերում օրգանական պոլիմերալին կիսահաղորդչներին հատուկ հատկություններ:

Գտնված է կապը պոլիտրիվինիլբենզոլի օքսիդացման, հետագա պիրոլիզի և զոլացող կիսահաղորդչալին պոլիմերի էլեկտրահաղորդականության և չզուլացվորված էլեկտրոնների միջև:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Hataho, Shu Kambara, J. Pol. Sci., 51, 26 (1961); Գ. Ա. Կուսադճյան, Յ. Կ. Կաբալյան, Ն. Փ. Ոսկոյան, Լ. Գ. Մելկոնյան, Արմ. քիմ. շ., 19, 656 (1966). Լ. Գ. Մելկոնյան, Գ. Ա. Կուսադճյան, Ա. Ա. Խաչիյան, Յ. Կ. Կաբալյան, Изв. АН АрмССР, Физика 1, 182 (1966).
2. F. Vesck, Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem., 68, 558 (1964).
3. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудряцев, К. Усенбаев, ДАН СССР, 136, 1342 (1961).
4. P. Kovacic, A. Kyriakis, Tetrahed. Let., 1962, 467.
5. Н. А. Pohl, E. H. Engelhardt, J. Phys. Chem., 66, 2085 (1962); Н. А. Pohl, D. A. Orr, J. Phys. Chem. 66, 2121 (1962).
6. Б. Э. Давыдов, И. А. Дробкин, Ю. В. Коршак, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1664.
7. P. E. Fielding, F. Gutmann, J. Chem. Phys., 26, 411 (1957); А. Т. Вартамян, И. А. Карпович, ЖПХ, 32, 178 (1958).
8. В. В. Пеньковский, Усп. хим. 33, 1232 (1964).
9. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Куснатович, Л. С. Полак, ДАН СССР, 128, 312 (1959); А. В. Айрапетян, Р. Л. Власова, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 1328.
10. Գ. Ա. Կուսադճյան, Յ. Կ. Կաբալյան, В. А. Петросян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 429 (1965).
11. F. H. Winslow, W. O. Baker, J. Am. Chem. Soc., 77, 7751 (1955).
12. F. W. Hoover, O. W. Webster, C. T. Handy, J. Org. Chem., 26, 2234 (1961).
13. Ch. Aso, T. Nawata, H. Katao, Makromol. Chem., 68, 1 (1963).
14. Органические полупроводники (под ред. А. В. Топчиева), АН СССР, Москва, 1963 г.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941/942+537.361+547.362

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ  
АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА  
В ДИМЕТИЛВИНИЛКАРБИНОЛ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ  
ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Г. В. МОВСИСЯН, Н. Ф. НОСКОВА, Г. А. ЧУХАДЖЯН и Н. Г. КАРАПЕТЯН

На лабораторной стендовой установке, проточной по водороду, при температуре 40°C изучено гидрирование водного азеотропа диметилэтинилкарбинола (ДЭК). В качестве катализатора использован палладий, нанесенный на карбонат кальция (5% Pd), с добавкой и без добавки ацетата цинка. Показано, что добавка ацетата цинка к катализатору (атомное соотношение  $Zn/Pd$  от 0,73 до 5,84) значительно увеличивает селективность полугидрирования ДЭК; гидрирование полученного диметилвинилкарбинола при этом резко подавляется. Контроль за ходом гидрирования осуществлялся путем замера потенциала катализатора и хроматографическим анализом проб катализата.

Одной из стадий получения изопрена по методу Фаворского является избирательное гидрирование диметилэтинилкарбинола (ДЭК) в диметилвинилкарбинол (ДВК). Однако этот весьма перспективный метод получения изопрена до сих пор не внедрен в производство, в частности, из-за отсутствия катализатора селективного гидрирования ДЭК в ДВК, т. к. чистота изопрена в основном обусловлена этой стадией процесса.

Мерлинг [1] первый предпринял попытку подвергнуть селективному гидрированию диметилэтинилкарбинол, с целью дальнейшего перехода через метилбутенол к изопрену. Вуазен [2], после неудачной попытки произвести частичное гидрирование тройной связи диметилэтинилкарбинола Pt-чернью, применял восстановленный Ni-катализатор; выход винилкарбинола не превышал 70—75%. Фаворский и сотрудники [3] гидрирование ДЭК производили электрохимическим методом. Избирательность гидрирования в указанных работах была низкой.

Большинство последующих работ по селективному полугидрированию ДЭК были связаны с использованием палладиевого катализатора, как наиболее селективного среди известных. Назаров с сотрудниками [4], показал, что применение  $Pd/CaCO_3$  при гидрировании ДЭК дает возможность достичь приемлемой избирательности гидрирования тройной связи до двойной, если процесс приостановить после поглощения одного моля водорода. Указание на гидрирование ДЭК на палладиевых катализаторах встречается и в ряде других работ [5]. Для повышения селективности гидрирования ДЭК был предложен метод частичного отравления этого катализатора различными добавками [6].

Процесс гидрирования ДЭК детально исследован в работах Сокольского и сотр. [7]. В частности, статическим методом (в „утке“) изучено гидрирование ДЭК в ДВК на Pt-, Ni- и Pd-катализаторах в водных, спиртовых, щелочных средах и в растворах солей цинка ( $ZnSO_4$ ,  $ZnCl_2$ ), кадмия, никеля и др. Опыты проводились с небольшими навесками ДЭК (0,5—1 г) в 50—100 мл раствора. На основании проведенных исследований авторы показали, что многие ионы обладают способностью специфически адсорбироваться на поверхности катализаторов, существенно изменяя их адсорбционные и каталитические свойства.

Во всех упомянутых работах процесс ведется периодически (в „утке“) и прерывается после поглощения одного моля водорода. Разумеется данный метод не мог служить основой для разработки непрерывного способа селективного гидрирования ДЭК в ДВК, приемлемого для промышленного внедрения.

По данным фирмы SNAM в Италии разработан непрерывный способ гидрирования ДЭК и ДВК на палладиевом катализаторе. Процесс проводится при температуре 50—60° и давлении порядка 5—10 атм [8]. Более подробные данные об условиях гидрирования и составе катализатора отсутствуют.

С целью разработки промышленного метода получения изопрена по методу Фаворского, нами исследовано гидрирование водного азеотропа ДЭК, образующегося из ацетона и ацетилену, на катализаторе Pd/CaCO<sub>3</sub> (5% Pd) при атмосферном давлении с добавкой и без добавки ацетата цинка.

### Экспериментальная часть

Исследование проводилось на лабораторной стендовой установке, схема которой изображена на рисунке 1. Основной частью установки является реактор — стеклянная трубка диаметром 30 мм, высотой 1500 мм, с фильтром Шотта (№ 1 или 2) снизу и с кожухом, через который циркулировала вода заданной температуры. Снизу реактор имеет 2 тубуса для отбора пробы и электродов для замера потенциала катализатора. Катализатор — 5% Pd/CaCO<sub>3</sub> был получен по методу [9].

Опыты проводились в следующей последовательности: навеску катализатора вносили в реактор, вливали 10 мл дистиллированной воды и катализатор восстанавливали в токе водорода в течение одного часа (до постоянного потенциала). Затем в реактор вводили добавку  $Zn(CH_3COO)_2$  и продолжали восстановление 30 минут (до нового постоянного потенциала), после чего добавляли 200—300 мл азеотропа ДЭК. Количество поступающего в реактор водорода измеряли ротаметром типа РС-ЗА. В ходе процесса гидрирования измеряли потенциал катализатора и отбирали пробы продуктов реакции для хроматографического и химического анализов.

*Потенциометрический контроль процесса гидрирования ДЭК.* Большие возможности для выяснения механизма реакции гидрирования ацетиленовых соединений дает метод потенциометрического изучения порошкообразных катализаторов, предложенный Сокольским и Друзь [10]. При интенсивном перемешивании частицы катализатора (Pd, Pt и др.) сообщают свой заряд контактной платиновой проволочке. Потенциал может быть замерен компенсационным методом с

электродом сравнения, помещенным в тот же раствор, что и Pt-проволочка. Измерение потенциала катализатора можно использовать для определения последовательности гидрирования различных видов связи и для оценки селективности гидрирования.

Все исследования реакции гидрирования потенциометрическим методом проводились в „утке“ со сравнительно большими навесками катализатора и незначительными количествами непредельных соединений (до 0,5—1 г) в 50—100 мл растворителя. Этот метод был применен нами для контроля процесса гидрирования азеотропа ДЭК в условиях проточного режима и, как будет показано ниже, благодаря замеру потенциала катализатора в ходе процесса, мы смогли четко уловить момент исчезновения тройной связи карбинола.

ЭДС системы замерялась с помощью потенциометра УПЛ-60-2, нуль-инструментом служил гальванометр М-122. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод с ключом, заполненным раствором хлористого калия в агар-агаре.

Гидрировали ректифицированный водный азеотроп ДЭК (т. кип. азеотропа 88—89°, при 680 мм, содержание ДЭК—75 вес. %). Азеотроп, как показал хроматографический анализ, не содержал органических примесей.

### Результаты и обсуждение

Первую серию опытов проводили с целью выяснения возможности селективного гидрирования азеотропа ДЭК на катализаторе  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$  без добавки  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . При этом количество катализатора варьировали в интервале от 1,1 до 2,7% от веса азеотропа. Результат одного из опытов представлен на рисунке 2, где на оси ординат вверх отложены количества ДЭК, ДВК и диметилэтилкарбинола в вес. %, вниз — изменение потенциала катализатора в ходе процесса гидрирования (мв), а по оси абсцисс — время гидрирования (мин.).

Как видно из рисунка 2, в течение 230 минут 200 мл азеотропа полностью превращаются в ДВК, после чего с большой скоростью начинается гидрирование полученного ДВК до полного насыщения непредельной связи. Необходимо отметить, что начиная со 120 минуты опыта (50% прореагировавшего ДЭК), наряду с гидрированием

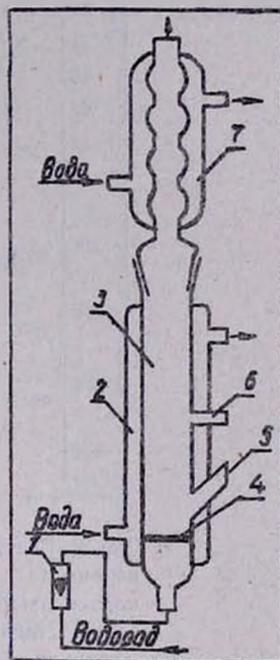


Рис. 1. Схема лабораторной стеновой установки. 1 — ротаметр, 2 — кожух реактора, 3 — реактор, 4 — фильтр Шотта, 5 — штуцер для замера потенциала, 6 — штуцер для отбора пробы, 7 — холодильник.

ДЭК, параллельно, с небольшой скоростью, гидрируется образовавшийся ДВК. В момент полного исчезновения тройной связи в смеси имеется 7% диметилэтилкарбинола и 93% ДВК, т. е. селективность составляет всего лишь 93%.

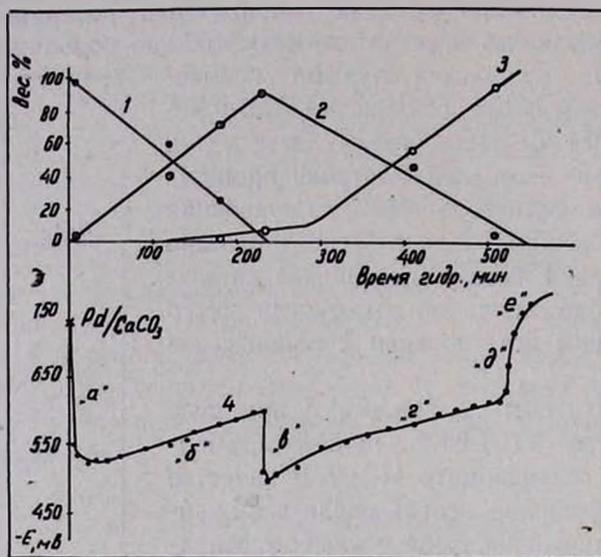


Рис. 2

Рис. 2. Гидрирование водного азеотропа диметилэтилкарбинола на  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ . Кривые 1; 2; 3 — изменения концентраций ДЭК, ДВК и диметилэтилкарбинола, соответственно. Условия: температура  $-40^\circ$ , диметилэтилкарбинол — 200 мл (183 г), катализатор — 2 г.

Потенциальную кривую рисунка 2 можно разбить на шесть характерных участков: на первой же минуте после добавления ДЭК происходит очень быстрое смещение потенциала в анодную сторону на 210 мв (участок „а“), обусловленное как снятием водорода за счет протекающей реакции, так и адсорбцией ДЭК. Затем начинается область медленного смещения потенциала („б“) — область гидрирования ДЭК в ДВК; этот участок продолжается до полного гидрирования ДЭК. После исчезновения соединения с тройной связью в течение 2 минут происходит резкий скачок потенциала на 110 мв в анодную сторону (участок „в“), связанный, вероятно, с адсорбцией ДВК на поверхности катализатора. Затем начинается новый, медленный рост потенциала в катодную область, при котором происходит гидрирование ДВК („г“). При полном исчезновении двойной связи карбинола потенциал катализатора медленно возвращается к исходному водородному. Из рисунка 2 видно, что переход от гидрирования ДЭК к гидрированию ДВК можно точно уловить по резкому изменению значения ЭДС системы.

С целью увеличения селективности катализатора  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ , т. е. по возможности полного подавления гидрирования ДВК в диметил-

этилкарбинол, дальнейшее исследование проводили на катализаторе, модифицированном ацетатом цинка. Количество  $Zn(CH_3COO)_2$  варьировали из расчета от 0,75 до 5,84 атомов Zn на атом Pd. Данные одного из характерных опытов приведены на рисунке 3. В отличие от рисунка 2, в этом случае на потенциальной кривой имеется четыре четких участка, причем, значения участков „а“ и „б“ тождественны с соответствующими участками рисунка 2. Как следует из рисунка 3,

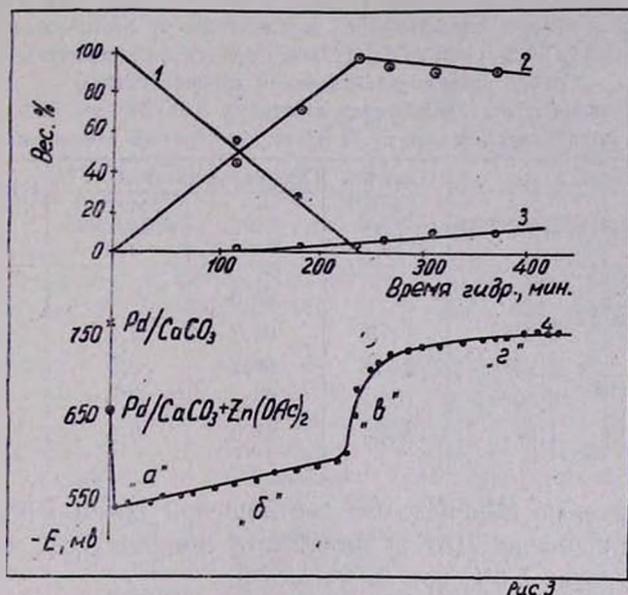


Рис. 3. Гидрирование водного азеотропа диметилацетилендикарбинола на  $Pd/CaCO_3 + Zn(CH_3COO)_2$ . Кривые 1, 2, 3 — изменение концентраций ДЭК, ДВК и диметилацетилендикарбинола, соответственно. Условия: температура  $-40^\circ$ , диметилацетилендикарбинол — 200 мл (183 г), катализатор — 2 г  $Pd/CaCO_3 + 0,5$  г  $Zn(CH_3COO)_2$ .

после полного гидрирования ДЭК на потенциальной кривой наблюдается резкий перелом в катодную область („в“), точка начала перелома точно совпадает по времени с полным исчезновением карбинола с тройной связью. Скачок потенциала на участке „в“ составляет 100 мВ, т. е. после полного гидрирования тройной связи потенциал катализатора возвращается к исходному. Это свидетельствует о том, что полученный в ходе реакции ДВК в присутствии ионов цинка практически не адсорбируется на поверхности катализатора.

Как видно из кривой 3 (рис. 3) количество образовавшегося диметилацетилендикарбинола после полного гидрирования ДЭК изменяется очень незначительно. В момент полного гидрирования тройной связи в катализате имеется 3,5% диметилацетилендикарбинола, в течение последующих 140 минут его содержание доходит до 10%. За такое же время без добавки  $Zn^{2+}$  в системе уже имелось 40% диметилацетилен-

карбинола, т. е. добавка ацетата цинка сильно подавляет гидрирование полученного винилкарбинола до предельного спирта.

В следующей серии опытов исследовалось влияние соотношения  $Zn/Pd$  на селективность процесса гидрирования ДЭК в ДВК. Из результатов исследований видно, что селективность процесса гидрирования ДЭК в ДВК сильно зависит от атомного соотношения  $Zn/Pd$  (см. табл. 1).

Таблица 1

Зависимость селективности катализатора от соотношения  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot Pd/CaCO_3$ . (Состав продуктов гидрирования после полного исчезновения тройной связи).

Условия опыта: Количество азеотропа ДЭК 200 мл (183 г), скорость пропускания водорода 40 л/час, температура гидрирования 40°C

К-во, г		Соотношение $Zn/Pd$ , атомное	Состав продукта, вес. %		Время гидрирования, мин.
$Pd/CaCO_3$	$Zn(CH_3COO)_2$		ДВК	диметил-этилкарбинол	
2	—	—	93,0	7,0	230
2	0,125	0,73	94,7	5,3	240
2	0,250	1,46	96,1	3,9	246
2	0,50	2,92	96,5	3,5	253
2	1,0	5,84	97,0	3,0	360

Как видно, из таблицы, при соотношении  $Zn/Pd = 5,84$  в момент полного гидрирования ДЭК в катализате имеется 3,0% диметилэтилкарбинола, против 5,3% при  $Zn/Pd = 0,73$ .

Таким образом, из проведенных исследований вытекает, что применяя в качестве добавки  $Zn(CH_3COO)_2$ , можно значительно увеличить селективность гидрирования ДЭК за счет резкого замедления гидрирования ДВК. С увеличением соотношения  $Zn/Pd$  несколько снижается скорость гидрирования ДЭК.

Работа по подбору и исследованию избирательных катализаторов гидрирования ДЭК в ДВК продолжается.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 15 VII 1966

ԱՅՅՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՊԱԼԱԴԻՌՄԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԴԻՄԵԹԻԼԵՏԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԸՆՏՐՈՎԱԿԱՆ ՀԻԴՐՈՒՄԻ ԴԻՄԵԹԻԼԿԵՆԻԿԱՐԲԻՆՈԼԻ

Հ. Հ. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ, Ն. Ֆ. ՆՈՍԿՎԱ, Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ և Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլէթիլհիլկարբինոլի (ԴԵԿ) ջրալին ազեոտրոպի հիդրոլմը 40°-ում լաբորատորիական տեղակալանքում, ջրածնի հոսանքում:

Որպես կատալիզատոր օգտագործված է կալցիումի կարբոնատի վրա նստեցրած պալադիումը ( $5^0\text{/Pd}$  ըստ կշռի)՝ ցինկի ացետատի ներկալուծվածք և բացակալուծվածք: Ցույց է տրված, որ կատալիզատորին ցինկի ացետատի ավելացումը ( $Zn/Pd$  ատոմային հարաբերությունը  $0,73$ -ից մինչև  $5,94$ ) զգալիորեն ավելացնում է  $\gamma$ -Կ-ի հիդրման ընտրողականությունը: Ստացվող դիմեթիլվինիլկարբինոլի ( $\gamma$ -Կ) հիդրումն արդ դեպքում խստորեն ճնշվում է:

Հիդրման ընթացքն ուսումնասիրվել է կատալիզատորի պոտենցիալի չափումով և կատալիզատի նմուշների քրոմատոգրաֆիական անալիզով:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Герм. пат. 286271 (1915); С. II, 1223 (1915).
2. S. Wouseng. Ann. chim., 1, 2, 342 (1924).
3. „Синтез и полимеризация изопрена“, сб. статей Москва, 1938 г. Бюро тех. информации.
4. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 1950.
5. Брит. пат. 868,599, [(РЖХим 9Н10П (1963)]; Брит. пат. 938,849 [(РЖХим 6Н23П (1965))].
6. И. Н. Назаров, В. И. Ракчеева, В. Я. Райгородская, И. Н. Азербает, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 305; X. В. Бальян, Н.А. Боровикова, ЖОХ, 29, 2553 (1959); X. В. Бальян, Тр. Ленингр. технолог. ин-та имени Ленсовета, 11, 5 (1953).
7. Д. В. Сокольский, Л. А. Бувакина, ДАН СССР, 73, 503 (1950); Н. А. Закарина, Г. Д. Закумбаева, Д. В. Сокольский, ДАН СССР, 153, 133 (1963); Д. В. Сокольский, Н. А. Гоголь, ДАН СССР, 166, 1140 (1966); А. М. Сокольская, С. А. Рябинина, Д. В. Сокольский, Электрохимия, 1, 1098 (1965).
8. M. Malde, Chem. Eng., 71, № 20, 78 (1964).
9. R. Adams, R. L. Shriner. J. Am. Chem. Soc., 45, 1071 (1925).
10. Д. В. Сокольский, В. А. Друзь, ЖФХ, 26, 364 (1952); ДАН СССР, 73, 949 (1950).

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $\alpha$ -ЗАМЕЩЕННЫХ $\gamma$ -АЦЕТИЛБУТИРО- ЛАКТОНОВ С РЕАКТИВОМ ГРИНЬЯРА

### II. РЕАКЦИЯ $\alpha$ -ЭТИЛ- $\gamma$ -АЦЕТИЛБУТИРОЛАКТОНА С ЭТИЛМАГНИЙГАЛОГЕНИДАМИ

М. Г. ЗАЛИНЯН, В. С. АРУТЮНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Изучено взаимодействие  $\alpha$ -этил- $\gamma$ -ацетилбутиролактона с этилмагниййодидом и -бромидом. Показано, что в случае этилмагниййодида получаются: 3-метил-6,7-диэтил-нонантриол-3,4,7 (II), 3-метил-6,7-диэтил-6-нонендиол-3,4 (IV) и 2,2,3-триэтил-5-(2'-оксибутил-2')тетрагидрофуран (III). В случае этилмагнийбромиды в основном получается 3-метил-6,7-диэтилнонантриол-3,4,7 (II).

Показано, что при циклизации 3-метил-6,7-диэтилнонантриола-3,4,7 (II) и 3-метил-6,7-диэтил-6-нонендиола-3,4 (IV) получается один и тот же продукт—2,2,3-триэтил-5-(2'-оксибутил-2')тетрагидрофуран (III). При окислении 3-метил-6,7-диэтил-нонантриола-3,4,7-тетраацетатом свинца получают 3,4-диэтил-3-гексеналь (IX) и 2-окси-4,5,5-триэтилтетрагидрофуран (VIII).

Многими исследователями [1] установлено, что  $\gamma$ -лактоны с реактивами Гриньяра образуют  $\gamma$ -гликоли, которые при обработке концентрированными минеральными кислотами дегидратируются с образованием соответствующих замещенных производных тетрагидрофурана или непредельного спирта. Имеются также противоречащие работы, в которых обнаружены аномальные течения реакции с образованием полукеталей соответствующих кетоспиртов, продуктов восстановления и т. д.

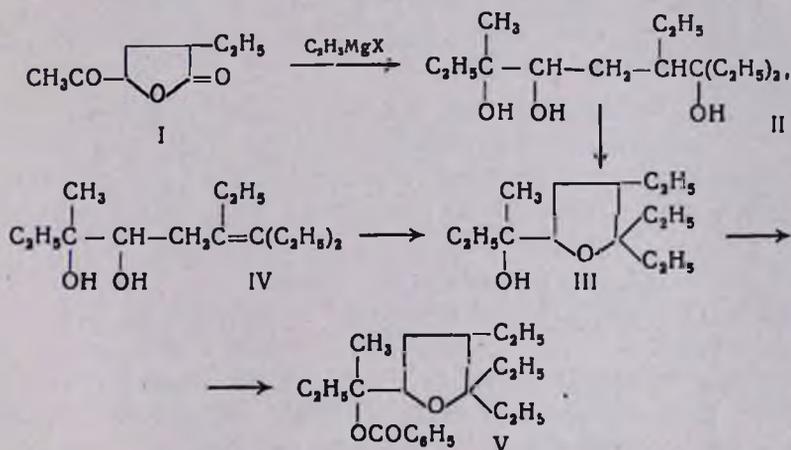
Вильсон [2], проводя реакцию  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\gamma$ -валеролактона с этилмагнийбромидом в соотношениях 1:5, получил 2-окси-3,3-дифенил-5-метил-2-этилтетрагидрофуран, который представляет из себя циклический гемикеталь—таутомерную форму 2-окси-4,4-дифенилгептанона-3. Другие авторы [3] установили, что при взаимодействии вышеуказанного лактона с метилмагниййодидом получается нормальный продукт — 2-метил-3,3-дифенилгександиол-2,5, а с этилмагнийбромидом восстановленный продукт — 4,4-дифенилгептандиол-2,5.

В нашем предыдущем сообщении [4] изучалась реакция метилмагниййодида с  $\alpha$ -замещенными  $\gamma$ -ацетилбутиролактонами в соотношениях реагентов 3:1 и 1:1. При соотношении компонентов 1:1 были получены  $\alpha$ -замещенные- $\delta$ -окси- $\gamma$ -капролактоны, а при соотношении 3:1 в оптимальных условиях можно получить в сыром виде триолы почти с количественными выходами. Полученные триолы при перегонке с концентрированной серной кислотой при комнатной температуре превращаются в производные тетрагидрофурана.

В данной работе изучено взаимодействие  $\alpha$ -этил- $\gamma$ -ацетилбутиролактона (I) с этилмагниййодидом и -бромидом. Опыты показали, что в случае этилмагниййодида после разложения соли—результата реакции Гриньяра — 2,5—5% -ной соляной кислотой и обработки раствором

бисульфита натрия получается 3-метил-6,7-диэтил-3,4,7-нонантриол (II) (10—15%). Остальная часть полученного триола дегидратируется с образованием 2,2,3-триэтил-5-(2'-оксибутил-2')тетрагидрофурана (III) (50—55%) и 3-метил-6,7-диэтил-6-нонендиола-3,4 (IV) (15—17%). Выходы полученных продуктов рассчитаны на взятый лактон. Оказалось, что причиной легкой дегидратации триола является высокая концентрация применяемой кислоты и оставшееся каталитическое количество йода, содержащегося в триоле, что подтвердилось перегонкой недегидратированного триола в присутствии каталитических количеств йода.

Имея в виду литературные данные [2, 3] и то, что от следов йода трудно освободиться, реакцию провели с этилмагнийбромидом. Установлено, что после окончания реакции, проведенной в соотношении лактона и реактива Гриньяра = 1 : 5, если смесь разлагают рассчитанным количеством сильно разбавленной (0,5—1%) кислоты (HCl) при сильном охлаждении (лед-соль), так чтобы эфир не кипел, то с выходом 80—90% получается триол (II). В случае обработки реакционной смеси при охлаждении водой 2—2,5%-ным раствором кислоты (HCl) получают: триол (II) (70—78%), производное тетрагидрофурана (III) (6—10%) и неопределенный диол (IV) (2—5%):



При перегонке чистого триола (II) в вакууме с каталитическими количествами серной, фосфорной кислот или йода во всех случаях с 75—93,5%-ным выходом получается производное тетрагидрофурана (III) с цветочным запахом.

Строение 2,2,3-триэтил-5-(2'-оксибутил-2')-тетрагидрофурана (III) доказано получением и обратным гидролизом бензоата (V), физико-химическими константами, данными элементарного и спектрального анализов. В ИК-спектре обнаружена отчетливая полоса поглощения гидроксильной группы в области 3468—3498 см<sup>-1</sup>. Третичная гидроксильная группа, а также эфирная группировка в тетрагидрофурановом цикле, характеризуются частотами 1037, 1090, 1130—1160, 1254 см<sup>-1</sup>. Четкое различие между гидроксильной и эфирной группами, ввиду

взаимных перекрытий, невозможно. Из этих частот самой характерной для третичной гидроксильной группы является частота в интервале  $1130-1160 \text{ см}^{-1}$ .

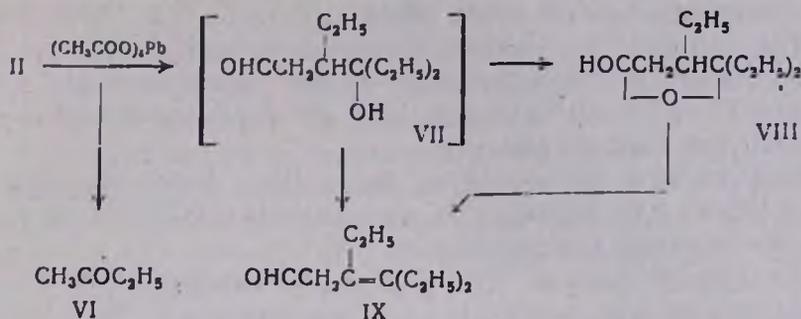
Структурная формула непредельного диола (IV) доказана физико-химическими константами, данными элементарного анализа, определением активных водородов, титрованием бромом [5], что доказывает наличие одной двойной связи, и перегонкой с каталитическими количествами концентрированной фосфорной кислоты, что приводит к внутримолекулярной циклизации и получению (III).

Строение триола (II) доказано окислением тетраацетатом свинца в абсолютном бензоле при комнатной температуре; ожидалось получение метилэтилкетона и 4-окси-3,4-диэтилгексаналя (VII). После отгонки растворителя в дистилляте обнаружен метилэтилкетон (VI), который идентифицирован получением 2,4-динитрофенилгидразона. При перегонке остатка в вакууме получено два вещества. Одно (с выходом 51,7%) не дает реакций на альдегидную группу и, по данным элементарного анализа соответствует формуле  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , а по физико-химическим данным мы ему приписываем формулу VIII циклического гемацетала 3,4-диэтил-4-оксигексаналя (VII) — 2-окси-4,5,5-триэтилтетрагидрофурана. Второе вещество получается с выходом 28,7%, образует семикарбазон и дает реакции на двойную связь. Ему мы приписываем формулу непредельного альдегида (IX) — 3,4-диэтил-3-гексеналя.

Указанные соединения, по нашему мнению, получают циклизацией и дегидратацией ожидаемого продукта (VII) под действием температуры и уксусной кислоты, образующейся в ходе реакции. Соотношения выходов получаемых продуктов находятся в зависимости от этих факторов. Для проверки этого предположения фильтрат нейтрализовали содой, чтобы уменьшить влияние уксусной кислоты на получаемый продукт (VII) при перегонке растворителей. Выяснилось, что в этих условиях VIII и IX получают почти в одинаковых количествах. Для проверки влияния температуры опыт проведен при  $40-50^\circ$ , с сохранением остальных условий реакции. В результате получены VIII с выходом 60% и IX с выходом 9,5%.

При окислении (II) при комнатной температуре внесением дополнительного количества (10—15 мл) ледяной уксусной кислоты выход непредельного альдегида (IX) увеличивается до 51,1%, а выход VIII уменьшается до 20%. Следовательно, большие количества кислоты оказывают отщепляющее воздействие. Это подтвердилось также нагреванием чистого полуацетала (VIII) с ледяной уксусной кислотой в среде абсолютного бензола; при этом VIII примерно на  $40-50\%$  превращалось в IX.

Эти результаты указывают на то, что уксусная кислота влияет на выходы получаемых продуктов как в течение реакции, так и при отгонке растворителей, причем малые количества кислоты способствуют циклизации, а большие — дегидратации:



Экспериментальная часть

**Взаимодействие  $\alpha$ -этил- $\gamma$ -ацетилбутиролактона с этилмагнийбромидом.** В трехгорлой круглодонной колбе к реактиву Гриньяра, приготовленному из 18 г (0,75 г-ат) магниевых стружек и 82 г (0,75 моля) бромистого этила в 160 мл абсолютного эфира при охлаждении прикапывают 23,4 г (0,15 моля)  $\alpha$ -этил- $\gamma$ -ацетилбутиролактона в 100 мл абсолютного эфира. Смесь нагревают на водяной бане 4 часа, охлаждают льдом и медленно прибавляют ледяную воду так, чтобы эфир не кипел. Полученный осадок (основная соль магния) в тех же условиях разлагают рассчитанным количеством 0,5—1%-ной соляной кислоты, эфирный слой отделяют, водный несколько раз экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки соединяют с основным эфирным слоем, обрабатывают раствором соды, затем водой и высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира, остаток перегоняют в вакууме (при 4—5 мм) и собирают фракции: I—переходящую при 80—110°, II—при 134—150°, III—при 150—152°.

III фракция прозрачная, очень густая жидкость представляющая из себя 3-метил-6,7-диэтилнонантириол-3,4,7 с  $n_D^{20}$  1,4730. Выход — 29,6—32 г (80—90%, рассчитано на исходный лактон). Определение гидроксильных групп по Терентьеву—3-ОН. Найдено %: С 68,08; Н 12,31,  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_3$ . Вычислено %: С 68,30; Н 12,19.

II фракция при вторичной перегонке перегоняется при 110—115° под давлением 1 мм. Получено 1—1,7 г (2—5%, рассчитано на исходный лактон) 3-метил-6,7-диэтилнонен-6-диола-3,4 (IV); малоподвижная бесцветная жидкость. Определение гидроксильных групп по Терентьеву—2-ОН;  $d_4^{20}$  0,9212,  $n_D^{20}$  1,4670;  $M_{RD}$  68,90; вычислено 69,43. Найдено %: С 73,2; Н 12,12.  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 73,6; Н 12,28.

I фракция перегнана вторично при 75—79°/1 мм давления. Получено 2—2,74 г (6—8%) 2,2,3-триэтил-5-(2'-оксибутил-2')тетрагидрофурана (III). Определение гидроксильных групп по Терентьеву—1-ОН,  $d_4^{20}$  0,9143,  $n_D^{20}$  1,4560;  $M_{RD}$  67,80, вычислено 67,82. Найдено %: С 73,46; Н 12,18.  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 73,60; Н 12,28.

*Циклизация непредельного диола (IV).* К 2 г (0,008 моля) диола (IV), добавляют 1—2 капли концентрированной фосфорной кислоты и медленно перегоняют при 10—15 мм. После повторной перегонки при 75—76°/1 мм получают 1,7 г (85%) 2,2,3-триэтил-5-(2'-оксibuтил-2')-тетрагидрофурана (III).

*Бромирование непредельного диола (IV).* Опыт проведен по прописи [5]. На 0,25 г диола (IV) израсходовано 0,175 г брома, что соответствует одной двойной связи.

*Циклизация триола (II).* К 3 г (II), прибавляют маленький кристаллик йода или 1—2 капли концентрированной фосфорной (серной) кислоты и медленно перегоняют при 114—120° в вакууме (11—12 мм). После повторной перегонки дистиллятов во всех случаях результатом циклизации является производное тетрагидрофурана (III). При применении серной кислоты выход (III) меньше (75—80%), чем в случае йода и фосфорной кислоты (90—93,5%). При применении больших количеств йода вещество перегоняется окрашенным и его приходится обрабатывать раствором бисульфита натрия или 10% раствором едкого натра.

*Бензоилирование 2,2,3-триэтил-5-(2'-оксibuтил-2')тетрагидрофурана.* В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 5 г (0,025 моля) III, растворенного в 20 мл абсолютного бензола и 2 г сухого пиридина. При охлаждении и перемешивании прикапывают 3,1 г (0,022 моля) хлористого бензоила. Реакционную смесь нагревают на водяной бане 6 часов, затем охлаждают, промывают подкисленной (HCl) водой, экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки соединяют, несколько раз встряхивают с раствором соды, промывают водой и высушивают над серноокислым натрием. После отгонки эфира, остаток перегоняют в вакууме при 159—163°/3 мм. Получают 5,2 г (72,6%) 2,2,3-триэтил-5-(2'-бензоилоксibuтил-2')тетрагидрофурана (V), густую жидкость,  $d_4^{20}$  1,1063,  $n_D^{20}$  1,5510;  $M_{rD}$  95,75; вычислено 96,67. Найдено %: С 75,53; Н 9,60.  $C_{21}H_{32}O_3$ . Вычислено %: С 75,90; Н 9,64.

*Омыление бензоата (V).* Смесь 3 г (0,009 моля) V, 0,5 г (0,011 моля) едкого натра и 20 мл этилового спирта помещают в круглодонную колбу и, присоединив к обратному холодильнику, нагревают на водяной бане в течение 6—8 часов. Затем содержимое колбы нейтрализуют разбавленным раствором соляной кислоты и экстрагируют эфиром. После сушки отгоняют эфир, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 1,4 г (70%). Все константы полученного вещества совпадают с константами (III).

*Окисление триола (II) тетраацетатом свинца.* В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и термометром, помещают 5 г (0,02 моля) триола II, растворенного в 30 мл абсолютного бензола. При перемешивании добавляют 8,86 г (0,02 моля) тетрааце-

тата свинца. При этом температура смеси повышается до  $45^{\circ}$ . Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 4 часа. Затем отфильтровывают, осадок промывают эфиром. Фильтрат перегоняют на водяной бане. Из дистиллята получают 2,4-динитрофенилгидразон, который после перекристаллизации из этилового спирта с 2,4-динитрофенилгидразоном метилэтилкетона не дает депрессии температуры плавления. Остаток перегоняют при  $1-1,5$  мм, собирая фракции: I при  $-45-49^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1,4500, 0,9 г, II —  $90-115^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1,4550, 0,2 г, III —  $130-135^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1,4630, 2 г.

I фракция (28,7%) представляет из себя 3,4-диэтил-3-гексеналь (IX),  $d_4^{20}$  0,8674,  $n_D^{20}$  1,4500,  $M_{RD}$  47,70; вычислено 47,92. Найдено %: С 77,80; Н 11,62.  $C_{10}H_{18}O$ . Вычислено %: С 77,91; Н 11,68. Семикарбазон (вода-спирт) плавится при  $131-132^{\circ}$ . Найдено %: N 20,1.  $C_{11}H_{21}O_2$ . Вычислено %: N 19,90.

III фракция подвергнута вторичной перегонке. Получено 1,8 г (51,7%) 2-окси-4,5,5-триэтилтетрагидрофурана (VIII) с температурой кипения  $126-129^{\circ}/2$  мм. Определение гидроксильных групп по Терентьеву — I—ОН,  $d_4^{20}$  0,9608,  $n_D^{20}$  1,4630,  $M_{RD}$  49,30; вычислено 49,34. Найдено %: С 69,91; Н 11,40.  $C_{10}H_{20}O_2$ . Вычислено %: С 69,76; Н 11,63. Продукт под действием минеральных кислот осмоляется.

Опыт повторен с теми же количествами исходных веществ, с той лишь разницей, что фильтрат был нейтрализован раствором соды и после сушки был перегнан в вакууме. Получено: 1,4 г (44,7%) непредельного альдегида (IX) и 1,5 г (42,8%) полуацеталя (VIII).

Другой опыт проведен аналогично последнему с двухчасовым нагреванием реакционной смеси на водяной бане при  $40-50^{\circ}$ . Получено: 0,3 г (9,5%) непредельного альдегида (IX) и 2,1 г (60%) полуацеталя (VIII). Опыт, проведенный аналогично второму в присутствии 10—15 мл ледяной уксусной кислоты, дал 1,6 г (51,1%) непредельного альдегида (IX) и 0,7 г (20%) полуацеталя (VIII). Выходы рассчитаны на исходный триол (II).

Ереванский государственный  
университет

Поступило 27 X 1966

**α-ՓՈԽԱՐԿՎԱԾ γ-ԱՑԵՏԻԼՐՈՒՏԻՐԱԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԳՐԻՆՅԱՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎԻ ՀԵՏ**

II. α-էթիլ-γ-ԱՑԵՏԻԼՐՈՒՏԻՐԱԼԱԿՏՈՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԷթիլՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ ՀԱՆՈԳՆԵՐԿԵՐԻ ՀԵՏ

Մ. Գ. ԶԱԼԻՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ ԵՎ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է α-էթիլ-γ-ացետիլրուտիրալալտոնի փոխազդեցու-թյունը էթիլմագնեզիումդիդրի և բրոմիդի հետ.

Յուլյց է տրված, որ էթիլմագնեզիումլողիղի դեպքում ռեակցիայի արդյունքի մշակումով և թորումով ստացվում են՝ 3-մեթիլ-6,7-դիէթիլնոնատրիոլ-3,4,7 (II), 3-մեթիլ-6,7-դիէթիլ-6-նոնենդիոլ-3,4 (IV) և 2,2,3-տրիէթիլ-5-(2'-օքսիբուտիլ-2')տետրահիդրոֆուրան (III):

էթիլմագնեզիումբրոմիդի գործադրման դեպքում հիմնականում ստացվում է (II): Յուլյց է տրված, որ 3-մեթիլ-6,7-դիէթիլնոնատրիոլ-3,4,7-ի (II) և 3-մեթիլ-6,7-դիէթիլ-6-նոնենդիոլ-3,4-ի (IV) ցիկլացման հետևանքով ստացվում է միևնույն 2,2,3-տրիէթիլ-5-(2'-օքսիբուտիլ-2')տետրահիդրոֆուրանը (III):

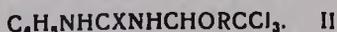
Ապացուցված է, որ 3-մեթիլ-6,7-դիէթիլնոնատրիոլ-3,4,7-ը կապարի տետրացետատով օքսիդացնելիս ստացվում են՝ 3,4-դիէթիլ-3-հեքսենալ (IX) և 2-օքսի-4,5-տրիէթիլտետրահիդրոֆուրան (VIII):

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ch. Velzmann, F. Bergmann, J. Am. Chem. Soc., 60, 2647 (1938); J. F. Voza, J. Org. Chem. 24, 720 (1959); M. Kohn, Monatsh. 34, 1729 (1913); A. Losunitsch, C. r. 153, 339 (1911).
2. W. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 70, 1993 (1948).
3. N. R. Easton, C. A. Lukach, V. B. Fish, P. N. Craig, J. Am. Chem. Soc., 75, 4731, (1965).
4. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 595 (1965).
5. Губен-Вейль, „Методы органической химии“ НТИ хим. лит., Москва, 1963 г., стр. 291.

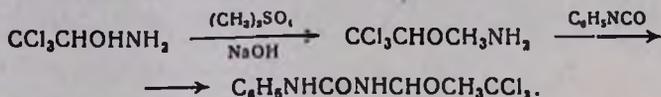


ных карбаматов и соответствующих двузамещенных производных мочевины и тиомочевины, было интересно получить N- $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-N'-фенилмочевины и -тиомочевины с общей формулой



где X=O, S; R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

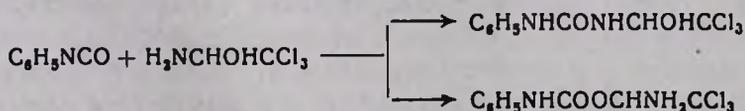
Первый представитель этого ряда соединений можно было получить метилированием хлоральамина с дальнейшей конденсацией полученного  $\alpha$ -метокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтиламина с фенилизоцианатом по схеме:



Было установлено, что исходный хлоральамина под действием метилирующей смеси (диметилсульфат и водный раствор едкого натра) не подвергается метилированию и даже при низкой температуре быстро расщепляется с образованием хлороформа. Поскольку N-ацетилпроизводное хлоральамина, т. е.  $\alpha$ -метокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-амид уксусной кислоты, как было показано нами ранее [2], в аналогичных условиях гладко метилируется, то следовало полагать, что хлоральамина под действием щелочи вначале выделяет аммиак, затем имеет место расщепление хлорала до хлороформа, что было доказано также отдельным опытом:



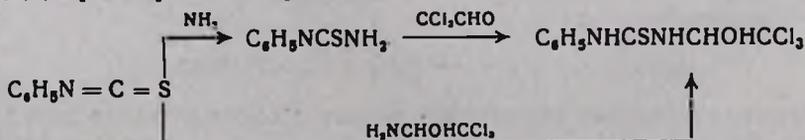
Учитывая, что N-ацетилпроизводное хлоральамина сравнительно стойко к действию щелочи, была предпринята попытка метилировать N- $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-N'-фенилмочевину, которая могла быть получена конденсацией хлоральамина с фенилизоцианатом. Учитывая наличие свободной аминной и гидроксильной групп, следовало ожидать образование или карбамата или производного мочевины:



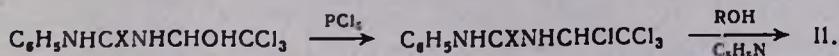
Выяснилось, что хлоральамина с фенилизоцианатом реагирует за счет аминной функции. Строение полученной при этом N- $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-N'-фенилмочевины было доказано ее встречным синтезом из фенилмочевины и хлорала:



Аналогичным образом из фенилизоцианата была получена N- $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-N'-фенилтиомочевина:

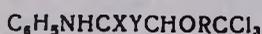


Синтезированные соединения были подвергнуты хлорированию посредством пятихлористого фосфора, что привело к получению N- $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -тетрахлор-N'-фенилмочевины и -тиомочевины, которые затем под действием спиртов и пиридина дали N- $\alpha$ -алкокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-фенилмочевины и -тиомочевины:



Выходы, т. пл. и данные анализа синтезированных соединений указаны в таблице. Результаты испытания их гербицидной активности будут опубликованы отдельно.

Таблица



R	X	Y	Молекулярная формула	Выход в %	Т. пл. в °C	Анализ, % N	
						найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	O	NH	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	95,0	191—192	9,42	9,41
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	NH	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	88,0	151—152	8,60	8,99
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	NH	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	94,2	130—131	9,02	8,57
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	NH	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	71,7	121—122	8,91	8,57
CH <sub>3</sub>	S	NH	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> OSN <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	74,1	95—97	9,15	8,93
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	NH	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> OSN <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	57,5	55—57	8,93	8,54
CH <sub>3</sub>	O	O	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> NCl <sub>3</sub>	90,0	75—76	5,09	4,96
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	O	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> NCl <sub>3</sub>	84,0	71—72	4,63	4,28
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	O	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> NCl <sub>3</sub>	78,5	105—106	4,54	4,28

### Экспериментальная часть

*Действие метилирующей смеси на хлоральаммиак.* В 30 мл воды растворяют 24,7 г (0,15 моля) хлоральаммиака, хорошо охлаждают охладительной смесью и при перемешивании добавляют сначала 18,9 г (0,15 моля) диметилсульфата, а затем по каплям—6,4 г (0,16 моля) едкого натра, растворенного в 15 мл воды. Перемешивание продолжают до полного исчезновения осадка. Маслянистый слой отделяют, высушивают над безводным серноокислым магнием, отгоняют хлороформ (11,4 г), а в вакууме—диметилсульфат (17 г); т. кип. 59—61°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,3898,  $d_4^{20}$  1,3209. По данным литературы [3], т. кип. 76°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,3874,  $d_4^{15}$  1,3348.

*Взаимодействие фенилизоцианата с хлоральаммиаком.* Смесь 5 г (0,042 моля) фенилизоцианата и 7 г (0,042 моля) хлоральаммиака нагревают на водяной бане до получения однородной массы, затем колбу закрывают пробкой и оставляют на ночь. На следующий день к содержимому колбы прибавляют 20—30 мл n-гептана и смесь на-

гревают на водяной бане до размягчения твердого продукта. Образующиеся после охлаждения кристаллы отфильтровывают, растворяют в ацетоне и вновь осаждают водой. Получают *N*- $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-*N'*-фенилмочевину. Выход 9 г (75%), т. пл. 146—147°. Найдено %: N 9,71.  $C_9H_9O_2N_2Cl_3$ . Вычислено %: N 9,88.

*Взаимодействие фенилизотиоцианата с хлоральаммиаком*  
Смесь 6,75 г (0,05 моля) фенилизотиоцианата и 8,23 г (0,05 моля) хлоральаммиака нагревают на водяной бане при температуре 50—55° до образования однородной смеси. Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять на два дня, полученный продукт обрабатывают смесью 20 мл *n*-гептана и 20 мл толуола. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают и получают *N*- $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-*N'*-фенилтиомочевину. Выход 9 г (60%), т. пл. 119—120°. Найдено %: N 9,85.  $C_9H_9OSN_2Cl_3$ . Вычислено %: N 9,45.

*N*- $\alpha$ -Окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-*N'*-фенилмочевина. К смеси 20,4 г (0,15 моля) фенилмочевины и 10 мл четыреххлористого углерода при перемешивании и охлаждении холодной водой прибавляют 23,6 г (0,16 моля) хлорала. Из-за быстрого затвердевания смеси перемешивание прекращают, нагревают ее на водяной бане в течение двух часов и оставляют на ночь. На следующий день полученный продукт хорошо измельчают в ступке, обрабатывают водой, отфильтровывают, несколько раз промывают водой и высушивают на водяной бане до постоянного веса. Выход 40 г (97%), т. пл. 147—148°. Найдено %: N 10,11.  $C_9H_9O_2N_2Cl_3$ . Вычислено %: N 9,88. Смешанная проба депрессии т. пл. не дает.

*N*- $\alpha$ -Окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-*N'*-фенилтиомочевина. Смесь 15 мл четыреххлористого углерода, 42 г (0,3 моля) тиомочевины и 44,3 г (0,3 моля) хлорала перемешивают до полного затвердевания смеси, нагревают на водяной бане в течение часа и оставляют на ночь. На следующий день содержимое колбы измельчают, тщательно обрабатывают водой, отфильтровывают и высушивают при 60°. Выход 81 г (93,6%), т. пл. 119—120°. Найдено %: N 9,68.  $C_9H_9OSN_2Cl_3$ . Вычислено %: N 9,45. Смешанная проба депрессии т. пл. не дает.

*N*- $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -Тетрахлорэтил-*N'*-фенилмочевина. К смеси 25 мл сухого эфира, 14,2 г (0,05 моля) *N*- $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-*N'*-фенилмочевины при охлаждении охладительной смесью прибавляют 11,5 г (0,055 моля) хорошо измельченного  $PCl_5$ . Смесь перемешивают в течение 30 минут, затем прекращают охлаждение, продолжают перемешивание еще два часа и оставляют на ночь. На следующий день смесь охлаждают, выпавший хлорид отфильтровывают, промывают небольшими порциями *n*-гептана и высушивают в эксикаторе. Выход 14 г (92,5%). Плавится с разложением при 215—217°. Найдено %: N 9,17.  $C_9H_8ON_2Cl_4$ . Вычислено %: 9,27.

*N*- $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -Тетрахлорэтил-*N'*-фенилтиомочевина. Смесь 30 мл сухого эфира, 29,95 г (0,1 моля) *N*- $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-*N'*-фенилтиомочевины и 23 г (0,11 моля)  $PCl_5$  при охлаждении водой пе-

ремешивают в течение 3—4 часов и оставляют на ночь. На следующий день при охлаждении и перемешивании к смеси добавляют 50 мл *n*-гептана, выпавший осадок отфильтровывают и высушивают в эксикаторе. Выход 30,8 г (96,8%). Плавится с разложением при 92—93°. Найдено %: N 8,96.  $C_9H_8N_2SCl_4$ . Вычислено %: N 8,74.

*N*- $\alpha$ -Метокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-*N'*-фенилмочевина. К смеси 10 мл метанола и 1,6 г (0,02 моля) пиридина при охлаждении водой прибавляют 6,04 г (0,02 моля) *N*- $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -тетрахлорэтил-*N'*-фенилмочевины. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение часа и оставляют на ночь. На следующий день смесь обрабатывают 40 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и высушивают на воздухе. Сырой продукт перекристаллизовывают из бензола. Аналогично получены этокси-, пропокси- и изопропокси-производные.

*N*- $\alpha$ -Метокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-*N'*-фенилтиомочевина. К смеси 15 мл метанола и 2,4 г (0,03 моля) пиридина при охлаждении водой прибавляют 8 г (0,025 моля) *N*- $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -тетрахлорэтил-*N'*-фенилтиомочевины и оставляют на ночь. На следующий день к смеси прибавляют 50 мл воды и выделившуюся маслообразную массу несколько раз обрабатывают водой до получения кристаллов. Аналогично получено этоксипроизводное.

*O*-Метиллирование *N*- $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-*N'*-фенилмочевины диметилсульфатом. К смеси 25 мл ацетона, 11,3 г (0,04 моля) *N*- $\alpha$ -окси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-*N'*-фенилмочевины и 5,04 г (0,04 моля) диметилсульфата при охлаждении охладительной смесью и энергичном перемешивании из капельной воронки по каплям, прибавляют 1,8 г едкого натра в 8 мл воды. Смесь перемешивают в течение двух часов, удаляют охладитель, продолжают перемешивание еще два часа и оставляют на ночь. На следующий день к смеси прибавляют 70 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Выход 10,8 г (91%), т. пл. 191—192°. Смешанная проба депрессии т. пл. не дала.

*\alpha*-Метокси- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтил-*N*-фенилкарбамат. К 7,1 г (0,06 моля) фенилизоцианата при охлаждении водой добавляют 10,77 г (0,06 моля) монометилового ацетала хлораля, 2—3 капли пиридина, колбу закрывают пробкой и при комнатной температуре оставляют на три дня. Полученный карбамат перекристаллизовывают из *n*-гептана. Аналогично получены пропиловое и изопропиловое производные.

## ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

$\alpha$ -ԱԼԿՕԳՄԻ- $\beta, \beta, \beta$ -ՏՐԻՔԼՈՐ-N-ՖԵՆԻԼԿԱՐԲԱՄԱՏՆԵՐ ԵՎ  
N- $\alpha$ -ԱԼԿՕԳՄԻ- $\beta, \beta, \beta$ -ՏՐԻՔԼՈՐԷԹԻԼ-N'-ՖԵՆԻԼՄԻՉԱՆՑՈՒԹԵՐ ԵՎ -ԹՈՄԻՉԱՆՑՈՒԹԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ և Դ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

## Ա մ փ ո փ ո լ մ

Յուլյց է տրված, որ ֆենիլիզոցիանատը սենյակային շերմաստիճանում քլորալի կիսաազատանների հետ առաջացնում է  $\alpha$ -ալկօքսի- $\beta, \beta, \beta$ -տրիքլորէթիլ-N-ֆենիլկարբամատներ, իսկ եռացող ջրային բաղնիքի շերմաստիճանում՝ ալիլիլ-N-ֆենիլկարբամատներ և քլորալ:

Հաստատված է, որ քլորալամոնիակը հիմնային միջավայրում դիմեթիլսուլֆատով մեթիլելիս  $\alpha$ -մեթօքսի- $\beta, \beta, \beta$ -տրիքլորէթիլամինի փոխարեն անջատվում է քլորոֆորմ:

Ֆենիլիզոցիանատը և -իզոթիոցիանատը քլորալամոնիակի հետ առաջացնում են N- $\alpha$ -օքսի- $\beta, \beta, \beta$ -տրիքլորէթիլ-N'-ֆենիլմիզանյուլթ և -թիոմիզանյուլթ, որոնց կառուցվածքը հաստատված է հանդիպակած սինթեզով՝ քլորալի հետ ֆենիլմիզանյուլթի և -թիոմիզանյուլթի կոնդենսումով: Հիշյալ միացությունների վրա ֆոսֆորի պենտաքլորիդով ներգործելով ստացված են N- $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -տետրաքլորէթիլ-N'-ֆենիլմիզանյուլթ և -թիոմիզանյուլթ, որոնք պիրիդինի ներկայությամբ սպիրտների հետ առաջացնում են N- $\alpha$ -ալկօքսի- $\beta, \beta, \beta$ -տրիքլորէթիլ-N'-ֆենիլմիզանյուլթեր և -թիոմիզանյուլթեր: Այս կարգի միացությունների առաջին ներկայացուցիչներն ստացված են նաև ելանյութային  $\alpha$ -օքսի ածանցյալները դիմեթիլսուլֆատով մեթիլելով:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж. 19, 59 (1966).
2. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж. 19, 612 (1966).
3. Словарь органических соединений 1, ИЛ, Москва, 1949, 956.

## ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

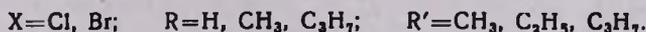
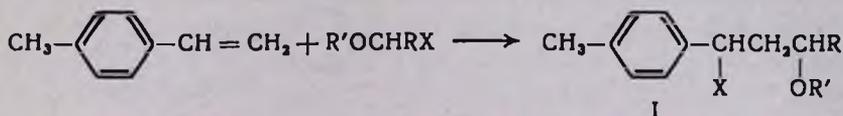
### Х. ПРИСОЕДИНЕНИЕ $\alpha$ -ГАЛОИДЭФИРОВ К *n*-МЕТИЛСТИРОЛУ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ $\gamma$ -ХЛОРЕФИРОВ

С. А. ВАРТАНЯН и Ф. В. ДАНГЯН

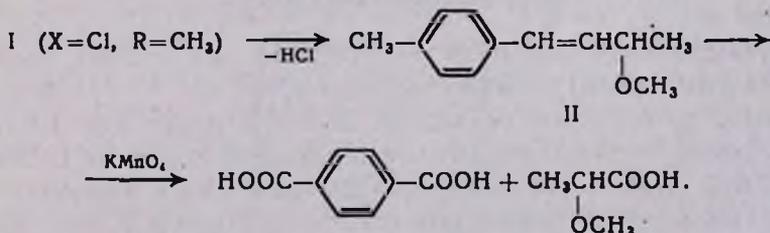
Осуществлено присоединение  $\alpha$ -галюидэфиров к *n*-метилстиролу с образованием 1-гало-1-*n*-толил-3-алкоксиалканов. Показано, что полученные хлориды образуют спирт (V), ацетат (VI) и эфир (VII), а бромид (I, R = H, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) дает амины (VI—VII).

Известно, что  $\alpha$ -галюидефиры в присутствии катализаторов присоединяются к олефинам [1—3], диолефинам [1, 3] и винилацетиленовым системам [4]. В настоящей работе приводятся результаты исследований по изучению реакций присоединения некоторых  $\alpha$ -галюидэфиров, к *n*-метилстиролу и некоторых превращений полученных  $\gamma$ -галюидэфиров (I).

Установлено, что  $\alpha$ -галюгенефиры в сухом этиловом эфире, в присутствии хлористого цинка, присоединяются к *n*-метилстиролу с образованием ожидаемых 1-гало-1-*n*-толил-3-алкоксиалканов (I).



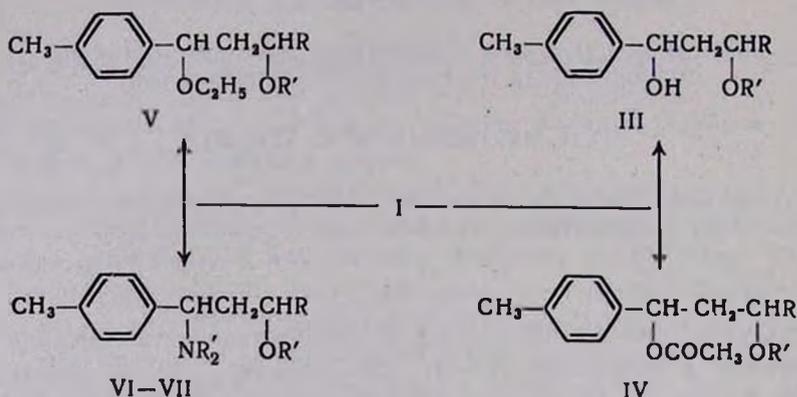
Строение  $\gamma$ -галюгенэфиров (I) доказано на примере хлорида (I, R = R' = CH<sub>3</sub>) нагреванием последнего в спиртовом растворе едкого кали с отщеплением хлористого водорода и окислением полученного 1-*n*-толил-3-метоксибутена-1 (II) перманганатом калия с выделением  $\alpha$ -метоксипропионовой и терефталевой кислот.



Хлорид (I, R = R' = CH<sub>3</sub>) гидролизуется с помощью водного раствора едкого кали с образованием спирта (III), а в растворе уксусной кис-

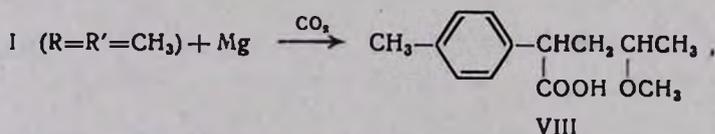
лоты с уксуснокислым натрием дает ацетат (IV). При нагревании хлорида (I,  $R=C_2H_5$ ,  $R'=CH_3$ ) с этиловым спиртом в присутствии порошкообразного едкого кали получается эфир (V).

Полученные хлориды с водными или сухими аминами не вступают в реакцию, однако при действии аминов на бромид (I,  $R=H$ ,  $R'=C_2H_5$ ) реакция протекает нормально и образуются соответствующие амины (VI—VII).



III, IV,  $R=R'=CH_3$ ; V,  $R=C_2H_5$ ,  $R'=CH_3$ ; VI—VII,  $R=H$ ,  $R'=C_2H_5$ ,  $R'_2=CH_3$ ,  $C_2H_5$ .

Хлорид (I,  $R=R'=CH_3$ ) в среде сухого эфира вступает в реакцию с магнием с образованием соответствующего магнийорганического комплекса, который с углекислым газом образует кислоту (VIII):



Строение кислоты (VIII) доказано с помощью ИК-спектра. В спектре обнаружены частоты поглощения, характерные для карбонильной ( $1705-1731 \text{ см}^{-1}$ ) и карбоксильной ( $1300-1360 \text{ см}^{-1}$ ) групп, а также характерная частота ароматического ядра ( $1607-1609 \text{ см}^{-1}$ ).

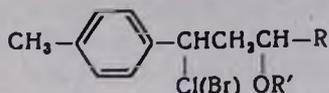
### Экспериментальная часть

**Синтез  $\gamma$ -хлорэфиров (I).** К смеси 150 мл сухого этилового эфира, 40 г (0,6 моля)  $\alpha$ -хлорметилового эфира и 1,5 г сухого хлористого цинка прибавлялось по каплям 59 г (0,5 моля) *n*-метилстирола таким образом, чтобы температура реакционной смеси не превышала  $22-24^\circ$ . При этой температуре реакционная смесь перемешивалась три дня, после чего содержимое колбы экстрагировалось эфиром, экстракт промывался водой, высушивался сульфатом магния и перегонялся в вакууме. Остальные хлориды и бромид получены аналогично.

ным образом.  $\alpha$ -Хлоралкиловые эфиры непосредственно вводились в реакцию без очистки.

Константы полученных галогенидов приведены в таблице.

Таблица



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ, Сl в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH <sub>3</sub>	74	95/5	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClO	1,051	1,5190	57,36	55,85	18,20	17,88
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72,7	108—109/3	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> ClO	1,024	1,5110	62,16	60,52	16,84	16,70
H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	60	121—122/4	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ClO	1,000	1,5115	67,86	65,14	15,79	15,67
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	77	109—110/2	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> ClO	1,026	1,5075	60,52	61,58	16,25	16,70
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	66,6	119—120/1	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> ClO	0,9995	1,5005	70,74	69,76	14,78	14,76
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	57	125—126/1	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> ClO	0,9777	1,4960	76,05	74,38	14,00	13,92
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	45,2	124/3	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> BrO	1,192	1,5350	67,11	63,41*	—	—

\* Анализ на бром: найдено 30,90; вычислено 31,12.

*1-п-Толил-3-метоксибутен-1 (II)*. К смеси 80 мл сухого спирта и 10 г сухого едкого кали прибавлен 21 г хлорида (I, R=R'=CH<sub>3</sub>). Реакционная смесь перемешивалась 11 часов при 70°. Затем основная часть этилового спирта отогнана, продукт реакции экстрагирован эфиром, экстракт высушен сульфатом магния и после удаления эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 13 г (75%) *1-п-толил-3-метоксибутена-1 (II)*. Т. кип. 97—98° при 1 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5220; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9883. MR<sub>D</sub> найдено 54,30, вычислено 54,19. Найдено %: С 81,63; Н 9,13. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O. Вычислено %: С 81,81; Н 9,09.

*Окисление 1-п-толил-3-метоксибутена-1*. 7,5 г эфира (II) смешано с 130 мл воды и при непрерывном перемешивании в течение трех часов маленькими порциями внесено 26,54 г перманганата калия. Температура смеси поддерживалась в пределах 8—10°. На следующий день перекись марганца отфильтрована, многократно промыта горячей водой. Фильтрат экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира нейтральные продукты не найдены. Водный раствор солей органических кислот выпарен досуха на водяной бане, подкислен соляной кислотой, многократно экстрагирован эфиром, экстракт высушен сульфатом магния и перегнан в вакууме. Получено 0,5 г  $\alpha$ -метоксипропионовой кислоты с т. кип. 99—100° при 26 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4200, что совпадает с литературными данными [5]. Водная часть отфильтрована и выделена терефталевая кислота, которая после промывания водой и сушки при 300° подвергается сублимации.

*1-Окси-1-п-толил-3-метоксибутан (III)*. Смесь 50 мл 80%-ного водного раствора едкого кали и 10 г хлорида ( $I, R=R'=CH_3$ ) нагревалась в колбе с обратным холодильником в течение 40 часов при 95°. Продукт реакции нейтрализован соляной кислотой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 7,3 г (83,2%) спирта (III), т. кип. 115—116° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5040;  $d_4^{20}$  0,9995.  $MR_D$  найдено 57,44, вычислено 57,18. Найдено %: С 74,28; Н 9,49.  $C_{12}H_{18}O_2$ . Вычислено %: С 74,22; Н 9,28.

*1-Ацетокси-1-п-толил-3-метоксибутан (IV)*. Смесь 40 мл уксусной кислоты, 7 г ацетата натрия и 8 г хлорида ( $I, R=R'=CH_3$ ) нагревалась в колбе, с обратным холодильником в течение 26 часов при 110°. Затем к реакционной смеси прибавлено 30 мл воды, смесь экстрагирована эфиром, экстракт высушен сульфатом магния, и после удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 6,5 г (73,9%) ацетата (IV), т. кип. 124—125° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4910,  $d_4^{20}$  1,008.  $MR_D$  найдено 67,81, вычислено 66,55. Найдено %: С 71,14; Н 8,70.  $C_{14}H_{20}O_3$ . Вычислено %: С 71,18; Н 8,47.

*1-Этокси-1-п-толил-3-метоксигексан (V)*. К смеси 4 г порошкообразного едкого кали и 40 мл этилового спирта при перемешивании прибавлено 10 г хлорида ( $I, R=C_3H_7, R'=CH_3$ ). Реакционная масса нагревалась при 80° в течение 16 часов. Смесь нейтрализована соляной кислотой, экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 6,5 г (62,5%) эфира (V), т. кип. 115—116° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4955;  $d_4^{20}$  0,9399;  $MR_D$  найдено 77,61, вычислено 75,77. Найдено %: С 76,85; Н 10,91.  $C_{16}H_{28}O_2$ . Вычислено %: С 76,80; Н 10,40.

*1-Диметиламино-1-п-толил-3-этоксипропан (VI)* ( $R'=C_2H_5, R_2=CH_3$ ). Через смесь 7 г бромиды ( $I, R=H, R'=C_2H_5$ ) и 20 мл сухого эфира пропущен газообразный диметиламин (привес 3 г). Смесь в закрытом сосуде оставлена 2 дня. Раствор подкислен соляной кислотой до кислой реакции и промыт эфиром. После удаления эфира нейтральных продуктов не найдено. Органическое основание высалено поташом, экстрагировано эфиром, высушено сульфатом магния; после удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 4,5 г (86,7%) амина (VI), т. кип. 104—105° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5080;  $d_4^{20}$  0,9243;  $MR_D$  найдено 71,29, вычислено 68,83. Найдено %: N 6,45.  $C_{14}H_{23}NO$ . Вычислено %: N 6,33.

*1-Диэтиламино-1-п-толил-3-этоксипропан (VII)*, ( $R'=C_2H_5, R_2=C_2H_5$ ). Из 5 г бромиды ( $I, R=H, R'=C_2H_5$ ) и 5 г диэтиламина вышеописанным способом получено 4,0 г (82,8%) амина (VII), т. кип. 114—115° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5040,  $d_4^{20}$  0,9206.  $MR_D$  найдено 80,04. Вычислено 78,07. Найдено %: N 5,74.  $C_{16}H_{27}NO$ . Вычислено %: N 5,62.

*1-Карбокси-1-п-толил-3-метоксибутан (VIII)*. Из 20 г хлорида ( $I, R=R'=CH_3$ ) и 2,4 г порошкообразного магния обычным способом

получен комплекс Гриньяра, при температуре 35—40°. Затем через реакционную смесь пропущен ток сухого углекислого газа в течение 3 часов при 22—24°. Реакционная масса гидролизована разбавленной соляной кислотой при 0—10°, эфирный экстракт высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 11 г (52,6%) кислоты (VIII), т. кип. 174—175° при 2 мм.  $n_D^{20}$  1,5270. Найдено %: С 70,23; Н 8,25.  $C_{13}H_{18}O_3$ . Вычислено %: С 70,02; Н 8,10.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 1 VII 1966

ՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

X.  $\alpha$ -ՀԱԼՈԳԵՆԻԹԵՐԵՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ Կ-ՄԵԹԻԼՍՏԻՐՈՒԼԻ ԵՎ ՍՍԱՑՎԱԾ  
ՔԼՈՐԵԹԵՐԵՆԵՐԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԳԱՆՅԱՆ Ե Յ. Վ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ հաղորդման մեջ ցույց էր տրված, որ մի շարք  $\alpha$ -հալոգեն-  
եթերներ հեշտությամբ միանում են ստիրոլին և նրա անալոգներին, առա-  
ջացնելով համապատասխան  $\gamma$ -հալոգենեթերներ:

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է  $\alpha$ -հալոգենալիլեթերների և  
պ-մեթիլստիրոլի փոխադրեցության ռեակցիան և կատարված են ստացված  
 $\gamma$ -հալոգենմիացութիունների մի քանի փոխարկումներ: Ցույց է տրված, որ  
 $\alpha$ -հալոգենեթերները ցինկի քլորիդի ներկայությամբ չոր եթերում, սենյակի  
ջերմաստիճանում, միանում են պ-մեթիլստիրոլին, բավարարելով առա-  
ջացնելով 1-հալոգեն-1-պ-տոլիլ-3-պլոքսիականներ: Ստացված միացութիուն-  
ների կառուցվածքը հաստատված է 1-քլոր-1-պ-տոլիլ-3-մեթոքսիբուտանից  
(I, R=R'=CH<sub>3</sub>) պոկելով քլորաջրածին և ստացված 1-պ-տոլիլ-3-մեթոքսի-  
բուտան-1-ը կալիումի պերմանգանատով օքսիդացնելով:

Քլորիդը (I, R=R'=CH<sub>3</sub>) կալիումի հիդրօքսիդի 80%-անոց լուծույթի  
հետ տաքացնելիս փոխարկվում է սպիրտի (III), նատրիումի ացետատի հետ  
քացախաթթվի լուծույթում՝ ացետատի (IV), մետաղական մագնեզիումի հետ  
չոր եթերում առաջացնում է սպասվելիք կոմպլեքսը, որի միջով չոր  
ածխաթթվական գազ անցկացնելիս ստացվում է թթու (VIII): Քլորիդը  
(I, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=CH<sub>3</sub>) կալիումի հիդրօքսիդի սպիրտային լուծույթում տալիս  
է եթեր (V): Բրոմիդը (I, R=H, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) զիմեթիլ- և զիէթիլամինների  
հետ առաջացնում է համապատասխան ամիններ (VI, VII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

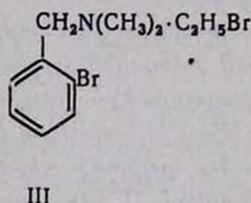
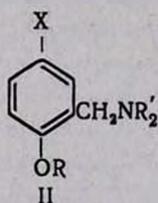
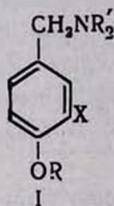
1. F. Straus, W. Thiel, Lieb. Ann., 525, 151 (1936).
2. Մ. Мамедов, Д. Н. Хидиров, Азерб. хим. ж. 2, 29 (1961); С. А. Вартамян, Ф. В. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 443 (1962).
3. N. D. Scott, пат. США, 2,023,749 (1935); С. А. 30, 1067 (1936). С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 195 (1957).
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 337 (1962).
5. Словарь органических соединений т. 2, ИЛ, Москва, 1949, 602.

**орто-ЗАМЕСТИТЕЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА НЕКОТОРЫХ  
 ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ БЕНЗИЛТРИАЛКИЛАММОНИЯ**

А. А. АРОЯН

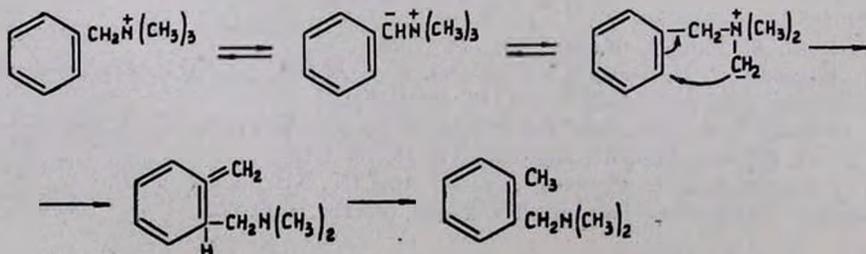
С целью получения аналогов бретилия, представляющих интерес для испытания их симпатолитических свойств, исследована орто-заместительная перегруппировка некоторых замещенных солей бензилтриалкиламмония. При взаимодействии йодидов 4-алкоксибензилтриметиламмония с амидом натрия в жидком аммиаке получают соответствующие 2-метил-5-алкоксибензидиметиламины. При  $-75^\circ$  одновременно с перегруппировкой отщепляется диметиламин и получаются 4-алкокситолуолы. Йодиды 4-этоксibenзилтриэтил- и 4-этоксibenзилдиэтилметиламмония в условиях опыта подвергаются  $\beta$ -расщеплению и образуют 4-этоксibenзилдиэтил- и -метилэтиламины, а йодметилат 1-(4-метоксibenзил)-пиперидина (VII) перегруппировывается нормально, с образованием VIII. Йодид 3-карбметокси-4-метоксibenзилтриметиламмония (IX), одновременно с перегруппировкой, подвергается аминолизу с образованием XII.

Ранее были синтезированы соединения с общими формулами I и II, четвертичные соли которых являются аналогами бретилия (III) и представляют интерес для испытания их симпатолитических свойств [1].

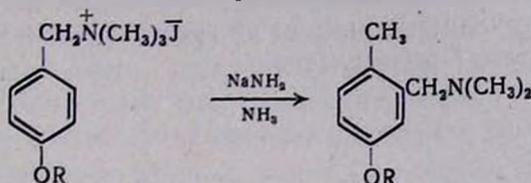


$R = CH_3 - C_7H_{11}; R' = CH_3, C_2H_5; X = CH_3, Br, COOCH_3.$

С целью получения других соединений этого ряда в настоящей работе исследована орто-заместительная перегруппировка четвертичных солей триметилбензиламмония с различными радикалами в ароматическом ядре и некоторых других соединений аналогичной структуры. Эту реакцию впервые наблюдал Соммле [2], в дальнейшем исследовали Хаузер и сотрудники [3]. Механизм перегруппировки согласно Хаузеру представляется следующим образом [4]:



Перегруппировку йодидов 4-алкоксибензилтриметиламмония, мы проводили действием амида натрия в жидком аммиаке при  $-33^\circ$ .

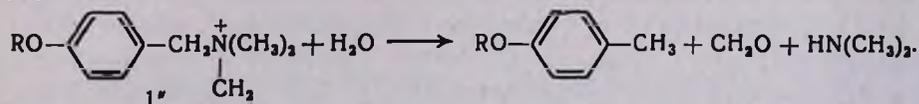


$R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}$ .

Выходы соответствующих 2-метил-5-алкоксибензилдиметиламинов составляют 90—95%. Оказалось, что выход продукта и направление реакции зависят от температуры проведения перегруппировки. Как было показано на примерах йодидов 4-метокси- и 4-этоксibenзилтриметиламмония, при проведении реакции при  $-70^\circ$ ,  $-75^\circ$ , помимо соответствующего амина (40,2% и 38,8%), получается также некоторое количество 4-метокси- и 4-этокситолуолов (36% и 30,8%), идентифицированных сравнением их физико-химических констант и ИК-спектров с таковыми соответствующих эфиров, полученных алкилированием *п*-крезола йодистыми метилом и этилом.

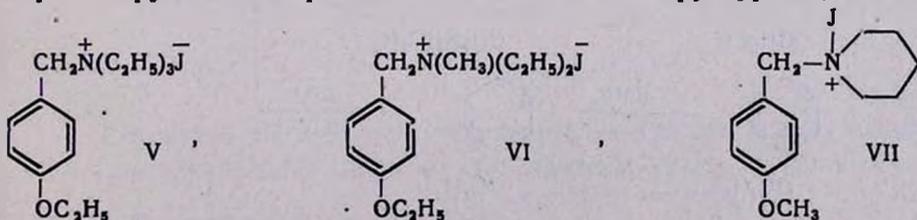
Образование мономерного ароматического углеводорода при изомеризации Соммле, Кантор и Хаузер наблюдали при взаимодействии амида натрия и йодистого 1,4,6-триметилбензилдиметиламмония, где исключена возможность орто-заместительной перегруппировки [3].

В нашем примере это, по-видимому, объясняется тем, что при низкой температуре ( $-75^\circ$ ) значительно уменьшается скорость как образования ильида 1'', так и его перегруппировки до конечного третичного амина, и в результате гидролиза 1'' получают диметиламин, формальдегид и соответствующий 4-алкокситолуол:



При растворении в 10%-ной соляной кислоте продуктов, полученных в результате перегруппировки при  $-33^\circ$ , остается очень незначительное количество нейтральных продуктов, которые представляют собой эфиры *п*-крезола. Это свидетельствует о том, что при  $-33^\circ$  также протекает приведенная выше реакция, но в значительно меньшей степени.

Было интересно исследовать взаимодействие амида натрия с некоторыми другими четвертичными солями той же структуры V, VI и VII:



Из йодистого 4-этоксibenзилтриэтиламмония (V) в результате реакции получается 4-этоксibenзилдиэтиламин, что установлено сравнением физикохимических констант и ИК-спектров (рис. 1). Образование 4-этоксibenзилдиэтиламина из четвертичной соли V можно представить в результате  $\beta$ -расщепления.

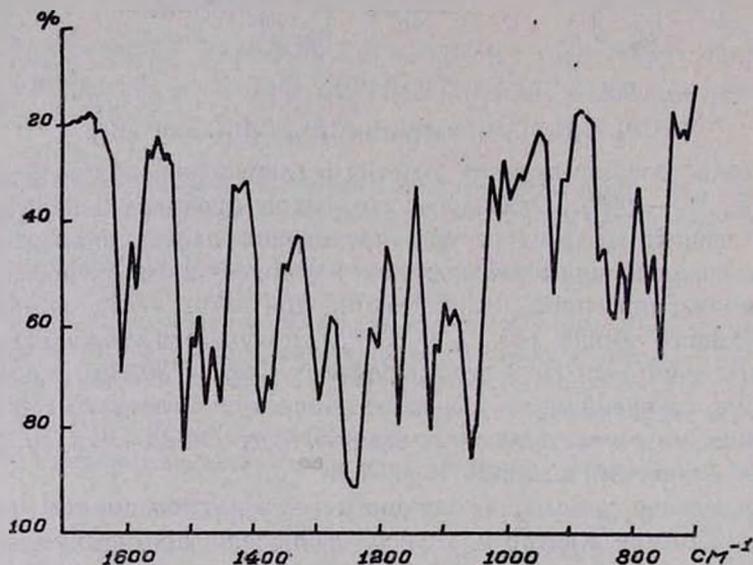
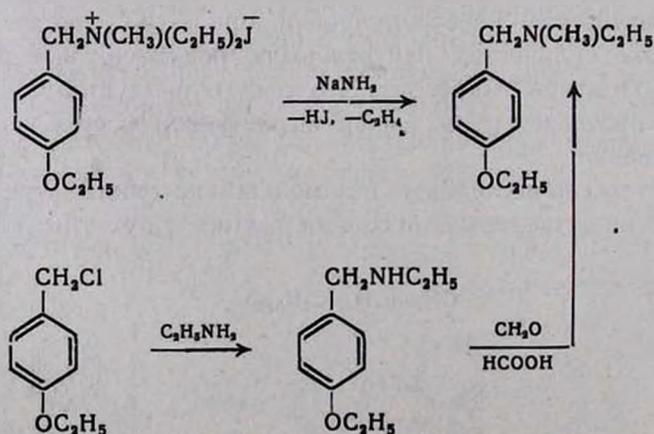


Рис. 1.

Из четвертичной соли VI в тех же условиях получается амин с т. кип.  $97-99/1$  мм;  $d_4^{20}$  0,9494,  $n_D^{20}$  1,5070. Этот продукт при окислении марганцевокислым калием в щелочной среде дает 4-этоксibenзойную кислоту с т. пл.  $194-195^\circ$ , что доказывает наличие одного заместителя в положении-4 по отношению к этоксильной группе. Исходя из данных, полученных при реакции с соединением V, можно было предположить, что в этом случае также протекает  $\beta$ -расщепление с образованием 4-этоксibenзилметилэтиламина. Для установления этого мы синтезировали тот же амин по следующей схеме:



Сравнение ИК-спектров соединений, полученных двумя различными путями, показывает их большое сходство (рис. 2). Единственное расхождение—это незначительное поглощение в областях  $878\text{ см}^{-1}$  и  $1494\text{ см}^{-1}$  в спектре продукта, полученного по первой схеме. Хроматографирование этого продукта в тонком слое окиси алюминия (активность II, подвижная фаза эфир:петролейный эфир 1:1) показывает наличие в нем, кроме основного продукта ( $R_F = 0,59$ ) и незначительного количества другого амина ( $R_F = 0,84$ ), представляющего, вероятнее всего, перегруппированный продукт, с т. кип. близкой к нему.

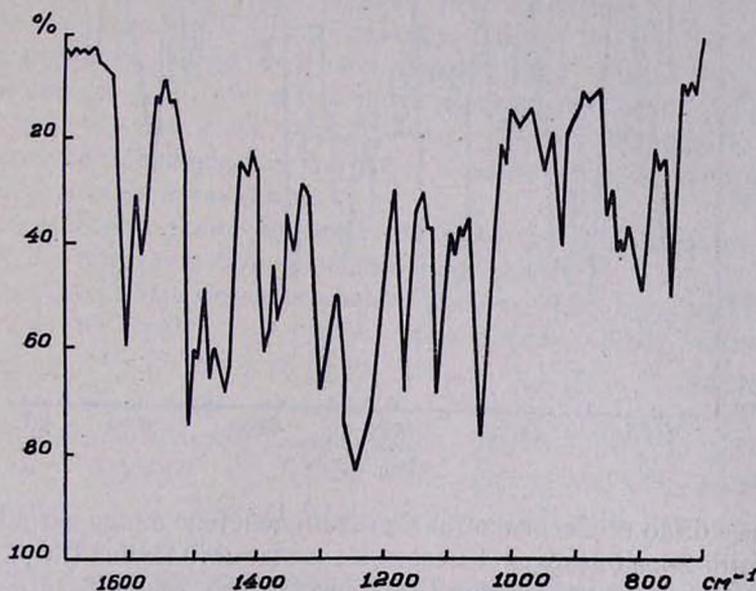
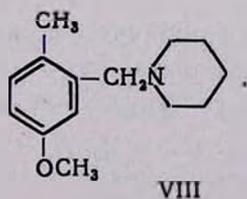


Рис. 2.

Эти результаты согласуются с данными Хаузера и Вайнгаймера, которые проводили аналогичные исследования с солями бензилтрипропил- и бензилдипропилметиламмония [5].

Перегруппировка соли VII протекает в основном нормально, в результате чего получается 1-(2-метил-5-метоксибензил)пиперидин (VIII):



Структура последнего установлена его окислением до 2-метил-5-метоксибензойной кислоты, ИК-спектром (рис. 3), данными эле-

ментарного анализа и другими физико-химическими константами. Однако, хроматографирование полученного продукта на окиси алюминия показывает кроме основного продукта ( $R_F = 0,70$ ) наличие и незначительного количества второго компонента с  $R_F = 0,79$ , совпадающим со значением  $R_F$  исходного 1-(4-метоксибензил)пиперидина.

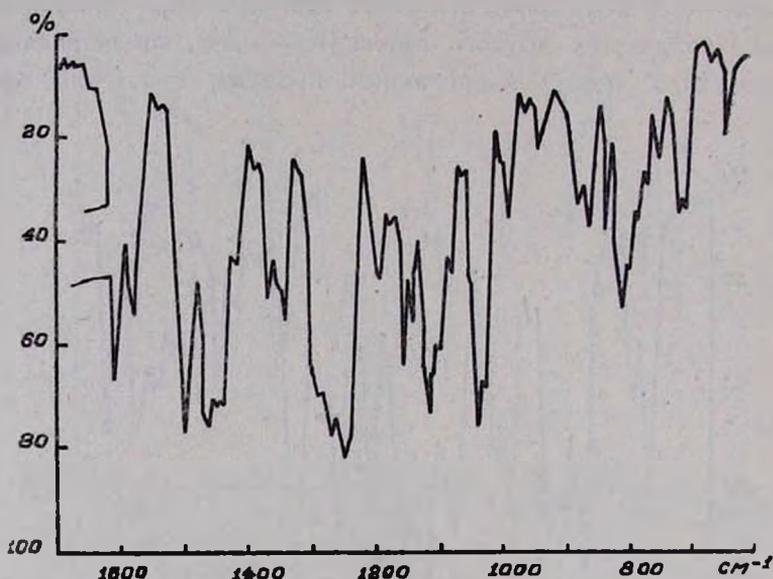
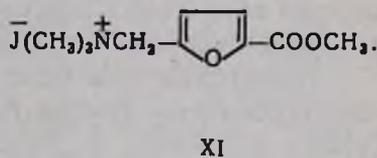
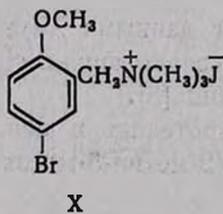
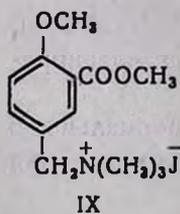
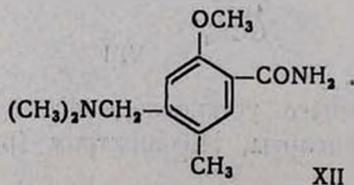


Рис. 3.

Нами было исследовано также взаимодействие амида натрия с йод-метилатами 2-карбметокси-4-метоксибензилдиметиламина (IX), 2-метокси-5-бромбензилдиметиламина (X) и метилового эфира 5-диметиламиногетилфуран-2-карбоновой кислоты (XI):



Из соли IX получается продукт с т. пл. 144<sup>а</sup>, данные элементарного анализа которого соответствуют амиду перегруппированного продукта, вероятнее всего со структурой XII:



Однако, положение диметиламинометильной группы окончательно не установлено.

Из реакций X и XI с амидом натрия нам не удалось выделить продуктов с определенной структурой.

### Экспериментальная часть

**4-Алкоксибензилдиметиламины.** Смесь 0,1 моля 4-алкоксибензилхлорида [6] и 9,9 г (0,22 моля) диметиламина, растворенного в 150 мл абсолютного бензола, оставляют при комнатной температуре на ночь и затем нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов. По охлаждении приливают 10%-ную соляную кислоту до кислой реакции на конго, отделяют бензолный слой. Водный слой нейтрализуют поташом, приливают около 5 мл концентрированного раствора едкого натра и маслянистый слой экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над сернокислым натрием, и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

4-Алкоксибензилдиметиламины, содержащие радикалы от метоксильного до бутоксильного, описаны нами ранее [1].

**4-Амилоксибензилдиметиламин.** Выход 78,2%; т. кип. 129—132°/2,5 мм;  $d_4^{20}$  0,9347;  $n_D^{20}$  1,5001.  $M_{RD}$  найдено 69,66, вычислено 68,84. Найдено %: С 76,11; Н 10,52; N 6,34.  $C_{14}H_{23}NO$ . Вычислено %: С 75,97; Н 10,47; N 6,33.

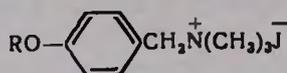
**4-Изоамилоксибензилдиметиламин.** Выход 77,8%; т. кип. 115—116°/0,5 мм;  $d_4^{20}$  0,9363;  $n_D^{20}$  1,4994.  $M_{RD}$  найдено 69,33, вычислено 68,84. Найдено %: С 75,82; Н 10,39; N 6,41.  $C_{14}H_{23}NO$ . Вычислено %: С 75,97; Н 10,47; N 6,33.

**Йодиды 4-алкоксибензилтриметиламмониев.** К раствору 0,2 моля 4-алкоксибензилдиметиламина в 200 мл абсолютного эфира при охлаждении ледяной водой приливают 33 г (0,25 моля) йодистого метила и оставляют на ночь, затем нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов. Четвертичные соли получают в виде масел, для кристаллизации которых иногда требуется несколько дней. При необходимости их растворяют в небольшом количестве абсолютного ацетона и осаждают абсолютным эфиром.

Выходы, т. пл. и данные элементарного анализа полученных соединений приведены в таблице 1.

**Перегруппировка четвертичных солей при —33°.** К суспензии амида натрия, полученного из 4,6 г (0,2 г-ат.) натрия и 150 мл жидкого аммиака в присутствии нескольких кристаллов азотнокислого железа при энергичном перемешивании, в течение 5—10 минут прибавляют 0,1 моля тонко измельченного йодида 4-алкоксибензилтриметиламмония. На этой и на следующей стадии приливают дополнительно такое количество жидкого аммиака, которое требуется для сохранения его первоначального объема. Смесь перемешивают еще 1,5—2 часа и осторожно прибавляют к ней 4,5 г хлористого аммония.

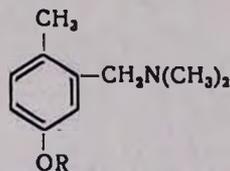
Таблица 1

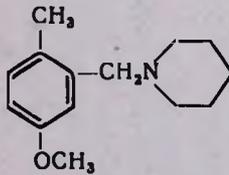


R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ, J в %	
				найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	95,5	131—133	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> NOJ	41,59	41,31
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	96,3	138—140	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> NOJ	39,65	39,51
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	94,2	104—105	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> NOJ	37,92	37,86
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	92,5	136—138	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> NOJ	38,01	37,86
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	96,5	103—104	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> NOJ	36,52	36,34
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	93,4	117—119	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> NOJ	35,15	34,93
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	92,6	143—145	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> NOJ	35,22	34,93
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-  -CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> J <sup>-</sup>	86,5	—	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> NOJ	35,91	36,34
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-  -CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> J <sup>-</sup>	84,2	—	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> NOJ	34,48	34,93
CH <sub>3</sub> O-  -CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> J <sup>-</sup>	91,3	180—181	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> NOJ	36,51	36,60

Затем приливают 20—25 мл воды и продолжают перемешивать, пока температура смеси не достигнет комнатной. Маслянистый слой экстрагируют эфиром, высушивают над безводным сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выходы, некоторые физико-химические константы, данные элементарного анализа и т. пл. хлоргидратов, йодметилатов и йодэтилатов полученных аминоксидов приведены в таблице 2.

*Перегруппировка четвертичных солей при -70°.* Реакцию проводят аналогично вышеописанному, но с охлаждением реакционной колбы смесью сухого льда и ацетона (температура бани -70—75°). Из 30,7 г (0,1 моля) йодистого 4-метоксибензилтриметиламмония получают 12,8 г вещества, кипящего при 40—96°/1 мм. Последнее растворяют в 10%-ной соляной кислоте, нейтральные продукты экстрагируют эфиром, эфирный экстракт высушивают над серноокислым натрием, и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход нейтрального продукта с т. кип. 44—45°/1 мм, (77—78°/20 мм), 4,4 г (36,0%);  $d_4^{20}$  0,9759;  $n_D^{20}$  1,5135. 4-Метокситолуол, полученный метилированием *p*-крезола йодистым метилом, имеет т. кип. 76—77°/20 мм,  $d_4^{20}$  0,9751;  $n_D^{20}$  1,5138. По литературным данным [7]  $d_{15}^{15}$  0,9757.



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ в %						Т. пл. солей в °С		
						найдено	вычислено	С		Н		N		хлор- гидраты	подмети- латы	подэти- латы
								найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено			
CH <sub>3</sub> *	91,5	93—94/1	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O	0,9761	1,5196	54,97	54,98	73,79	73,70	9,61	9,56	7,91	7,81	149—150	176—177	137—138
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92,3	102—103/1	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O	0,9568	1,5119	58,78	59,60	74,65	74,57	10,11	9,91	7,35	7,25	160—161	178—179	114—115
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	89,3	106—107/1	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O	0,9406	1,5048	64,67	64,22	75,28	75,31	10,35	10,21	6,85	6,76	131—132	145—146	—
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90,2	94—95/0,5	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O	0,9434	1,5048	64,46	64,22	75,61	75,31	10,38	10,21	6,92	6,76	134—135	159—160	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	90,5	114—115/1	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> O	0,9362	1,5052	69,61	68,84	76,12	75,97	10,62	10,47	6,25	6,33	146—147	140—141	89—90
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	90,3	125—126/1,5	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> O	0,9183	1,5038	73,42	73,45	76,63	76,54	10,85	10,71	6,10	5,95	124—125	141—142	—
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	90,5	118—119/1	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> O	0,9265	1,5018	74,51	73,45	76,36	76,54	10,86	10,71	5,89	5,95	129—131	147—148	—
	85,2	125—126/0,5	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O	1,0168	1,5339	67,04	66,63	76,29	76,66	9,88	9,65	6,65	6,39	—	180—181	—

\* По литературным данным (14), т. кип. 106—108,5/7,3 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5133.

Солянокислый слой нейтрализуют поташом, приливают 5 мл концентрированного раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Экстракт высушивают сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 2-метил-5-метоксибензилдиметиламина 7,2 г (40,2%).

Аналогичным образом из 32,1 г (0,1 моля) йодистого 4-этоксibenзилтриметиламмония получают 7,5 г (38,8%) 2-метил-5-этоксibenзилдиметиламина и 4,2 г (30,8%) 4-этокситолуола. Т. кип. 42—44°/0,5 мм,  $d_4^{20}$  0,9511;  $n_D^{20}$  1,5062. 4-Этокситолуол, полученный этилированием *п*-крезола йодистым этилом, кипит при 42—43°/0,5 мм,  $d_4^{20}$  0,9496;  $n_D^{20}$  1,5058. По литературным данным [8]  $n_D^{15}$  1,5107.

*Амид 2-метокси-4-диметиламинометил-5-метилбензойной кислоты (XII)*. 18,2 г (0,05 моля) йодметилата 4-метокси-3-карбметоксибензилдиметиламина (т. пл. 185—186°) подвергают ортозаместительной перегруппировке при —33°, как описано выше. После приливания воды реакционную смесь оставляют на ночь. Полученные кристаллы фильтруют и перекристаллизовывают из абсолютного ацетона. Выход 3,6 г (32,4%), т. пл. 144—145°. Найдено %: С 65,12; Н 8,10; N 13,02.  $C_{13}H_{18}N_2O_2$ . Вычислено % С 64,83; Н 8,16; N 12,60.

*4-Этоксibenзилэтиламин*. Получают из 17,0 г (0,1 моля) 4-этоксibenзилхлорида и 13,5 г (0,3 моля) этиламина, растворенного в 150 мл абсолютного бензола, аналогично описанному для 4-алкоксибензилдиметиламинов. Продукт реакции перегоняется при 93—95°/1 мм. Выход 7,2 г (40,2%),  $d_4^{20}$  0,9717;  $n_D^{20}$  1,5138.  $MR_D$  найдено 55,53, вычислено 54,64. Найдено %: С 73,80; Н 9,67; N 7,93.  $C_{11}H_{17}NO$ . Вычислено %: С 73,70; Н 9,56; N 7,81. Хлоргидрат плавится при 170—171°.

*4-Этоксibenзилметилэтиламин*. Смесь 3,6 г (0,02 моля) 4-этоксibenзилэтиламина, 3,6 г формалина и 3,5 г 85%-ной муравьиной кислоты нагревают на водяной бане в течение 2-х часов, а затем кипятят на колбонагревателе 6 часов. Приливают 2—3 мл концентрированной соляной кислоты и отгоняют летучие фракции на водяной бане в вакууме водоструйного насоса. Сиропобразный остаток растворяют в 15 мл воды, приливают концентрированный раствор едкого натра до щелочной реакции и экстрагируют эфиром. Экстракт высушивают сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Продукт реакции перегоняется при 97—98°/1 мм. Выход 3,15 г (81,9%),  $d_4^{20}$  0,9489,  $n_D^{20}$  1,5052.  $MR_D$  найдено 60,45, вычислено 59,60. Найдено %: С 74,81; Н 10,10; N 7,32.  $C_{12}H_{19}NO$ . Вычислено %: С 74,57; Н 9,91; N 7,25. Хлоргидрат плавится при 99—100°.

*4-Этоксibenзилметилэтиламин* получается с 72,5% выходом из йодистого 4-этоксibenзилдиэтилметиламмония и амида натрия описанным выше способом; т. кип. 97—99°/1 мм,  $d_4^{20}$  0,9494;  $n_D^{20}$  1,5070;

MR<sub>D</sub> найдено 60,59, вычислено 59,60. Найдено %: С 75,05; Н 10,37; N 7,21. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>NO. Вычислено %: С 74,57; Н 9,91; N 7,25. Хлоргидрат плавится при 95—97°.

*Окисление 4-этоксibenзилметилэтиламина* (полученного из четвертичной соли). К смеси 3,2 г амина, 1,5 г едкого кали и 50 мл воды при энергичном перемешивании и нагревании на водяной бане в течение двух часов небольшими порциями прибавляют 7 г марганцевокислого калия. Затем перемешивание и нагревание продолжают еще 4 часа. По охлаждении фильтруют, фильтр промывают 10—15 мл воды, затем 20—30 мл эфира. Отделяют эфирный слой, водный подкисляют соляной кислотой и отсасывают полученные кристаллы. Выход 0,85 г, т. пл. 194—195°. По литературным данным [9] 4-этоксibenзойная кислота плавится при 194—195°.

Из эфирного экстракта после удаления эфира получают 1,3 г не вошедшего в реакцию амина.

Аналогичным образом из VIII получают 0,75 г 2-метил-5-метоксibenзойной кислоты. Т. пл. 145—146°. По литературным данным [10] т. пл. 146°. Из эфирного экстракта получают 1,35 г не вошедшего в реакцию VIII.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 23 III 1966

**ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԲԵՆԶԻԼՏՐԻԱԼԿԻԼ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱԿԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՂԵՐԻ ՕՐԹՕ -ՏԵՂԱԿԱԼՄԱՆ ՎԵՐԱԽՄԱՎՈՐՈՒՄԸ**

**2. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ**

**Ա մ փ ո փ ու մ**

Միմպատոլիտիկ հատկութիւնները փորձարկելու համար հետաքրքրութիւն ներկայացնող բրետիլիումի անալոգներ ստանալու նպատակով ուսումնասիրված է տեղակալված բենզիլտրիմեթիլամոնիումական մի քանի աղբրի օրթո-տեղակալման վերախմբավորումը: 4-Ալկոքսիբենզիլտրիալկիլամոնիումի լոգիդների և նատրիումի ամիդի փոխազդմամբ հեղուկ ամոնիակում —33°-ում 90—95%<sup>1</sup> ելքերով ստացվում են համապատասխան 2-մեթիլ-6-ալկոքսիբենզիլտրիմեթիլամոնիւններ: Ռեակցիան —75°-ում կատարելիս վերախմբավորման հետ միաժամանակ ելանլուծներից պոկվում է դիմեթիլամին և առաջանում են 4-ալկոքսիտոլոլներ:

4-էթօքսիբենզիլտրիէթիլ- և 4-էթօքսիբենզիլտրիէթիլմեթիլամոնիումի լոգիդները նատրիումի ամիդի ներգործութեամբ —33°-ում ենթարկվում են β-ճեղքման, առաջացնելով 4-էթօքսիբենզիլտրիէթիլ- և 4-էթօքսիբենզիլմեթիլամոնիւններ: 1-(4-Մեթօքսիբենզիլ)-պիպերիդինը (VII) այդ պայմաններում վերախմբավորվում է նորմալ ձևով, առաջացնելով (VIII): 3-Կարբօքսի-4-մեթօքսիբենզիլտրիմեթիլամոնիումի լոգիդը (IX) վերախմբավորման հետ մեկտեղ ենթարկվում է ամինոլիզի, որի հետևանքով առաջացնում է (XII):

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Т. В. Овсепян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 275 (1960); 15, 263 (1962); А. А. Ароян, там же, 15, 157 (1962); 17, 532 (1964); 19, 226 (1966).
2. M. Sommelet, C. r., 205, 56 (1937).
3. S. W. Kantor, Ch. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 73, 4122 (1951).
4. Ch. R. Hauser, S. W. Kantor, J. Am. Chem. Soc., 73, 1437 (1951); A. R. Lapley, R. H. Becker, Tetrah., 21, 2365 (1965); W. H. Puterbaugh, Ch. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 86, 1105 (1965); F. N. Jones, Ch. R. Hauser, J. Org. Chem., 26, 2979 (1961).
5. Ch. R. Hauser, A. J. Weinheimer, J. Am. Chem. Soc., 76, 1264 (1954).
6. А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) 36, 21 (1952).
7. W. Perkin, J. Chem. Soc., 69, 1187 (1896).
8. Roberts, Alleman, J. Am. Chem. Soc., 33, 391 (1911).
9. R. E. Lutz, J. Org. Chem., 12, 617 (1947).
10. O. Jacobson, Ber., 16, 1964 (1883).
11. W. Q. Beard, Ch. R. Hauser, J. Org. Chem., 25, 334 (1960).

УДК 541.63+547.751+547.834.2

## ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XVII. 3-АЛКИЛ-12b-МЕТИЛ-1,2,3,4,6,7,12,12b-ОКТАГИДРОИНДОЛО-(2,3-а)-  
ХИНОЛИЗИНЫФ. Р. ШИРОЯН, Л. В. ХАЖАКЯН, А. Р. МКРТЧЯН, А. Г. ТЕРЗЯН и  
Г. Т. ТАТЕВОСЯН

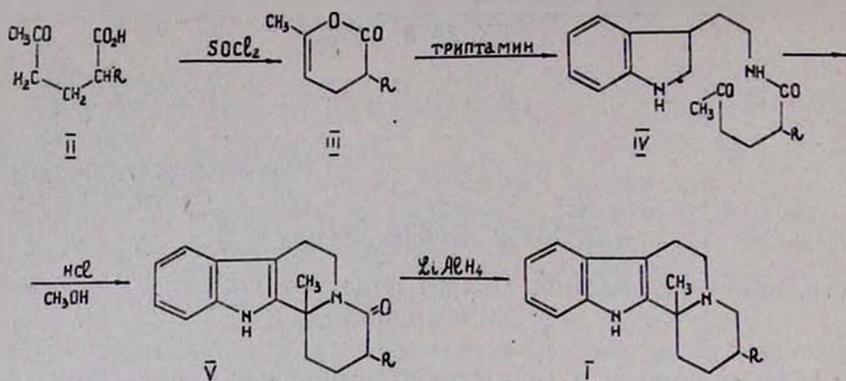
Описан синтез некоторых 3-алкил-12b-метил-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло-(2,3-а)-хинолизинов общей формулы (I), полученных с целью последующего изучения их фармакологических свойств. Рассмотрение ИК- и ЯМР-спектров показало, что в основаниях (I) хинолизидиновое ядро имеет *транс* конформацию, и алкильные группы при центрах асимметрии С-3 и С-12b находятся в *цис* расположении.

Исследования последних лет показали, что ганглиоблокирующая и гипотензивная активность галоидоводородных солей вторичных и третичных аминов повышается с увеличением числа алкильных групп при основном атоме азота и смежных с ним углеродных атомах.

В ряду хлоргидратов аминов жирного, циклогексанового и пиперидинового рядов эта закономерность была обнаружена работами Противы и сотрудников [1], а также и других авторов [2, 3]. Соединения гипотензивного действия были найдены и в ряду синтезированных ранее [4] метилированных в тетрагидропиридиновом кольце 3,4,5,6-тетрагидро- $\beta$ -карболинов.

Структурными аналогами алкилированных тетрагидро- $\beta$ -карболинов являются октагидропроизводные индоло-(2,3-а)-хинолизина; эти тетрациклические основания, кольцевая система которых составляет важнейший фрагмент йохимбиновых и гетеройохимбиновых алкалоидов, могут рассматриваться как двузамещенные в положениях 3 и 4 тетрагидро- $\beta$ -карболины, в которых заместители образуют дополнительное гетероциклическое кольцо. С другой стороны, в литературе имеются указания на то, что соединения индоло-(2,3-а)-хинолизидинового ряда являются депрессантами центральной нервной системы; в некоторых патентах они рекомендуются в качестве седативных средств [5].

Приведенные литературные данные побудили нас синтезировать ряд замещенных 1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло-(2,3-а)хинолизинов (I) с целью последующего изучения их биологических свойств. Основания (I) синтезированы по приведенной ниже схеме; этим же путем Винтерфельд получил ранее незамещенный в положении 3 12b-метилоктагидроиндоло-(2,3-а)хинолизин (I, R=H) [6].



Эноллактоны (III) получались ранее [7] нагреванием кетокислот (II) с большим избытком уксусного ангидрида. Этот метод неудобен тем, что близость температур кипения уксусного ангидрида и образующихся эноллактонов затрудняет получение последних в чистом виде. Оказалось удобнее получать соединения (III) нагреванием кетокислот (II) с небольшим избытком хлористого тионила в бензольном растворе; в этих условиях эноллактоны (III) после одной перегонки получают в чистом виде с выходами, колеблющимися в пределах 50–60%.

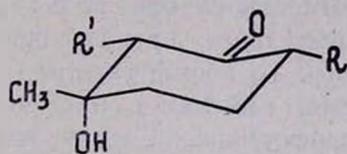
Конденсация лактонов (III) с триптамином осуществлялась кипячением раствора эквимольных количеств компонентов в сухом бензоле. Триптамиды (IV) кетокислот (II) получались с выходами, колеблющимися в широких пределах 56–90%, причем наблюдалось понижение выхода с увеличением алкильного радикала R. Циклодегидратация амидов (IV) в тетрациклические лактамы (V) проводилась кипячением метанольных растворов соединений (IV), содержащих небольшое количество соляной кислоты; лактамы (V) получались с выходами в 82–96%.

Лактамы (V) восстанавливались алюмогидридом лития в тетрагидрофуране; выходы оснований (I) составляли 44–68%. В ЯМР-спектре основания (I, R=H) имеется сигнал метильных протонов при 1,9 м. д., свидетельствующий о наличии группы  $\text{>C}-\text{CH}_3$  [6, 11]. Это обстоятельство, а также отрицательная цветная реакция Эрлиха, указывающая на отсутствие свободных положений 2 и 3 индольного ядра, подтверждают образование тетрациклической системы октагидроиндоло-(2,3-а)-хинолизина.

Основания (I, R≠H) содержат два центра асимметрии и, следовательно, могут существовать в виде двух диастереоизомеров; однако, во всех случаях был получен только один из возможных диастереоизомеров. Следовательно, та стадия синтеза, в которой образуется второй центр асимметрии, протекает стереоселективно.

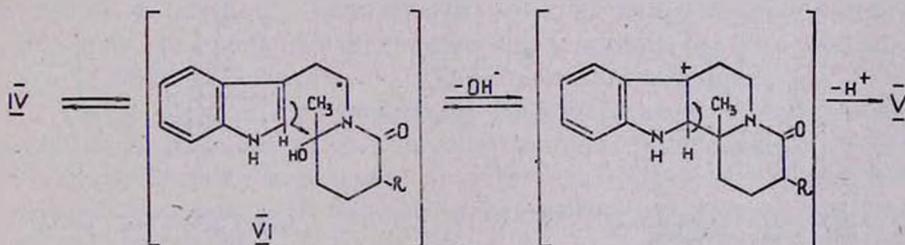
Циклизация кетоамидов (IV) в тетрациклические лактамы (V), несомненно, происходит через промежуточное образование карбинол-

амидов (VI) [6]. В этой стадии, представляющей собой катализируемую протонами внутримолекулярную реакцию присоединения нуклеофильной амидной группы к карбонилу, и происходит образование второго асимметрического атома углерода. Поскольку превращение  $IV \rightleftharpoons VI$  является обратимым процессом конфигурация образующегося карбиноламида должна определяться не кинетическими факторами, а относительной термодинамической устойчивостью двух возможных изомеров. Более устойчивым должен быть изомер с *транс* расположением заместителей  $CH_3$  и  $R$ , имеющий в своей благоприятной конформации экваториально связанные алкильные заместители и аксиальную гидроксильную группу [9].



$R' = \beta$ -(индолил-3)этил.

Поскольку процесс протекает стереоспецифично, последующее превращение карбиноламида (VI) в тетрациклический лактам (V) протекает, по-видимому, по механизму  $S_N2$ , а не  $S_N1$ , так как в последнем случае взаимодействие остатка индолил-2 с плоским карбониевым ионом, вероятно происходило бы не стереоспецифично. Внутримолекулярная нуклеофильная атака карбинольного атома углерода остатком индолил-2, сопровождающаяся обращением конфигурации, должна привести к образованию тетрациклического лактама с *цис* расположением заместителей  $CH_3$  и  $R$ .



Индолохинолизиновые основания (I), подобно другим замещенным хинолизидам и бензохинолизидам, являются нежесткими, подвижными системами, конформация которых должна определяться относительной термодинамической стабильностью возможных конформеров.

Известно, что незамещенный хинолизидин практически полностью существует в более устойчивой *транс* конформации, в которой атом водорода при угловом углеродном атоме C-10 и свободная электронная пара третичного азота находятся в *транс*-диаксиальном положении. Однако, наличие ангулярной метильной группы при C-12b в основаниях (I) несколько изменяет относительную устойчивость *цис* и *транс* конформаций. В *транс* конформации оснований (I) ангулярная метильная

группа пространственно взаимодействует с тремя атомами водорода, находящимися в 1,3-диаксиальном положении, и это должно снижать устойчивость *транс* конформера и в какой-то степени смещать равновесие в сторону *цис* конформера, в котором угловая метильная группа аксиальна только по отношению к одному из колец и пространственно взаимодействует только с двумя аксиальными атомами водорода того же кольца. Тем не менее, имеющий угловую метильную группу 10-метилхинолизидин, в котором энергетическое соотношение *цис* и *транс* конформаций должно быть близким к энергетическому соотношению конформаций оснований (1), существует, как показали спектральные исследования Больмана [12], преимущественно в *транс* конформации. Более того, на основании термодинамических расчетов Аарон [13] пришел к заключению, что в обычных условиях *цис* конформация в 10-метилхинолизидине составляет менее одного процента.

В ИК-спектрах оснований (1,  $R=H, CH_3, C_2H_5$ ) имеются „больмановские“ полосы поглощения при  $2750$  и  $2770\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1), что подтверждает значительное преобладание *транс* конформации хинолизидиновой системы. То обстоятельство, что интенсивность этих полос сравнительно мала, возможно, объясняется наличием некоторого количества *цис* конформера, а также тем, что свободная электронная пара азота находится в *транс*-диаксиальном положении по отношению не к трем, как в самом хинолизидине, а только к двум аксиальным атомам водорода; так была объяснена малая интенсивность „больмановских“ полос в 10-метилхинолизидине [12] и в 3-метилтиохимбане [14].

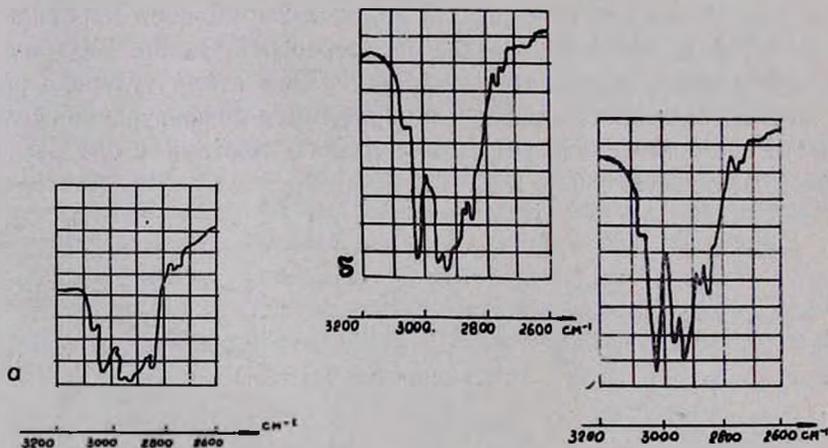


Рис. 1.

Рассмотренный выше механизм образования лактамов (V) привел к заключению, что в этих соединениях, а следовательно и в основаниях (1,  $R \neq H$ ) должно быть *цис* расположение заместителей при C-3 и C-12b. Для строгого определения относительной конфигурации заместителей в кольце D был использован метод, предложенный Ван Бинстом и сотрудниками [15], заключающийся в спектральном определении константы ассоциации, характеризующей интенсивность образования водородной связи исследуемым основанием с донором протонов — фенолом. Для получения более точных данных нами было не-

сколько изменено выражение константы ассоциации. Ван Бинст и со-трудники выражают эту константу как произведение обратной кон-центрации исследуемого основания на отношение интенсивности погло-щения гидроксильной группы донора в присутствии основания ( $A$ ) к разности интенсивности поглощения той же группы донора в отсут-ствии основания ( $A_0$ ) и величины  $A$ :

$$K = \frac{A}{A_0 - A} \cdot \frac{1}{[b]}$$

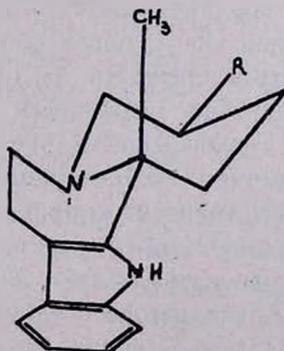
В этом случае исследуются два раствора (раствор фенола и раствор фенола с основанием) и незначительные различия в концен-трации фенола могут привести некоторую неточность в получаемые результаты. Нами же константа ассоциации  $K$  выражается следующим соотношением:

$$K = \frac{A_{\text{связ.}}}{A_{\text{связ.}} - A_{\text{своб.}}} \cdot \frac{1}{[b]}$$

где  $A_{\text{связ.}}$  — интенсивность поглощения фенольного гидроксила, комп-лексно связанного с амином (высота пика при  $3480 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ ),  $A_{\text{своб.}}$  — интенсивность поглощения свободного гидроксила фенола в том же растворе (высота пика при  $3600 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ ),  $[b]$  — концентрация исследуемого основания. Это выражение дает возможность опреде-лить константу ассоциации основания путем измерения интенсивности двух полос поглощения одного и того же раствора, что исключает влияние возможных различий в концентрациях донора.

Для оснований ( $I$ ,  $R=H$  и  $R=CH_3$ ) получены практически оди-наковые значения константы ассоциации (12,38 и 12,23 соответственно). Этот результат свидетельствует о том, что в основаниях ( $I$ ,  $R \neq H$ ) заместитель  $R$  связан экваториально, так как аксиальная метильная группа в ( $I$ ,  $R=CH_3$ ), находясь в 1,3-диаксиальном положении со свободной электронной парой азота, должна была бы экранировать ее и, следовательно, снижать значение константы ассоциации.

Таким образом, в основаниях ( $I$ ,  $R \neq H$ ) радикал  $R$  связан эква-ториально и, следовательно, находится в *цис* положении по отноше-нию к аксиальной метильной группе при C-12b. Пространственное строение оснований ( $I$ ) можно представить следующей конформа-ционной формулой



О биологических свойствах оснований (I) будет сообщено отдельно.

### Экспериментальная часть

Исходные  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -ацетилмасляные кислоты (II) синтезировались по разработанным ранее прописям [16].

2-Оксо-3-алкил-6-метил-2,3-дигидропираны (III). Раствор 0,1 моля кетокислоты (II) и 0,11—0,12 моля хлористого тионила в 100—120 мл сухого бензола кипятился с обратным холодильником в течение 5—6 часов, после чего бензол и избыток хлористого тионила отгонялись при уменьшенном давлении (водоструйный насос). Остаток перегонялся в вакууме. Выходы и константы полученных эноллактонов приведены в таблице 1.

Таблица 1

III R=	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ			
						найдено	вычислено	найдено, %		вычислено, %	
								С	Н	С	Н
H*	51,5	72—76/7	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,0932	1,4692	28,85	28,89	63,96	7,22	64,28	7,14
CH <sub>3</sub>	44,3	64—66/5	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1,0372	1,4621	33,44	33,11	65,73	8,14	66,66	7,94
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> **	47,05	73—74/2	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1,0226	1,4638	37,82	38,29	68,55	8,24	68,57	8,57
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ***	62,3	87—90/1,5	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	0,9865	1,4628	43,03	42,94	69,79	8,78	70,13	9,09
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ****	62,7	120—121/7	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0,9998	1,4663	46,94	47,58	71,58	9,88	71,42	9,52

\* Получено ранее [7а].

\*\* По литературным данным: т. кип. 83—84°/7 мм;  $d_4^{20}$  1,020;  $n_D^{20}$  1,4595 [7б].

\*\*\* По литературным данным т. кип. 96—99°/6 мм;  $d_4^{20}$  0,992;  $n_D^{20}$  1,4608 [7б].

\*\*\*\* По литературным данным т. кип. 109—114°/6 мм;  $d_4^{20}$  0,9748;  $n_D^{20}$  1,4600 [7б].

Триптамыды  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -ацетилмасляных кислот (IV). Раствор 8 г (0,05 моля) триптамина в 250 мл сухого бензола кипятился с обратным холодильником, соединенным с колбой через водоотделитель, до прекращения выделения влаги, после чего прибавлялось 0,05 моля эноллактона (III) и смесь кипятилась 1—1,5 часа. При охлаждении бензольного раствора обычно осаждалась часть кристаллического триптамида (IV). После фильтрования часть фильтрата отгонялась под уменьшенным давлением (водоструйный насос), и из остатка осаждалась основная часть триптамида прибавлением двойного объема петролейного эфира. Соединенный продукт промывался на фильтре 5%-ным раствором едкого натра, затем 5%-ной соляной кислотой, водой и высушивался в эксикаторе с едким кали. Выходы и константы триптамидов (IV) даны в таблице 2.

Таблица 2

IV, R=	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	А н а л и з					
				найдено, %			вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
H*	90,0	125	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70,23	7,11	9,98	70,58	7,35	10,28
CH <sub>3</sub>	61,9	111—112	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71,30	7,88	9,77	71,32	7,69	9,79
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62,6	104—105	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71,69	8,30	9,67	72,00	8,00	9,33
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	77,07	101—102	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72,75	7,85	8,78	72,61	8,21	8,91
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	56,07	94—95	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	73,59	8,61	8,18	73,17	8,53	8,53

\* По литературным данным т. пл. 128° [6].

*3-Алкил-4-оксо-12b-метил-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло(2,3-а)хинолизины (V)*. Раствор 0,05 моля триптамида (IV) в 200 мл метанола, содержащего 5 мл концентрированной соляной кислоты, кипятился с обратным холодильником в течение 3 часов, после чего отгонялось около 100 мл метанола. При охлаждении оставшегося раствора из него выпадали бесцветные кристаллы тетрациклического лактама (V). Кристаллы отфильтровывались и промывались небольшим количеством метанола. Из фильтрата при его разбавлении водой выделялась основная масса продукта реакции, слегка окрашенного в светло-розовый цвет. Выходы и константы лактамов (V) приведены в таблице 3.

Таблица 3

V, R=	Выход в %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з					
				найдено, %			вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
H*	87,9	256	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	75,23	6,76	10,65	75,59	7,08	11,02
CH <sub>3</sub>	81,3	287—288	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	76,54	7,70	10,15	76,11	7,46	10,44
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82,6	238—239	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	76,80	8,09	9,80	76,59	7,80	9,78
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	92,9	190—191	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	77,29	8,40	9,01	77,02	8,10	9,45
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	96,1	205—206	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	77,80	8,47	9,29	77,41	8,38	9,03

\* По литературным данным т. пл. 258° [6].

*3-Алкил-12b-метил-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло(2,3-а)-хинолизины (I)*. К раствору 6,8 г (0,18 моля) алюмогидрида лития в 260 мл эфира при перемешивании частыми каплями или тонкой струей прибавлялся раствор 0,03 моля тетрациклического лактама (V) в 350 мл сухого тетрагидрофурана с такой скоростью, чтобы эфир рав

Таблица 4

I, R=	Выход в %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з						Хлоргидрат			Йодметилат		
				найдено, %			вычислено, %			Т. пл., °C	Cl, %		Т. пл., °C	I, %	
				С	Н	N	С	Н	N		найде-но	вычис-ляе-м		найде-но	вычис-ляе-м
H*	44,2	130—131	$C_{16}H_{20}N_2$	79,70	8,84	11,93	79,97	8,39	11,66	230	12,66	12,83	252—253	33,23	33,24
$CH_3$	51,09	122—123	$C_{17}H_{22}N_2$	80,15	8,88	11,16	80,31	8,66	11,02	273—274	12,17	12,22	248—249	32,10	32,07
$C_2H_5$	68,5	138—139	$C_{18}H_{24}N_2$	80,61	8,88	10,80	80,59	8,95	10,44	284	11,95	11,51	255—256	30,47	30,97
$C_3H_7$	66,3	127	$C_{19}H_{26}N_2$	80,45	9,09	10,02	80,85	9,22	9,92	265	11,47	11,11	259—260	30,00	29,95
$C_4H_9$	60,0	112—113	$C_{20}H_{28}N_2$	81,11	9,47	9,15	81,08	9,46	9,45	223—224	10,63	10,74	260—261	28,47	28,99

\* По литературным данным т. пл. 139° [6].

номерно кипел. После прибавления перемешиваемая смесь кипятилась 12 часов. Разложение производилось при перемешивании осторожным прибавлением 10%-ного раствора едкого натра. Жидкость сливалась с осадка, последний с помощью эфира переносился на фильтр, отжимался и несколько раз промывался эфиром. Соединенный эфирно-тетрагидрофурановый раствор сушился над едким кали и большая часть растворителя отгонялась в вакууме водоструйного насоса. Обработкой оставшегося раствора (объем 200—250 мл) эфирным раствором хлористого водорода осаждался хлоргидрат продукта восстановления, который отфильтровывался и несколько раз промывался сухим эфиром.

Свободное основание (I), полученное обработкой водного раствора хлоргидрата щелочью, растворялось в эфире. Эфирный раствор высушенный над едким кали, очищался пропусканием через колонку с окисью алюминия и растворитель выпаривался. При растирании маслообразного янтарно-желтого продукта с петролейным эфиром вещество затвердевало, образуя светло-кремовые кристаллы.

Йодметилаты оснований (II) получались в эфирной среде. Выходы и свойства оснований (I) и их солей приведены в таблице 4.

При хроматографировании в тонком слое окиси алюминия (растворитель—эфир, детекция—парами йода) все основания (I) образовывали только одно пятно.

ЯМР-спектр основания (I, R = H) был снят на спектрометре РЯ — 2302 при частоте 60 мгц с внутренним эталоном — тетраметилсиланом.

ИК-спектры оснований (I, R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) снимались в хлороформных растворах на спектрометре ИК-10 с призмой из фтористого лития.

*Определение констант ассоциации оснований (I, R = H и R = CH<sub>3</sub>).*

ИК-спектры растворов фенола и основания (I, R = H), а также фенола и основания (I, R = CH<sub>3</sub>) в тетрахлорэтилене снимались в области 3400—3650 см<sup>-1</sup>. Для каждого раствора определялась интенсивность поглощения свободного (3605 ± 5 см<sup>-1</sup>) и комплексно связанного фенола (3480 ± 5 см<sup>-1</sup>) (см. рис. 2).

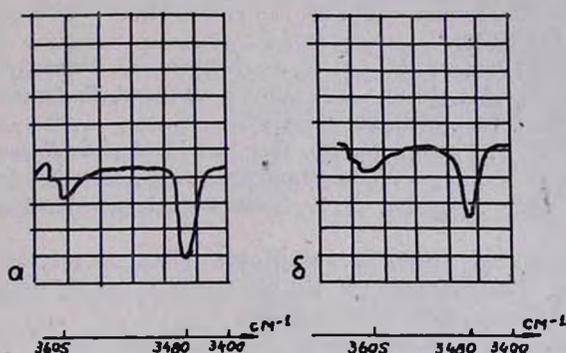


Рис. 2.

Концентрация аминов составляла 13 ммоль/литр, а фенола — 5 ммоль/литр. Расчеты, произведенные по приведенной выше, формуле, дали следующие значения  $K$ :

Для основания (I, R = H),

$$A_{\text{связ.}} - 19; A_{\text{своб.}} - 7,2; K = 12,38.$$

Для основания (I, R = CH<sub>3</sub>),

$$A_{\text{связ.}} - 13; A_{\text{своб.}} - 4,8; K = 12,23.$$

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 1 VIII 1966

### ԻՆՎՈՒԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XVII. 3-ԱԼԿԻԼ-12b-ՄԵԹԻԼ-1.2.3.4.6.7.12.12b-048ԱՀԻԴՐՈՒՆԴՈՒԱ(2,3-ա) ԽԻՆՈՒԻԶԻՆՆԵՐ  
Յ. Ռ. ՇԻՐՈՑԱՆ, Լ. Վ. ԽԱԺԱՎՅԱՆ, Ա. Ռ. ՄՎՐՏՅԱՆ, Ա. Գ. ԹԵՐԶՅԱՆ Ե Գ. Տ. ԹԱԿՎՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազա ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության նպատակով սինթեզվել են (I) կառույց ունեցող մի քանի տեղակալած օկտանհիդրոինդոլա(2,3-ա) խինոլիդիններ:

Այդ միացութիւններն ստացվել են  $\alpha$ -ալիլիլ- $\gamma$ -ացետիլկարագաթթուների էնոլլակտոնների հետ տրիպտամինի կոնդենսումով, զուացող տրիպտամինների ցիկլացումով տետրացիկլիկ լակտամների և լիթիումի ալլումահիդրիդով վերջիններիս վերականգնումով: Ստացված հիմքերի (I) տարածական կառուցը պարզված է ՄՄՌ և ԻՎ-սպեկտրների միջոցով. հաստատված է, որ C և D օղակները կազմում են տրանս-սինտլիզիմալին սխեմա, իսկ D օղակում գտնվող  $\text{CH}_3$  և R տեղակալիչները ունեն ցիս դասավորութիւն:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Z. J. Vejdělek, M. Protiva, Chem. Listy 52, 2370 (1958); M. Protiva, M. Rajšner, V. Trčka, M. Vanacek, Z. J. Vejdělek, Experientia 15, 54 (1959); Z. J. Vejdělek, M. Rajšner, M. Protiva, Coll. 25, 245 (1960); Z. J. Vejdělek, V. Trčka, Experientia 15, 215 (1959).
2. G. A. Stein, M. Sietzinger, H. Arnold, D. Reinhold, W. Geines, K. Pflister, J. Am. Chem. Soc. 78, 1514 (1958); J. H. Moyer, R. Ford, E. Dennis, C. A. Handley, Proc. Soc. Expt. Biol. Med. 90, 402 (1955).
3. A. Spinks, E. H. P. Young, Nature, 181, 1397 (1958); G. E. Lee, W. R. Wragg, S. J. Corne, N. D. Edge, H. W. Reading, Nature, 181, 1717 (1958).
4. Ա. Գ. Թերչյան, Զ. Գ. Ասոյան, Գ. Կ. Կատեւոսյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 87 (1963).
5. Пат. США 3.120.538 (1964); С. А. 61, 5655 (1964); 3.151.116 (1964); С. А. 61, 16080 (1964); Голландский пат. 109.512 (1964); С. А. 62, 10438 (1965).
6. E. Winterfeldt, Chem. Ber. 97, 2463 (1964).
7. а) D. Vorländer, A. Knöttsch, Lieb. Ann. 294, 319 (1897); б) М. Գ. Զաւինյան, М. Կ. Դանցյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 121 (1965); М. Գ. Զաւինյան, Э. А. Арутюнян, Р. О. Торчян, О. А. Саркисян, М. Կ. Դանցյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 600 (1965).
8. Գ. Բեքкер, Введение в электронную теорию органических реакций, „Мир“, Москва, 1965, стр. 249.
9. А. Կ. Թերентьев, В. М. Потапов, Основы стереохимии, „Химия“, Москва—Ленинград, 1964, стр. 350.
10. J. V. Hester, J. Org. Chem. 29, 2864 (1964).
11. J. H. Supple, D. A. Nelson, R. E. Lyle, Tetrahedron Letters, 24, 1645 (1963).
12. F. Bohlmann, Chem. Ber. 91, 2157 (1958).
13. H. S. Aaron, Chem. and Ind. 1965, 1338.
14. H. Zinnes, R. A. Comes, J. Shavel, J. Org. Chem. 30, 105 (1965).
15. G. van Binst, J. C. Nouis, R. H. Martin, Tetrahedron Letters 51, 4609 (1965).
16. А. Լ. Միճոյան, Գ. Կ. Կատեւոսյան, Շ. Կ. Էքմեկճյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 291 (1957); А. Լ. Միճոյան, Գ. Կ. Կատեւոսյան, Ա. Գ. Թերչյան, Շ. Կ. Էքմեկճյան, Изв. АрмССР, ХН, 11, 127 (1958).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.952.623

ЭМУЛЬСИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
ВИНИЛАЦЕТАТА С ВИНИЛПРОПИОНАТОМ

З. К. ГУБИЕВА и А. Е. АКОПЯН

Исследована окислительно-восстановительная система эмульсионной сополимеризации винилацетата с винилпропионатом. Показано, что стойкие сополимерные водные дисперсии можно получить при применении смеси эмульгаторов-поливинилового спирта (4 вес. части) и натриевых солей сульфожирных спиртов (0,1 вес. часть).

Изучено влияние соотношения мономеров в исходной смеси. Показано, что при соотношении винилацетат:винилпропионат = 60:40 получаются сополимерные дисперсии, дающие высококачественные покрытия без предварительной пластификации.

Производство и области применения водных дисперсий поливинилацетата неуклонно растут, что обусловлено рядом их ценных свойств (отсутствие растворителя и неприятного запаха, большая скорость высыхания покрытий и их гигиеничность, хорошая совместимость с пигментами и др).

Однако, эти дисперсии не лишены и некоторых недостатков, одним из которых является хрупкость пленок, полученных на их основе. С целью повышения эластичности и гибкости пленки в исходную дисперсию вносят значительные количества пластификатора (10—30% дибutilфталата от количества полимера).

Наличие таких количеств пластификатора в пленке приводит к значительному снижению ее физико-механических показателей (прочности) и ускорению процесса ее старения вследствие миграции пластификатора со временем (пленка теряет гибкость), а также сообщает пленке свой специфический запах.

Указанные недостатки покрытий на основе поливинилацетатных водных дисперсий частично или полностью можно устранить путем получения сополимерных водных дисперсий, т. е. путем внутренней пластификации полимера.

Изучению сополимеризации винилацетата с рядом технических мономеров: этиленом, винилхлоридом, акрилонитрилом и др., посвящены многочисленные исследования, которые, однако, преследовали иные цели и проводились поэтому в другом направлении. По вопросу же сополимеризации винилацетата с его высшими гомологами как, например, с винилпропионатом, винилбутиратом и др., имеется лишь весьма ограниченное число данных, в основном патентных (1), которые совершенно не освещают закономерности эмульсионной сополимеризации указанных пар мономеров, свойства покрытий, полученных на основе водных сополимерных дисперсий и области их применения.

Настоящая работа посвящена изучению совместной полимеризации винилацетата и винилпропионата в водной эмульсии.

Решение поставленной задачи частично осложняется тем, что прежде всего оказывается необходимым выбрать подходящие системы

эмульсионной полимеризации, обеспечивающие получение стойких сополимерных водных дисперсий, дающих покрытия с заданными физико-механическими показателями. В наших прежних исследованиях, посвященных изучению эмульсионной полимеризации винилацетата, было показано, что винилацетат в присутствии водорастворимых инициаторов образует достаточно тонкую поливинилацетатную дисперсию с размерами частиц в 0,2—2,0 мк. Однако, полученные дисперсии становятся стойкими лишь при наличии в системе определенных количеств защитных коллоидов.

На скорость полимеризации винилацетата в эмульсии и размер полимерных частиц в дисперсии значительное влияние оказывают также характер и концентрация применяемых эмульгаторов. Аналогичные закономерности наблюдаются и при эмульсионной сополимеризации винилацетата с винилпропионатом.

### Экспериментальная часть

С целью установления оптимальных условий ведения процесса эмульсионной сополимеризации винилацетата с винилпропионатом было проведено несколько серий опытов, посвященных изучению влияния концентрации эмульгаторов, мономеров и инициатора на скорость сополимеризации, размеры полимерных частиц в дисперсии и физико-механические показатели полученных на их основе пленок.

В этих исследованиях в качестве эмульгаторов были испытаны натрийкарбоксиметилцеллюлоза, ОП-7, ПВС и натриевые соли сульфожирных спиртов („Новость“). Однако, достаточно стойкие водные дисперсии сополимеров удалось получить только при применении в качестве эмульгатора смеси ПВС и натриевых солей сульфожирных спиртов. Используемые в опытах исходные продукты имели следующие характеристики:

Поливиниловый спирт—степень полимеризации 807, содержание ацетатных групп 1%; натриевые соли сульфожирных спиртов 42%; винилацетат—содержание мономера 99,83%, содержание альдегидов 0,104%, винилпропионат—содержание мономера 98,84%, содержание альдегидов 0,18%.

Методика проведения опытов: в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, загружалась водная фаза, содержащая ПВС, „Новость“, сернокислое железо и уксусную кислоту и нагревалась до температуры 60°. Затем к водной фазе добавлялась по каплям первая порция смеси мономеров и перекиси водорода (30%). Остальная часть мономеров и инициатора подавалась в два приема после побеления реакционной смеси. Как правило винилацетат и винилпропионат брались в соотношении 60:40 и процесс проводился при температуре  $60 \pm 1^\circ$ , за исключением опытов, в которых изучалось влияние соотношения мономеров или температуры. Эффективность разработанной нами новой системы

эмульсионной сополимеризации винилацетата и винилпропионата определялась в основном стойкостью полученной водной сополимерной дисперсии и качественными показателями пленок.

*Эмульсионная сополимеризация мономеров.* Первые две серии опытов посвящались изучению влияния концентрации эмульгаторов—натриевых солей сульфожирных спиртов и поливинилового спирта, количества которых в системе изменялись в пределах от 0,05 до 0,15 и от 2,5 до 5,0 весовых частей, соответственно. Полученные в этих опытах результаты приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Влияние содержания „Новости“ на процесс сополимеризации

„Новость“, весовые части	Продолжит. процесса, часы	Свободные мономеры в диспер- сии, %	Сухой остаток, %	Конверсия мономеров, %	Сред. диам. частиц, мк	Примечание
0,050	10,0	1,60	58,6	98,48	1,5	4,0 в. ч. ПВС на 100 в. ч. мономеров.
0,075	9,6	1,70	58,2	97,18	1,4	
0,100	9,0	1,88	59,3	96,83	1,2	
0,125	8,5	1,72	61,4	97,23	1,04	
0,150	8,0	1,35	60,5	97,77	0,96	

Таблица 2

Влияние содержания ПВС на процесс сополимеризации

ПВС, весовые части	Поверх- ностное натяжение, дин/см	Средний диам. частиц, мк	Конверсия мономеров, %	Сухой остаток, %	Примечание
2,5	47,8	2,3	95,18	58,5	0,1 в. ч. „Но- вости“ на 100 в. ч. мо- номеров.
3,0	55,5	2,0	96,11	59,2	
3,5	64,5	1,6	99,44	60,5	
4,0	70,0	1,2	97,03	61,3	
4,5	70,5	1,0	97,24	62,8	
5,0	70,0	0,8	98,03	63,4	

Из приведенных данных видно, что увеличение концентрации эмульгаторов в системе приводит к значительному увеличению скорости сополимеризации мономеров и к уменьшению размеров сополимерных частиц в дисперсии. Так, при содержании „Новости“ 0,5 и 1,5 весовых частей процесс сополимеризации завершается соответственно через 10 и 8 часов, а средний диаметр полимерных частиц дисперсии снижается с 1,5 мк до 0,95 мк, что, очевидно, является результатом увеличения коллоидной растворимости мономеров в воде. Увеличение же концентрации ПВС в системе, кроме того, приводит к увеличению поверхностного натяжения получаемой дисперсии. При содержании ПВС 2,5 и 4,0 весовых частей  $\sigma$  составляет соответственно 47,8 и 70,0 дин/см. Дальнейшее увеличение содержания ПВС в си-

стеме в исследованных пределах не вызывает изменения поверхностного натяжения, но в заметной мере улучшает стабильность дисперсии при хранении. Постоянство поверхностного натяжения дисперсии может быть объяснено тем, что при указанном содержании ПВС поверхность сополимерных частиц полностью насыщается адсорбированными молекулами эмульгатора, что частично находит свое подтверждение в резком снижении стабильности дисперсии при снижении концентрации эмульгатора в приведенной ниже системе.

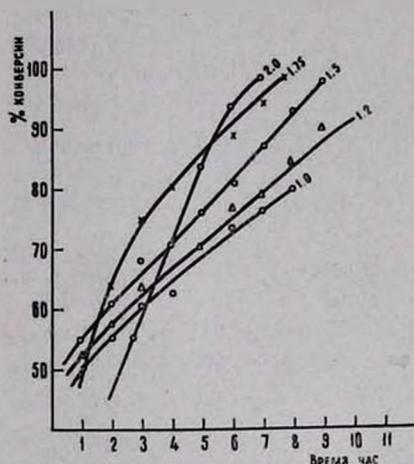


Рис. 1. Кинетика сополимеризации при изменении концентрации инициатора — перекиси водорода.

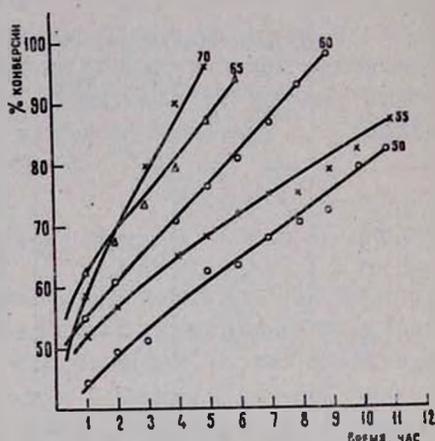


Рис. 2. Кинетика сополимеризации при изменении температуры.

Опыты четвертой серии посвящались изучению влияния концентрации перекиси водорода, которая изменялась в пределах от 1,0 до 2,0 весовых частей мономеров, а ПВС и „Новость“ брались соответственно 4,0 и 0,1 весовых частей. Результаты опытов изображены в виде графика (рис. 1). Они, показывают линейную зависимость между степенью конверсии мономеров и концентрацией инициатора в системе. Однако, при больших концентрациях перекиси водорода процесс сополимеризации протекает слишком бурно, что иногда приводит к снижению стойкости получаемой дисперсии. Наилучшие результаты получаются при содержании инициатора в системе 1,5 весовых части на 100 весовых частей мономеров.

Результаты опытов, проведенных в указанных оптимальных условиях, но при изменении содержания воды в пределах от 55 до 91 весовой части, показали, что при разбавлении дисперсии водой скорость сополимеризации несколько растет, но стойкость получаемой дисперсии значительно снижается; поэтому оптимальным содержанием воды в системе является 65—70 весовых частей.

Результаты пятой серии опытов, проведенных при температурах 50, 55, 60, 65 и 70°, изображенные в виде графика (рис. 2), показывают, что повышение температуры процесса значительно ускоряет

сополимеризацию мономеров, однако, при температуре выше 65°, особенно в период бурной экзотермии, иногда наблюдается нарушение коллоидной системы, что приводит также к ухудшению качества получаемых на их основе пленок. С этой точки зрения оптимальной температурой является 60—63°.

Шестая серия опытов посвящалась изучению влияния соотношения мономеров в исходной смеси на физико-механические показатели получаемых дисперсий и пленок на их основе. В этих опытах сополимеризация винилацетата с винилпропионатом проводилась по следующей выбранной оптимальной рецептуре:

Смесь мономеров	100,00	весов. частей
П В С	4,00	" "
Новость	0,10	" "
Уксусная кислота	1,40	" "
Сернокислородное закисное железо	0,01	
Перекись водорода (30%)	1,50	
В о д а	65,00	
	172,01	

Полученные в этих опытах результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3  
Влияние соотношения мономеров на процесс сополимеризации

Соотношение ВА:ВП	Содержание в дисперсии, %		Конверсия мономеров, %	Поверх. натяж. дисперсии, $\sigma$ дин/см	Морозостойкость дисперсии, °С
	свободных мономеров	сухого остатка			
9:1	2,10	49,0	97,72	44,9	-20
8:2	1,10	48,7	97,75	47,8	-20
7:3	2,50	54,2	95,38	50,8	-30
6:4	0,42	55,5	99,27	52,6	-40
5:5	0,70	54,7	98,72	55,7	-40
3:7	0,38	56,0	99,32	58,5	-40
2:8	0,60	57,0	98,95	62,0	-40
0,5:9,5	0,15	57,5	99,74	61,0	-40

Данные таблицы 3 показывают, что в указанных выше условиях винилацетат и винилпропионат сополимеризуются при всех соотношениях мономеров в исходной смеси и что повышение концентрации винилпропионата значительно увеличивает поверхностное натяжение и морозостойкость получаемых сополимерных водных дисперсий, причем без заметного снижения скорости эмульсионной сополимеризации мономеров.

*Качественные показатели сополимерных пленок.* Пленки получались путем заливки точно определенного количества сополимерной водной дисперсии на тщательно очищенные поверхности стекла. По

мере образования пленки осторожно снимались с поверхности и сушились в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. После этого из пленок вырезывались образцы для определения их водопоглощения, водопроницаемости, прочности на разрыв и относительного удлинения. В этих опытах испытывались пленки, полученные как из непластифицированных, так и из пластифицированных дибутилфталатом (15% от сухого остатка) сополимерных дисперсий. Полученные результаты приведены в таблице 4 и на графике рисунков 3, 4.

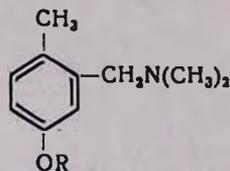
Таблица 4

Влияние соотношения мономеров на физико-химические свойства пленок

Соотношение ВА:ВП в сополимере	Наличие дибутилфталата	Водопогл. за 24 ч., %	Предел прочности на разрыв кгс/см <sup>2</sup>	Относит. удлинение, %	Водопроницаемость г/см·час
9:1	Непласт.	—	76,4	230	—
	Пласт.	42,5	—	370	пленка прорв.
8:2	Непласт.	раскрошилась	77,7	230	пленка прорв.
	Пласт.	44,5	61,5	280	12,6 · 10 <sup>-5</sup>
7:3	Непласт.	10,0	41,5	400	10,03 · 10 <sup>-5</sup>
	Пласт.	5,93	33,2	580	—
6:4	Непласт.	12,54	79,5	340	6,92 · 10 <sup>-5</sup>
	Пласт.	7,5	23,4	580	—
5:5	Непласт.	11,8	30,9	320	8,39 · 10 <sup>-5</sup>
	Пласт.	8,75	15,4	600	—
3:7	Непласт.	5,4	31,4	600	9,0 · 10 <sup>-5</sup>
	Пласт.	пленки получились липкие			
2:8	Непласт.	23,3	25,0	700	5,3 · 10 <sup>-5</sup>
	Пласт.	пленки получились липкие			
0,5:9,5	Непласт.	16,3	36,1	800	6,6 · 10 <sup>-5</sup>
	Пласт.	пленки получились липкие			

Приведенные в таблице 4 и на графике (рис. 4) данные показывают, что увеличение содержания винилпропионата в исходной смеси мономеров приводит к уменьшению предела прочности при растяжении и к повышению относительного удлинения пленки. Следовательно, наличие известного количества винилпропионатных звеньев сополимерной цепи на прочность и относительное удлинение пленки оказывает точно такое же воздействие как и наличие определенного количества пластификатора (дибутилфталата) в полимере (поливинилацетата).

При соотношении винилацетата и винилпропионата в исходной смеси 60:40 получают сополимерные водные дисперсии, которые без предварительной пластификации дают пленки, обладающие достаточно высокими физико-механическими показателями. Пленки полу-



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ в %						Т. пл. солей в °С		
						найдено	вычислено	С		Н		N		хлор- гидраты	подмети- латы	подэти- латы
								найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено			
CH <sub>3</sub> *	91,5	93—94/1	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O	0,9761	1,5196	54,97	54,98	73,79	73,70	9,61	9,56	7,91	7,81	149—150	176—177	137—138
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92,3	102—103/1	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O	0,9568	1,5119	58,78	59,60	74,65	74,57	10,11	9,91	7,35	7,25	160—161	178—179	114—115
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	89,3	106—107/1	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O	0,9406	1,5048	64,67	64,22	75,28	75,31	10,35	10,21	6,85	6,76	131—132	145—146	—
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90,2	94—95/0,5	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O	0,9434	1,5048	64,46	64,22	75,61	75,31	10,38	10,21	6,92	6,76	134—135	159—160	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	90,5	114—115/1	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> O	0,9362	1,5052	69,61	68,84	76,12	75,97	10,62	10,47	6,25	6,33	146—147	140—141	89—90
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	90,3	125—126/1,5	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> O	0,9183	1,5038	73,42	73,45	76,63	76,54	10,85	10,71	6,10	5,95	124—125	141—142	—
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	90,5	118—119/1	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> O	0,9265	1,5018	74,51	73,45	76,36	76,54	10,86	10,71	5,89	5,95	129—131	147—148	—
	85,2	125—126/0,5	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O	1,0168	1,5339	67,04	66,63	76,29	76,66	9,88	9,65	6,65	6,39	—	180—181	—

\* По литературным данным (14), т. кип. 106—108,5/7,3 мм, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5133.

шении мономеров 60:40 показали, что такие дисперсии могут быть использованы в качестве клея для склеивания древесных конструкций также без предварительной пластификации.

Различия физико-механических показателей пленок, полученных из пластифицированных поливинилацетатных и непластифицированных сополимерных водных дисперсий совершенно ясно видны из данных, приведенных в таблице 5.

Таблица 5

Качественные показатели полимерных и сополимерных пленок

Вид дисперсии	Водо-поглощ. за 4 часа, %	Водопрон. г/см·час	Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение %
1. Промышленная пластифицированная (15% дибутилфталата на ПВА)	30—35	3,1—3,310 <sup>-4</sup>	20—25	440—460
2. Соплимерная непластифицированная ВА:ВП=6:4	12,5	6,92·10 <sup>-5</sup>	79,5	340

Таким образом, прочность пленок из сополимерной дисперсии в 2—3 раза превышает прочность пленок из пластифицированной полимерной дисперсии, в то время как относительное удлинение снижается всего лишь на 30—35%, все же оставаясь достаточно высоким (340%). Наблюдается также понижение водопоглощения сополимерной пленки в 2—3 раза. Резкое улучшение этого показателя объясняется не только характером сополимера или отсутствием в нем пластификатора, но также и значительным снижением водорастворимого компонента (ПВС) в самой пленке.

Ереванский отдел  
ВНИИПП

Поступило 5 IV 1966

## ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԻՈՆԱՏԻ ՀԵՏ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Ձ. Կ. ԳՈՒԲԻԵՎԱ և Ն. Ե. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է վինիլացետատի և վինիլպրոպիոնատի էմուլսիոն համատեղ պոլիմերացումն օքսիդացման—վերականգնման սխեմանով, օգտագործելով «НОВОСТЬ» լվացող նյութը (սուլֆոնաբազային անիոնային նատրիումական աղեր) և պոլիվինիլալիին սպիրտը:

Պարզված է, որ էմուլզատորների օպտիմալ քանակությունը սխեմանում հանդիսանում է «НОВОСТЬ»-ի 0,1% և պոլիվինիլալիին սպիրտի 4%-ը, հաշված մոնոմերների խառնուրդի վրա:

Ուսումնասիրված են ստացվող դիսպերսիաների հատկությունները՝ կալված վինիլացետատ—վինիլպրոպիոնատ մոնոմերների հարաբերությունից:

Պարզված է, որ սխտեմում վինիլպրոպիոնատի քանակության մեծացումը հանգեցնում է համատեղ պոլիմերային դիսպերսիաների ցրտակալունության բարձրացմանը:

Ուսումնասիրված են այդ դիսպերսիաներից ստացվող թաղանթների հատկությունները:

Ցույց է տրված, որ թաղանթների պահանջվող ամրությունը և երկարելիությունն ապահովող մոնոմերների օպտիմալ հարաբերությունը վինիլացետատի և վինիլպրոպիոնատի 6 : 4 հարաբերությունն է:

Վինիլացետատի և վինիլպրոպիոնատի համատեղ պոլիմերացումը հանգեցնում է պոլիմերի ներքին պլաստիֆիկացման, որը թույլ է տալիս այդ դիսպերսիաներն օգտագործել առանց դիբուտիլֆթալատով լրացուցիչ պլաստիֆիկացման:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Английский патент 885.604, 28/XII 1961 г. (РЖХим. 5ТI 99 II, 1963).
2. Патент США 2988529, 13/VI 61 г. (РЖХим. 10Т 120П, 1963).
3. Патент ФРГ, 1123470, 27/IX 62 г. (РЖХим. 1963).