

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՅԳԻԱ

Վ. Գ. Ազատյան (*խմբագրի տեղակալ*), Ա. Ա. Ալյուշյան, Հ. Գ. Բա-
բայան, Գ. Տ. Քաղեոսյան (*պատ. խմբագիր*), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Լճանվեյյան, Հ. Հ. Չալիբեյյան,
Ս. Ն. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան

Խմբագրության վարիչ՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Зав. редакцией: А. А. Давтян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

Ընդհանուր և փոքրիկ կամ քիմիա

- Ա. Հ. Այնուրջան, Ա. Շ. Դրիգորյան, Մ. Հ. Մանգիկյան — Հիդրոլիզացիայի և օքսիդացիայի կատալիզատորների ուսումնասիրությունը: IX. Բենզոլի հիդրոլիզացիայի կատալիզատորները Pd — Ag կատալիզատորների վրա 867
- Մ. Բ. Օրդյան, Յա. Տ. Լյուրս, Ո. Ն. Բոստանջյան, Պ. Ն. Հակոբյան — KY-2 կատիոնիաի ներկայությունը կարբոնատների էսթերների հիդրոլիզացիայի կատալիզացիայի հետ կապը: C₁ — C₃ հագեցած սպիրտների քայքայումը էսթերների հիդրոլիզացիայի մասին 873
- Գ. Մ. Զիլ-Գեորգյան — 1,3-Դիօբսոլանի պոլիմերացման ռեակցիայի արագացումը և պոլի-1,3-դիօբսոլանի մոլեկուլային կոնոլ 878

Մետաղական և անօրգանական քիմիա

- Մ. Գ. Մանգիկյան, Ա. Կ. Նաչարյան — Ալրիտի և կոն. նաարեումի փոխադրեցումը բարձր ջերմաստիճաններում 883

Օրգանական քիմիա

- Գ. Մ. Շոնենգորյան, Լ. Ա. Ոսկանյան, Մ. Տ. Դոնոյան — Հետազոտություններ ամինատների բնագավառում: III. α-Տեղակայված β-ամինաադիլաինաթիթոնների ստացում 893
- Մ. Գ. Զալինյան, Օ. Հ. Սարգսյան, Է. Ա. Հարությունյան, Մ. Տ. Գանդյան — α,δ-Տեղակայված ն-լակտոնների ստացումը և նրանց փոխարկումները 898
- Ս. Գ. Մացոյան, Լ. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Սանակյան, Ս. Բ. Գեորգյան — Էթոքսիդային համատեղ պոլիմերների սինթեզ՝ դիմեթիլիլենիլենիլկալորիլիլիլ գլիցերիլային եթերի հիման վրա 902
- Հ. Ա. Հարոյան, Բ. Տ. Ղարիբջանյան, Ս. Ա. Սարգսյան, Հ. Մ. Ստեփանյան — 2-Ալկոքսի-5-բրոմբենզիլ-բրո- (β-բլոբէթիլ) ամինների սինթեզ և նրանց հակաուսուցքային հատկությունների հետազոտում 908
- Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Ա. Իրադյան — 2-Պիրիդիլային ռադիկալ պարունակող N-քառատեսակայված էթիլենդիամինների սինթեզ 913
- Ս. Հ. Վարդանյան, Ա. Ս. Նուրսիյան, Վ. Ն. Ժամագործյան — Վեցանդամանի հետերոցիկլիկ կետոնների փոխարկում փոխարկման ռեակցիաների ուսումնասիրությունը գազ-հեղուկային ջերմաստիճանային օդնուլթյամբ 927

Քիմիական սելեկտիվություն

- Հ. Ն. Հակոբյան, Մ. Ա. Էնֆիաչյան, Ռ. Ք. Ռոստամբեկյան — Պոլիվինիլացետատային ջրային դիսպերսիաների ցրտակայունության հարցի մասին 926

Նամակներ խմբագրությունը

- Վ. Մ. Թառայան, Ս. Վ. Վարդանյան — Ռենիումի որոշումը մեթիլենային կանաչով էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ եղանակով 932

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян* — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. IX. Кинетика гидрирования бензола на адсорбционных Pd—Ag катализаторах на угле 867
- М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Р. Х. Бостанджян, А. Е. Акопян* — Кинетика гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот в присутствии КУ-2. II. О скоростях гидролиза эфиров уксусной кислоты и предельных спиртов $C_1—C_5$ 873
- Г. М. Чиль-Геворгян* — Ускорение реакции полимеризации 1,3-диоксолана и молекулярный вес поли-1,3-диоксолана 878

Неорганическая и аналитическая химия

- М. Г. Манвелян, А. К. Наджарян* — Взаимодействие альбита с раствором едкого натра при повышенных температурах 883

Органическая химия

- Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян* — Исследование в области аминокислот. III. Синтез α -замещенных α -аминоазелаиновых кислот 893
- М. Г. Залинян, О. А. Саркисян, Э. А. Арутюнян, М. Т. Дангян* — Получение α,δ -замещенных δ -лактонов и их превращения 898
- С. Г. Мацюян, Л. А. Акопян, А. А. Саакян, С. Б. Геворгян* — Синтез эпоксидных сополимеров на основе глицидилового эфира диметилвинилэтилниткарбинола 902
- А. А. Ароян, Б. Т. Гарибджанян, С. А. Саркисян, Г. М. Степанян* — Синтез 2-алкокси-5-бромбензил-бис-(β -хлорэтил)аминов и исследование их противоопухолевого активности 908
- А. А. Ароян, М. А. Ирадян* — Синтез N-тетразамещенных этилендиаминов, содержащих 2-пиридилный радикал 915
- С. А. Вартамян, А. С. Нораян, В. Н. Жамагорцян* — Изучение реакций взаимного превращения шестичленных гетероциклических кетонов с помощью газожидкостной хроматографии 921

Химическая технология

- А. Е. Акопян, М. А. Энфиаджян, Р. Х. Ростомбекян* — К вопросу о морозостойкости поливинилацетатных водных дисперсий 926

Письма в редакцию

- В. М. Тараян, С. В. Вартамян* — Экстракционно-фотометрическое определение рения метиловым зеленым 932

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.73+546.57+546.93

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАНЫХ АДсорбЦИОННЫХ
 КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

IX. КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА НА АДсорбЦИОННЫХ
 Pd—Ag КАТАЛИЗАТОРАХ НА УГЛЕ

А. А. АЛЧУДЖАН, А. Ш. ГРИГОРЯН и М. А. МАНТИКЯН

Изучена кинетика гидрирования бензола на Pd/C и Pd—Ag/C адсорбционных катализаторах. Показано, что в обоих случаях реакция протекает по нулевому порядку как по водороду, так и по бензолу. Кажущаяся энергия активации практически не меняется при добавлении серебра и изменении соотношения атомов Pd : Ag. При этом общая активность катализаторов и предэкспоненциальный множитель k_0 в уравнении Аррениуса меняются симбатно. Сделано предположение, что изменение активности катализаторов связано с изменением величины активной поверхности, при постоянстве энергетического состояния активных мест.

Показано, что температура максимальной скорости реакции одинакова для Pd/C и Pd—Ag/C катализаторов и равна 235°C.

В предыдущих статьях [1, 2] были изложены результаты исследования каталитических свойств Pd—Ag/C катализаторов в зависимости от количественного состава компонентов и порядка их нанесения на носитель. Изменение активности Pd/C катализаторов при добавлении различных количеств серебра и в зависимости от способа приготовления катализаторов объяснено различием скоростей абсорбции компонентов на носителе, что в свою очередь зависит от концентраций компонентов в растворе.

При исследовании Pd—Ag/SiO₂ адсорбционных катализаторов [3] было показано, что несмотря на изменение в широких пределах абсолютных количеств Pd и Ag и их соотношения кажущаяся энергия активации реакции гидрирования бензола остается практически постоянной, т. е. энергетический уровень активных центров остается неизменным. Одновременно, симбатно с изменением общей активности катализаторов меняется и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, т. е. общее изменение активности Pd—Ag/SiO₂ катализаторов при изменении абсолютных количеств и соотношения атомов Pd : Ag связано с изменением величины активной поверхности.

Интересно было изучить кинетику гидрирования и определить кажущуюся энергию активации той же реакции гидрирования бензола на изучаемых нами Pd—Ag/C (активированный уголь) катализаторах. Полученные результаты приводятся ниже.

Результаты исследования

Изучение кинетики гидрирования бензола на Pd—Ag/C катализаторах проводилось на катализаторах второй серии №№ 10, 15, 16 и 17 [1]. Скорость струн водорода менялась в пределах от 0,54 до 3,15 л/час, температура варьировалась от 160 до 250°C, а объемное соотношение $H_2:C_6H_6$ — от 8:1 до 2:1. Для примера приводятся результаты исследования кинетики гидрирования бензола на катализаторе № 15 (табл. 1 и 2). Из таблицы 1 видно, что при постоянном объемном соотношении водорода и бензола изменение времени контакта при данной температуре практически не влияет на величину константы скорости реакции k . Аналогичные результаты получены на катализаторах №№ 10, 16 и 17. Константа скорости не зависит также и от соотношения $H_2:C_6H_6$ в пределах от 8:1 до 2:1 (таблица 2).

Таблица 1

Зависимость скорости гидрирования бензола на катализаторе № 15 (0,2% Pd от веса угля; 50 ат. % Pd и 50 ат. Ag) от времени контактирования при $H_2:C_6H_6=4:1$, в интервале температур 160—220°

°C	V_{H_2} , л/час	% гидрирования бензола	$K \cdot 10^3$
160	0,54	8,93	1,00
	0,72	7,86	1,19
	1,50	3,78	1,18
	2,20	2,23	1,02
	3,15	1,36	1,00
			1,08
175	0,54	12,98	1,46
	0,72	10,81	1,62
	1,50	5,53	1,73
	2,20	3,67	1,58
	3,15	2,23	1,46
			1,57
190	0,54	21,40	2,41
	0,72	15,08	2,26
	1,50	7,09	2,21
	2,20	4,95	2,36
	3,15	3,67	2,40
			2,33
205	0,54	29,32	3,30
	0,72	20,49	3,07
	1,50	9,90	3,09
	2,20	7,09	3,24
	3,15	5,24	3,30
			3,21
220	0,54	39,58	4,38
	0,72	28,50	4,27
	1,50	14,08	4,40
	2,20	9,60	4,39
	3,15	6,70	4,37
			4,36

Таблица 2

Зависимость скорости гидрирования бензола на катализаторе № 15 от соотношения $H_2:C_6H_6$ при $V_{H_2}=0,72$ л/час и 175°

$H_2:C_6H_6$	% гидрирования бензола	$K \cdot 10^3$
8:1	22,55	1,69
6:1	16,54	1,65
4:1	10,81	1,62
3:1	7,96	1,59
3:2	5,43	1,63

Следует указать, что активность катализаторов в процессе изучения кинетики гидрирования оставалась практически постоянной (исследование каждого катализатора длилось примерно 50 часов).

Итак, гидрирование бензола как на Pd/C, так и на различных по составу Pd—Ag/C адсорбционных катализаторах, в случае смесей с соотношением $H_2:C_6H_6$ в пределах от 8:1 до 2:1 протекает по нулевому порядку как по водороду, так и по бензолу.

По полученным данным была рассчитана кажущаяся энергия активации. На рисунке 1 приве-

дена зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры. Как видно из таблицы 3, кажущаяся энергия активации практически не меняется, хотя активность катализаторов обнаруживает достаточно резкие изменения.

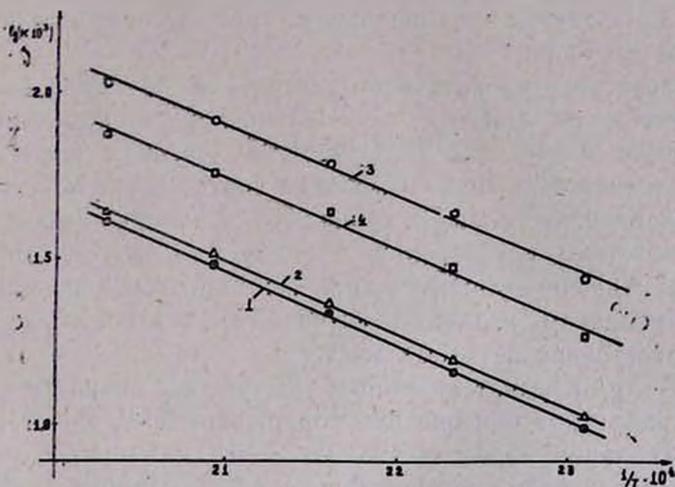


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры. 1 — катализатор № 10 (0,2% Pd от веса угля); 2 — катализатор № 15 (0,2% Pd; 50 ат. % Ag); 3 — катализатор № 16 (0,2% Pd; 58 ат. % Ag); 4 — катализатор № 17 (0,2% Pd; 66,7 ат. % Ag).

Таблица 3

Данные по кинетике гидрирования бензола на Pd/C и Pd—Ag/C адсорбционных катализаторах

№. № кат-ров	Вес. % от веса угля	Состав катализатора		160°C lg K ₀ *	175°C lg K ₀ *	190°C lg K ₀ *	205°C lg K ₀ *	220°C lg K ₀ *	E кал моль
		Pd, ат. %	Ag, ат. %						
10	0,2	100,0	—	2,85	2,85	2,87	2,87	2,87	9896
15		50,0	50,0	2,89	2,89	2,91	2,90	2,90	9839
16		42,0	58,0	3,30	3,33	3,32	3,31	3,28	9189
17		33,3	66,7	3,18	3,17	3,18	3,15	3,13	9548
									9618

* Во всех случаях lg K₀ вычислен по усредненным энергиям активации.

Обсуждение результатов

Изучение кинетики реакции гидрирования бензола на Pd/C и Pd—Ag/C адсорбционных катализаторах показало, что в обоих случаях эта реакция протекает по нулевому порядку как по водороду, так и по бензолу. Аналогичные результаты для той же реакции с применением Pd—Ag/SiO₂ катализаторов получены и в работе [3]. Вместе с тем, Грязнов, Усова и Фрост [4], исследуя кинетику этой

реакции на Pd, нанесенном на SiO_2 , при температуре 168° установили, что гидрирование бензола в стехиометрической смеси с водородом и более богатых водородом ($\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 \geq 3$), протекает как реакция нулевого порядка, а в случае смесей, обедненных водородом ($\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 \leq 3$), скорость гидрирования уменьшается с уменьшением парциального давления.

Кажущаяся энергия активации реакции на Pd—Ag/C катализаторах практически не меняется при изменении соотношения атомов Pd:Ag. Вместе с тем, как в случае Pd—Ag/SiO₂, так и в случае Pd—Ag/C катализаторов при изменении соотношения атомов Pd:Ag симбатно с изменением общей активности меняется и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса k_0 . Это говорит о том, что общее изменение активности при изменении соотношения Pd:Ag связано с изменением величины активной поверхности, но не энергетического состояния активных мест.

На Pd—Ag/SiO₂ катализаторах кажущаяся энергия активации реакции гидрирования бензола при содержании 0,2% Pd от веса SiO₂ и переменных количеств Ag составляет ~ 8000 кал/моль. В случае же Pd—Ag/C катализаторов—соответственно ~ 9600 кал/моль (таблица 3)*.

Исходя из приведенных данных мы считаем, что в изученных степенях заполнения поверхности активным веществом носитель не меняет существенно энергетического состояния Pd—Ag катализаторов. Постоянство энергии активации при изменении соотношения атомов Pd:Ag опять таки, как было предположено и в работе [1], говорит о том, что ответственными за катализ действительно являются одиночные d -электроны палладия. Активность катализаторов при изменении соотношения Pd:Ag меняется за счет изменения числа активных мест (изменения величины активной поверхности). В то же время происходит частичное спаривание $s-d$ электронов серебра и палладия. А так как каталитическое действие связано с остающимися холостыми d -электронами палладия [1], то кажущаяся энергия активации практически остается неизменной. Если это так, то род носителя не должен существенно менять кажущуюся энергию активации.

Изучена также зависимость скорости реакции гидрирования бензола на вышеуказанных Pd (0,2%)/C и Pd (0,2%)—Ag/C катализаторах различного состава от температуры (рис. 2). Кривые этого рисунка показывают, что температура максимальной скорости реакции одинакова для всех катализаторов и равна 235° . Наблюдающийся максимум активности можно объяснить, как это сделано в работе [5], усилением прочной адсорбции участников реакции в определенной области температур, что и ведет к снижению активности. Это опять-таки подтверждает мысль, что как в случае чистого Pd/C так и Pd—Ag/C катализаторов ответственным за каталитическую активность

* Такие же результаты получены и в случае применения других носителей, о которых будет сообщено позднее.

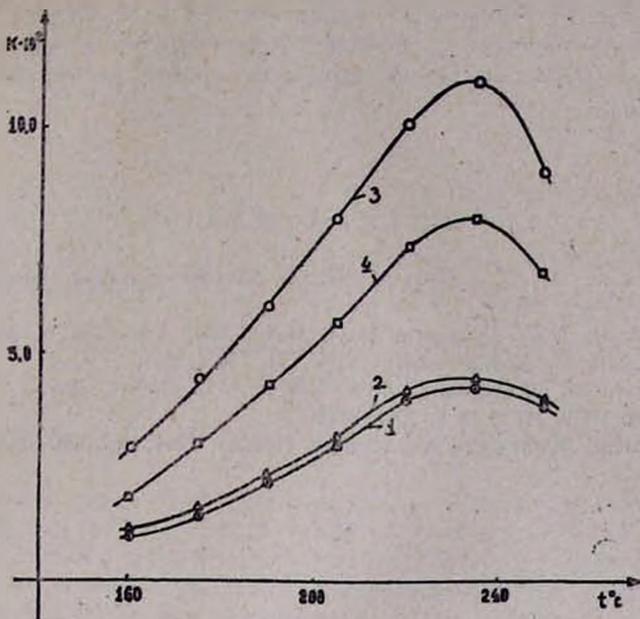


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции от температуры. Условия гидрирования: $V_{H_2} = 0,72$ л/ч.; $H_2 : C_6H_6 = 4:1$; 1 — катализатор № 10; 2 — катализатор № 15; 3 — катализатор № 16; 4 — катализатор № 17.

является один и тот же фактор, по нашему мнению, неспаренные *d*-электроны палладия. Но в этом случае мы должны принять, что серебро не влияет на прочность адсорбции компонентов реакции.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Поступило 24 IV 1967

ՀԻՒՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

IX. ԲՆԵՂՈՒՐ ՀԻՒՐՄԱՆ ԿՐԵՏԻԿԱՆ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ Pd—Ag/C ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա. Չ. ԱԼԶՈՒՋՅԱՆ, Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է բենզոլի հիդրման ռեակցիայի կինետիկան Pd/C և Pd—Ag/C աղտորբցիոն կատալիզատորների վրա, ծուլց է տրված, որ երկու շեպքերում էլ ռեակցիան ընթանում է զերուական կարգով ինչպես ըստ չրածնի, այնպես էլ ըստ բենզոլի: Արժաթի ավելացումով, ինչպես և Pd : Ag ատոմական հարաբերության փոփոխումով, ակտիվացման թվացող էներգիան գործնականորեն չի փոխվում: Դրա հետ միասին կատալիզատորների ակտիվությունը և Արենիուսի հավասարման նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկիչը

փոփոխվում են նույն ձևով, Ալատեղից ենթադրվում է, որ կատալիզատորների ակտիվության փոփոխությունը կապված է կատալիզատորների ակտիվ մակերեսների մեծությամբ, այլ ոչ թե ակտիվ կենտրոնների էներգետիկ վիճակի փոփոխման հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 20, 487 (1967).
2. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж. 20, 786 (1967).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780 (1959).
4. В. М. Грязнов, Ю. П. Симанов, Л. К. Усова, А. В. Фрост, Докл. АН СССР, 65, 867 (1949); Вест. МГУ № 5, 79 (1949).
5. А. А. Алчуджан, Докторская диссертация, Москва, 1951, стр. 500—502.

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ КУ-2

II. О СКОРОСТЯХ ГИДРОЛИЗА ЭФИРОВ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ПРЕДЕЛЬНЫХ СПИРТОВ C₁—C₅

М. Б. ОРДЯН, Я. Т. ЭЙДУС, Р. Х. БОСТАНДЖЯН и А. Е. АКОПЯН

Проведен гидролиз эфиров уксусной кислоты и предельных спиртов C₁—C₅ в присутствии КУ-2, при температуре 35—50°. Установлено, что скорость гидролиза эфиров уменьшается с увеличением спиртового радикала; из изомерных эфиров наиболее быстро гидролизуются эфиры нормального строения. Кажущаяся энергия активации реакции составляет 140 ккал/мол.

Ранее [1] нами была исследована кинетика гидролиза метиловых эфиров насыщенных карбоновых кислот разного молекулярного веса и строения (уксусной, масляной, валериановой, триметилуксусной и α,α-диметилмасляной) в присутствии катионита КУ-2 в качестве катализатора при температуре 50°. Было показано, что наиболее легко гидролизуются эфиры кислот нормального строения; разветвление в углеродной цепи, даже отдаленное от карбметоксильной группы, приводит к резкому замедлению реакции.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния числа атомов углерода в алькильной (спиртовой) группе и ее строения на константу скорости гидролиза сложных эфиров уксусной кислоты в присутствии катионита (КУ-2) (H-форма) при температуре 35, 40, 45 и 50°.

Экспериментальная часть

Изучена реакция гидролиза метилового, этилового, пропилового, изопропилового *n*-бутилового, изобутилового, *n*-амилового и изоамилового эфиров уксусной кислоты.

Методика проведения опытов и обработка результатов оставались прежними. Опыты проводились в присутствии 15% (от веса всей реакционной смеси) КУ-2 (H-форма) при весовом отношении количеств сложного эфира и воды 2:1. Скорость реакции определяли титрованием 0,1 н. раствором едкого натра 1 мл пробы, отбираемой через определенные промежутки времени и разбавляемой дистиллированной водой. Сложные эфиры были синтезированы из соответствующих спиртов и уксусной кислоты в присутствии КУ-2 (H-форма). Их физические константы совпали с литературными данными.

Результаты изучения кинетики гидролиза синтезированных эфиров приведены в таблицах 1—8. Приняты следующие обозначения: a и b — начальные концентрации (в г-мол/л) воды и сложного эфира в реакционной смеси, t — время от начала реакции в минутах, x — количество образовавшейся карбоновой кислоты за время t (в г-мол/л), k — константа скорости (мол·литр⁻¹·мин⁻¹), вычисленная из уравнения

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x) - k'x^2 \quad (1)$$

где k' — константа скорости обратной реакции.

Таблица 1 Метилловый эфир $a=17,25; b=8,39$			Таблица 2 Этиловый эфир $a=17,25; b=7,07$			Таблица 3 Пропиловый эфир $a=17,05; b=6,01$		
$t \cdot 10^{-1}$	X	$K \cdot 10^4$	$t \cdot 10^{-1}$	X	$K \cdot 10^4$	$t \cdot 10^{-1}$	X	$K \cdot 10^4$
35°			35°			35°		
12	1,16	0,760	12	0,86	0,644	60	0,99	0,180
18	1,70	0,766	18	1,44	0,648	120	1,84	0,191
30	2,55	0,762	36	2,20	0,645	180	2,52	0,193
36	2,91	0,754	66	3,37	0,639	240	3,97	0,185
48	3,70	0,758	78	3,72	0,635	300	3,41	0,186
54	3,70	—	84	3,72	—	336	3,41	—
Ср. 0,760			Ср. 0,642			Ср. 0,187		
40°			40°			40°		
6	0,85	1,110	12	1,09	0,847	60	1,70	0,343
12	1,55	1,065	24	1,99	0,854	120	2,82	0,340
18	2,32	1,160	36	2,74	0,861	132	3,32	0,340
24	2,88	1,158	48	3,31	0,856	168	3,45	—
30	3,21	1,070	60	3,77	0,852	174	3,44	Ср. 0,341
36	3,53	1,066	72	3,77	—	45°		
42	3,53	—	Ср. 0,854			30	1,03	0,380
Ср. 1,105			45°			60	1,84	0,379
45°			6	0,83	1,275	90	2,47	0,374
6	1,16	1,491	12	1,55	1,280	108	2,80	0,375
12	2,14	1,528	24	2,72	1,284	120	2,96	0,377
18	2,89	1,501	30	3,16	1,278	150	3,45	—
24	3,55	1,485	36	3,55	—	162	3,46	Ср. 0,377
30	3,55	—	42	3,54	Ср. 1,278	50°*		
Ср. 1,500			50°*			21	1,27	0,690
50°*			6	1,11	1,718	45	2,31	0,688
6	1,60	2,215	12	2,00	1,715	57	2,77	0,680
12	2,84	2,270	18	2,69	1,690	69	3,08	0,685
18	3,53	2,060	24	3,31	1,715	75	3,26	0,685
24	3,53	—	30	3,74	1,670	78	3,44	—
Ср. 2,192			36	3,74	—	90	3,44	Ср. 0,685
* $a=16,6; b=8,4.$			Ср. 1,701			* $a=17,01; b=6,02.$		

* $a=17,25; b=7,05.$

* $a=17,01; b=6,02.$

Разделив уравнение (1) на K

$$\frac{dx}{dt \cdot k} = (a - b)(b - x) - \frac{k'}{k} x^2 \quad (2)$$

(по $\frac{k'}{k} = \frac{1}{k} = K'$, где K' — константа равновесия реакции), получим

$$\frac{dx}{dt \cdot k} = (a - x)(b - x) - K'x^2. \quad (3)$$

После интегрирования константа K принимает выражение:

$$K = \frac{2,303}{t \sqrt{(a-b)^2 + 4K'ab}} \lg \left\{ \left[\frac{-2(1-K')x + a + b + \sqrt{(a-b)^2 + 4K'ab}}{2(1-K')x - a - b + \sqrt{(a-b)^2 + 4K'ab}} \right] \cdot \left[\frac{-a - b + \sqrt{(a-b)^2 + 4K'ab}}{a + b + \sqrt{(a-b)^2 + 4K'ab}} \right] \right\}. \quad (4)$$

Таблица 4

Изопропиловый эфир
 $a=16,9; b=5,96$

$t \cdot 10^{-1}$	X	$K \cdot 10^4$
	35°	
60	0,76	0,138
120	1,46	0,145
180	1,99	0,142
240	2,38	0,136
300	2,82	0,146
	Ср. 0,140	
	40°	
60	1,17	0,222
120	2,11	0,231
180	2,76	0,224
240	3,32	0,227
289	3,42	0,222
300	3,42	—
	Ср. 0,225	
	45°	
30	0,77	0,281
60	1,46	0,289
90	1,99	0,286
120	2,46	0,285
172	3,04	0,275
196	3,36	0,282
210	3,36	—
	Ср. 0,283	
	50°*	
30	1,20	0,452
60	2,13	0,459
90	2,83	0,455
120	3,39	0,457
132	3,56	0,452
144	3,56	—
	Ср. 0,455	

* $a=17,12; b=6,00$.

Таблица 5

n-Бутиловый эфир
 $a=17,00; b=5,248$

$t \cdot 10^{-2}$	X	$K \cdot 10^4$
	35°	
6	0,21	0,036
12	0,38	0,036
18	0,54	0,035
24	0,70	0,035
30	0,87	0,036
	Ср. 0,036	
	40°	
6	0,34	0,065
12	0,65	0,065
18	0,93	0,065
24	1,23	0,065
30	1,43	0,065
	Ср. 0,065	
	45°	
6	0,39	0,073
12	0,71	0,073
18	1,02	0,073
24	1,31	0,072
20	1,56	0,072
	Ср. 0,073	
	50°*	
6	0,63	0,131
12	1,19	0,131
18	1,61	0,131
24	2,08	0,135
30	2,39	0,132
	Ср. 0,132	

* $a=16,85; b=5,22$.

Таблица 6

Изобутиловый эфир
 $a=16,85; b=5,22$

$t \cdot 10^{-2}$	X	$K \cdot 10^4$
	35°	
6	0,18	0,032
12	0,33	0,032
18	0,46	0,031
24	0,60	0,031
30	0,75	0,031
	Ср. 0,031	
	40°	
6	0,30	0,057
12	0,56	0,057
18	0,81	0,057
24	1,03	0,056
30	1,25	0,056
	Ср. 0,057	
	45°	
6	0,34	0,064
12	0,63	0,065
18	0,90	0,064
24	1,14	0,064
30	1,39	0,064
	Ср. 0,064	
	50°*	
6	0,58	0,116
12	1,07	0,114
18	1,55	0,118
24	1,85	0,112
30	2,28	0,120
	Ср. 0,116	

* $a=17,02; b=5,26$.

В тех случаях, когда скорость гидролиза эфиров (n-бутиловый, изобутиловый, n-амиловый и изоамиловый) была очень мала, и в те.

Таблица 7 n-Амилловый эфир a=16,96; b=4,69			Таблица 8 Изоамиловый эфир a=16,92; b=4,68			Таблица 9		
t · 10 ⁻²	X	K · 10 ⁴	t · 10 ⁻²	X	K · 10 ⁴	Эфиры уксусной кислоты	Температура в °C	K · 10 ⁴
	35°			35°		Метиловый	35	0,760
6	0,12	0,026	6	0,11	0,021	·	40	1,105
12	0,23	0,026	12	0,21	0,021	·	45	1,500
18	0,36	0,026	18	0,31	0,022	·	50	2,182
24	0,55	0,025	24	0,39	0,021	Этиловый	35	0,642
30	0,62	0,026	30	0,40	0,022	·	40	0,854
		Ср. 0,026			Ср. 0,021	·	45	1,278
	40°			40°		·	50	1,701
6	0,22	0,047	6	0,15	0,032	n-Пропиловый	35	0,187
12	0,42	0,047	12	0,29	0,032	·	40	0,341
18	0,62	0,047	18	0,45	0,031	·	45	0,377
24	0,80	0,047	24	0,55	0,032	·	50	0,685
30	0,98	0,047	30	0,69	0,032	Изопропиловый	35	0,140
		Ср. 0,047			Ср. 0,032	·	40	0,225
	45°			45°		·	45	0,283
6	0,25	0,054	6	0,22	0,044	·	50	0,455
12	0,48	0,054	12	0,45	0,044	n-Бутиловый	35	0,036
18	0,69	0,053	18	0,58	0,045	·	40	0,065
24	0,90	0,054	24	0,75	0,044	·	45	0,073
30	1,08	0,053	30	0,90	0,043	·	50	0,132
		Ср. 0,054			Ср. 0,044	Изобутиловый	35	0,032
	50°*			50°*		·	40	0,057
6	0,43	0,096	6	0,30	0,065	·	45	0,064
12	0,81	0,096	12	0,58	0,065	·	50	0,116
18	1,15	0,096	18	0,83	0,065	·		
24	1,45	0,096	24	0,01	0,065	n-Амилловый	35	0,026
30	1,72	0,096	30	0,28	0,065	·	40	0,047
		Ср. 0,096			Ср. 0,065	·	45	0,054
						·	50	0,096
						Изоамиловый	35	0,021
						·	40	0,032
						·	45	0,044
						·	50	0,066

* a = 16,92; b = 4,67.

* a = 16,96; b = 4,62.

чение 50-ти часов равновесие не достигалось, K определялась по начальной скорости, путем графического дифференцирования кинетической кривой. Угловый коэффициент касательной к кинетической кривой ($\operatorname{tg} \alpha$) равен скорости реакции W

$$\operatorname{tg} \alpha = W \quad (5)$$

В начале реакции скорость обратной реакции ничтожна и W можно выразить уравнением

$$W = K(a)_0(b)_0 = K \cdot ab \quad (6)$$

откуда

$$K = \frac{W}{a \cdot b} \quad (7)$$

В таблице 9 сведены константы скорости гидролиза всех исследованных эфиров.

Таким образом, с увеличением числа атомов углерода алкильных (спиртовых) групп скорость гидролиза эфиров уменьшается.

Из эфиров, содержащих изомерные алкильные (спиртовые) радикалы, с большей скоростью гидролизировались эфиры, содержащие нормальный алкил; отношение K , для n -пропилового и изопропилового эфиров составляло 1,5, n -бутилового и изобутилового—1,1 и n -амилового и изоамилового—1,45.

Полученные результаты позволяют также судить о зависимости скорости гидролиза сложных эфиров уксусной кислоты от температуры. Температурные коэффициенты реакции K_{45}/K_{35} и K_{50}/K_{40} равны 2.

Значение кажущейся энергии активации гидролиза для всех эфиров одинаково и составляет ~ 14 ккал/мол.

Ереванский отдел научно-исследовательского
института полимерных пластмасс

Поступило 10 VI 1967

КУ-2 ԿԱՏԻՈՆԻՏԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԿԱՐՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԼԻԶՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

II. C_1-C_5 շԱԳԵՑԱԾ ՍԳԻՐՏՆԵՐԻ ՔԱՑԱՆԱԹՔՎԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԼԻԶՄԱՆ
ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Յ. Ս. ԷՅԴՈՍ, Ռ. Խ. ԲՈՍՏԱՆՋՅԱՆ և Հ. Ե. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Ա մ ֆ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է КУ-2 կատիոնիտի ներկայությամբ մեթիլ-, էթիլ-, պրոպիլ-, իզոպրոպիլ-, Գ-բուտիլ-, իզոբուտիլ-, Գ-ամիլ-, և իզոամիլացետատների հիդրոլիզի կինետիկան $35-50^{\circ}\text{C}$ -ում:

Ցույց է տրված, որ սպիրտալին ռադիկալում, ածխածնի ատոմների թվի մեծացումով հիդրոլիզի արագության հաստատունը նվազում է: Իզոմեր էսթերներից ամենից արագ հիդրոլիզվում են նորմալ շղթա ունեցող էսթերները: Ռեակցիայի թվացող ակտիվացման էներգիան կազմում է ~ 140 կկալ/գ-մոլ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Л. А. Саркисян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 19, 632 (1966).

УСКОРЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИОКСОЛАНА
 И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС ПОЛИ-1,3-ДИОКСОЛАНА

Г. М. ЧИЛЬ-ГЕВОРГЯН

Обсуждены и детализированы причины, вызывающие ускорение реакции полимеризации 1,3-диоксолана. О молекулярном весе поли-1,3-диоксолана.

В последнее время часто исследуют реакцию полимеризации 1,3-диоксолана [1]. В связи с этим важное значение имеет выяснение некоторых особенностей скорости, ускорение этой реакции и молекулярный вес поли-1,3-диоксолана.

Нами был [2] предложен механизм элементарных актов реакции полимеризации 1,3-диоксолана в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в качестве инициатора. Как показано, реакция полимеризации носит самоускоряющийся характер, что объясняется изменением дипольного момента реакционной среды в процессе полимеризации.

Интересно детально рассмотреть причины, приводящие к ускорению.

Приведенное в работе [2] кинетическое уравнение реакции полимеризации 1,3-диоксолана имеет следующий вид:

$$V = K_p B_0 D \frac{(M_0 - M_e)(\alpha + M_0 - M_e)^2}{[\alpha + D(M_0 - M_e)]^2} \left(1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t} \right) \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин.}} \right],$$

где

$$D = \exp \left\{ -K'_p B_0 (\alpha + M_0 - M_e) \left[t - \frac{\ln(1 + K_0 B_0 t)}{K_0 B_0} \right] \right\}$$

K_p — константа скорости роста цепи некаталитической реакции, K'_p — константа скорости роста цепи каталитической реакции, K_0 — константа скорости гетеролитической диссоциации сокатализатора, B_0 — начальная концентрация сокатализатора, M_0 — начальная концентрация мономера, M_e — равновесная концентрация мономера, $\alpha = K_p / K'_p$.

Если это уравнение продифференцировать по времени, то получим ускорение реакции полимеризации, которое выражается следующим образом:

$$a = \frac{K_p K_0 B_0^2 D (M_0 - M_e) (\alpha + M_0 - M_e)^2}{(1 + K_0 B_0 t)^2 [\alpha + D (M_0 - M_e)]^2} +$$

$$+ \frac{2K_p K'_p B_0^2 D^2 (M_0 - M_e)^2 (\alpha + M_0 - M_e)^2 \left(1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t}\right)^2}{[\alpha + D (M_0 - M_e)]^3} -$$

$$\frac{K_p K'_p B_0^2 D (M_0 - M_e) (\alpha + M_0 - M_e)^2 \left(1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t}\right)^2}{[\alpha + D (M_0 - M_e)]^3}$$

Это уравнение состоит из трех слагаемых; первое:

$$a_n = \frac{K_p K_0 B_0^2 D (M_0 - M_e) (\alpha + M_0 - M_e)^2}{(1 + K_0 B_0 t)^2 [\alpha + D (M_0 - M_e)]^2},$$

второе:

$$a_c = \frac{2K_p K'_p B_0^2 D^2 (M_0 - M_e)^2 (\alpha + M_0 - M_e)^2 \left(1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t}\right)^2}{[\alpha + D (M_0 - M_e)]^3},$$

третье:

$$a_m = - \frac{K_p K'_p B_0^2 D (M_0 - M_e) (\alpha + M_0 - M_e)^2 \left(1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t}\right)^2}{[\alpha + D (M_0 - M_e)]^3}.$$

Первое из них обусловлено медленным образованием активных центров (по мере увеличения общего числа активных центров скорость реакции увеличивается). Второе слагаемое обусловлено каталитическим действием образовавшегося полимера, ускоряющего реакцию. Так как количество полимера изменяется со временем, изменяется и его ускоряющее действие. Третье слагаемое обусловлено изменением концентрации мономера со временем вследствие его превращения в полимер, что замедляет реакцию (отрицательное ускорение).

Общее ускорение есть сумма трех ускорений, которые показаны на рисунке 1, где a_n — ускорение, обусловленное изменением числа активных центров, a_c — ускорение обусловленное каталитическим действием образовавшегося полимера, a_m — ускорение, обусловленное изменением концентрации мономера, $a = a_n + a_c + a_m$ (общее ускорение). Из кинетических уравнений можно получить закономерность изменения среднего молекулярного веса поли-1,3-диоксолана следующим образом. Не учитывая передачи цепи и разрыва, изменение со временем среднего молекулярного веса полимера получится разделением общего количества образовавшегося полимера на число активных центров в тот же момент времени, т. е.

$$\bar{P}_g(t) = \frac{P}{B^+} = \frac{\alpha(M_0 - M_e)(1 - D)M_D}{[\alpha + D(M_0 - M_e)]B_0 \left(1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t}\right)}$$

где M_D — молекулярный вес мономера.

На рисунке 2 показано изменение средней величины макромолекулы, выраженное в числе звеньев. Как видно из рисунка, средняя величина макромолекулы меняется с ускорением (как и скорость полимеризации) и проходит через максимум. Достижение максимального по величине среднего молекулярного веса совпадает с окончанием реакции роста цепи и установлением динамического равновесия, когда скорость реакции роста цепи равна скорости деполимеризации. Но к этому времени еще не закончено образование активных центров, и поэтому средняя величина макромолекул уменьшается до полной активации всех молекул инициатора. Таким образом, уменьшаясь со временем, средняя величина макромолекул стремится к определенному значению, выражаемому следующим отношением при $t \rightarrow \infty$:

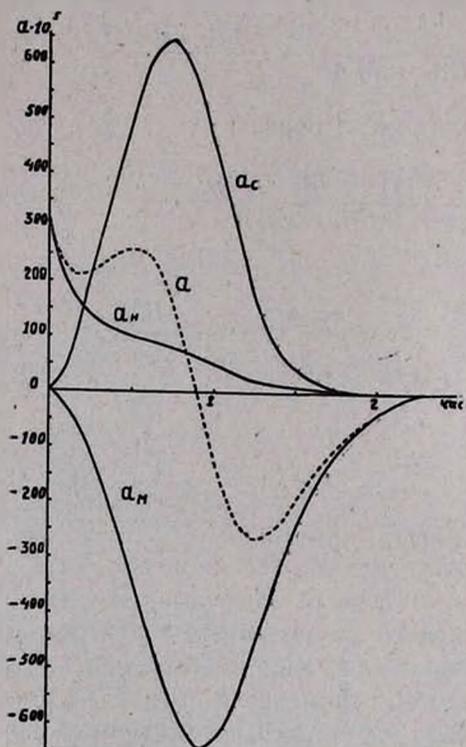
Рис. 1. Ускорение реакции полимеризации 1,3-диоксолана при $t=70^\circ\text{C}$, $M_0=9,5$ моль/л,

$$B_0=0,01 \text{ моль/л. } [a] = \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин.}^2} \right].$$

$$\bar{P}_{g\infty} = \frac{P}{B_0} = \frac{M_0 - M_e}{B_0}$$

На рисунке 3 показано изменение средней величины макромолекулы в координатах $\bar{P}_g - P$. Как видно из рисунка, средняя величина макромолекул увеличивается до полного завершения образования полимера, уменьшается по мере образования активных центров и при $t \rightarrow \infty$ достигает постоянной величины $\bar{P}_{g\infty}$.

Автор выражает благодарность В. А. Даниеляну за обсуждение результатов работы.



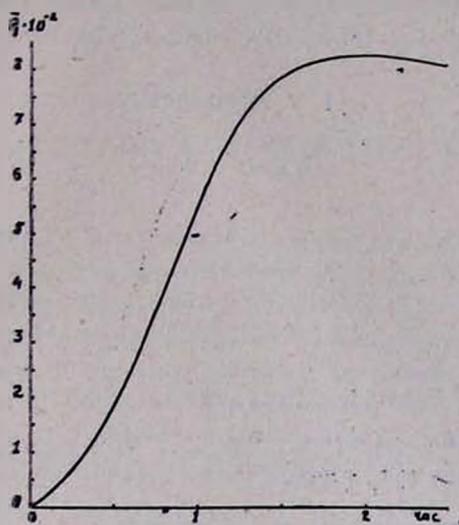


Рис. 2. Средняя величина макромолекулы поли-1,3-диоксолана при $t=70^\circ\text{C}$. $M_0 = 9,5$ моль/л, $B_0 = 0,01$ моль/л.

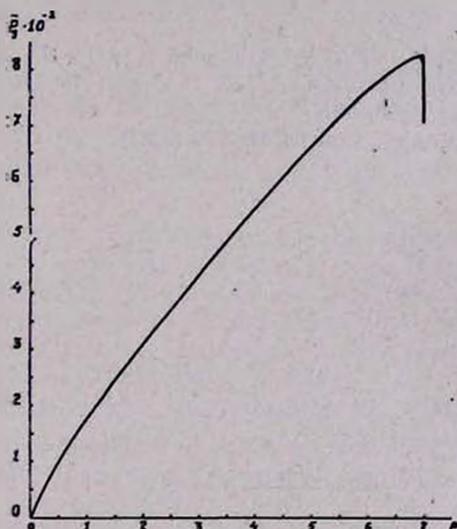


Рис. 3. Средняя величина макромолекулы поли-1,3-диоксолана в зависимости от выхода полимера P .

1,3-ԳԻՕՔՍՈՒԱՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ ԱՐԱԳԱՑՈՒՄԸ ԵՎ
ՊՈԼԻ-1,3-ԳԻՕՔՍՈՒԱՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ԿՇԻՌԸ

Գ. Մ. ԶԻԼ-ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

1,3-Գիօքսուանի պոլիմերացման ռեակցիան ինքնաարագացման ընույթ
ունի, Գննարկված և ընույթագրված են այդ ինքնաարագացման պատճառ-
ները, որոնք երեքն են. առաջինը՝ ակտիվ կենտրոնների դանդաղ աճը,
երկրորդը՝ ռեակցիայի ժամանակ ստացված պոլիմերի կատալիտիկ ազդեցու-
թյունը և երրորդը՝ մոնոմերի քանակի նվազումը ծախսի հետևանքով:

Կինետիկական հավասարումներից ստացված է միջին մոլեկուլային
կշիռը, որը նույնպես արագացումով է մեծանում ժամանակի ընթացքում,
հասնելով առավելագույն արժեքին, այնուհետև փոքրանում և ստանում

որոշակի հաստատուն արժեք՝ $\bar{P}_{g\infty} = \frac{M_0 - M_g}{B_0}$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Okada, J. Jamashita, J. Jshii, Makromol. Chem., 80, 196 (1964); M. Кучера, Ю. Пухлер, Высокомоля. соед., 7, 3, 10 (1965); S. Gortn, L. Monnerle, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2047.
2. Է. Մ. Կիլ-Գեւորջյան, Арм. хим. ж., 20, 779 (1967).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921+662.75

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЬБИТА С РАСТВОРОМ ЕДКОГО НАТРА
 ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

М. Г. МАНВЕЛЯН и А. К. НАДЖАРЯН

На основании исследования состава твердых продуктов реакций методами кристаллооптического, рентгенометрического и химического анализов, а также химического анализа растворов, полученных на различных стадиях процесса, изучено поведение альбита при его автоклавной обработке раствором едкого натра в условиях щелочного способа химического обогащения нефелиновых пород.

Показано, что в изученных условиях обработки альбит превращается в водные алюмосиликаты натрия составов: $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ (фаза В) и $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ (фаза А). Относительные количества этих новообразованных фаз в твердых продуктах реакций зависят от условий опытов.

Изучение взаимодействия альбита с концентрированными растворами едких щелочей при повышенных температурах представляет значительный интерес в связи с разработкой и внедрением в производство нового щелочного способа комплексной переработки нефелиновых пород [1].

Ранее [2, 3] нами было проведено исследование взаимодействия альбита с раствором едкого натра концентрации 238 г/л Na_2O при 260° и весовом отношении Ж:Т=3. Заданная температура опыта в автоклаве достигалась за 1 час и поддерживалась постоянной в течение 15 минут. Было показано, что в результате обработки альбита в указанных условиях образуется водный алюмосиликат натрия примерного состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ (фаза А).

Продолжая исследование взаимодействия альбита с раствором едкого натра, мы получили данные о поведении альбита в первый час его автоклавной обработки раствором NaOH , которые и рассматриваются в настоящей статье.

Опыты по щелочной обработке альбита и подготовка полученных твердых фаз для исследований проводились по методу, описанному нами ранее [4].

Исходными материалами служили альбит (Урал, Вишневые Горы), измельченный до размеров зерен примерно $0,1 \div 0,2$ мм и раствор едкого натра концентрации 234,2 г/л Na_2O . Химический состав использованной пробы альбита следующий (%): SiO_2 — 69,25; Al_2O_3 — 19,52; Fe_2O_3 — 0,15; CaO — 0,42; Na_2O — 10,75; K_2O — 0,85. Опыты проводились при температурах: 220, 240 и 260° . Во всех случаях весовое отношение Ж:Т в исходной пульпе равнялось 3.

В таблице 1 приведены результаты опытов по автоклавной обработке альбита раствором едкого натра. Количество разложенного альбита в каждом опыте рассчитывалось по формуле:

$$X = 100 - \frac{P_1 \cdot q}{P}$$

где X — количество разложенного исходного альбита, %; P_1 — вес полученного твердого продукта реакции, г; q — количество неразложенного альбита в твердом продукте реакции (определено методом фазового химического анализа), %; P — исходный вес альбита, г.

Таблица 1
Результаты взаимодействия альбита с раствором едкого натра концентрации 234,2 г/л Na_2O при весовом отношении Ж:Т=3

№ опыта	Температура опыта, °С	Продолжительность опыта, мин.	Количество полу- ченной твердой фазы, % от ис- ходного веса аль- бита	Количество ново- образований, % от веса твердой фазы	Количество раз- ложенного аль- бита, % от его исходного веса	Состав раствора после опыта			
						$\text{Na}_2\text{O}_{\text{об.}}$ г/л	SiO_2 г/л	Al_2O_3 г/л	Молекулярное отношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	220	5	97,37	—	2,63	235,58	7,60	2,15	6,00
2	220	10	93,10	0,50	8,42	238,85	22,64	6,45	5,97
3	220	15	92,97	7,10	13,50	234,17	29,81	2,90	17,49
4	220	25	88,55	14,66	23,54	231,51	49,68	1,75	48,42
5	220	35	85,03	26,56	37,55	229,80	71,15	1,65	73,30
6	220	60	78,95	41,10	53,42	226,84	102,04	2,01	86,29
7	240	5	94,74	—	5,26	236,72	15,00	4,31	5,92
8	240	8	93,30	5,50	11,11	235,61	24,38	3,70	11,22
9	240	10	92,31	7,94	15,02	234,85	32,15	3,48	15,71
10	240	15	88,54	18,62	27,94	232,15	53,65	2,20	41,40
11	240	25	80,10	39,47	51,51	229,12	97,08	2,15	77,04
12	240	35	77,41	50,30	61,53	227,05	109,78	2,50	76,65
13	240	60	70,89	63,39	74,75	224,70	141,20	2,60	92,27
14	260	5	89,56	3,05	13,14	238,05	34,51	7,00	8,39
15	260	10	86,59	21,96	32,42	232,04	63,83	2,62	41,40
16	260	15	79,64	42,51	54,21	229,45	98,68	2,48	67,65
17	260	25	73,41	63,71	73,36	226,07	130,77	2,66	83,59
18	260	35	69,38	79,72	85,91	224,11	150,97	2,71	94,73
19	260	60	66,61	96,35	97,57	223,00	170,56	3,15	92,05

Представленные данные показывают, что соотношения между кремнеземом, глиноземом, окисью натрия в растворе и между новообразованиями и исходным альбитом в твердом продукте реакции существенно зависят от температуры и продолжительности опыта. Так,

в течение первых 10 минут взаимодействия при 220° в результате разложения альбита происходит одновременный переход SiO_2 , Al_2O_3 и Na_2O в раствор. Молекулярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в растворе при такой продолжительности обработки можно считать постоянным и близким к молекулярному отношению $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ альбита.

В твердых фазах получающиеся в указанных условиях новообразования практически отсутствуют. Эти данные свидетельствуют о том, что в начальный период обработки взаимодействие альбита с раствором едкого натра в конечном счете сводится к растворению небольшого количества исходного минерала.

Увеличение продолжительности обработки с 10 до 60 минут при той же температуре по разному сказывается на содержании кремнезема, глинозема и щелочи в растворе. По мере увеличения продолжительности взаимодействия содержание SiO_2 в растворе непрерывно растет и доходит до 102 г/л, тогда как концентрация Na_2O снижается до 226,8 г/л. В интервале времени от 10 до 15 минут наблюдается резкое уменьшение содержания глинозема в растворе. В этот период обработки концентрация его с 6,45 г/л снижается до 2,90 г/л и далее остается почти постоянной.

После 10 минут обработки в составе твердого продукта реакции обнаруживаются новообразования, количество которых растет по мере увеличения продолжительности взаимодействия. При этом, чем выше степень разложения плагиоклаза, тем меньше вес получаемого твердого продукта реакции и тем больше молекулярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в растворе.

Установленная зависимость изменений составов раствора и твердой фазы от продолжительности опытов в период от 10 до 60 минут объясняется постепенным разложением альбита и возникновением новообразований со значительно меньшими молекулярными отношениями: $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$, чем исходный минерал. Получающееся избыточное количество кремнезема из минерала переходит в раствор, повышая в последнем молекулярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$. Судя по убыли Na_2O из раствора, происходящей одновременно с увеличением количества новообразований, в последних отношении $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ должно быть больше единицы, что и было подтверждено результатами химического анализа этих фаз (см. табл. 3).

Содержание глинозема в жидкой фазе в период от 10 до 60 минут, по-видимому, обусловлено относительной интенсивностью процессов разложения альбита и образования малорастворимой в данных условиях опыта новой фазы.

Аналогичные результаты получаются также для температур 240 и 260°. Рассмотрение данных таблицы 1 показывает, что температура обработки существенно влияет на интенсивность взаимодействия альбита с раствором едкого натра. Чем выше температура, тем больше скорость разложения альбита и выше содержание SiO_2 в растворе. Это находит отражение также на содержании Al_2O_3 и Na_2O в растворе;

с повышением температуры взаимодействия уменьшается время достижения максимальных содержаний Al_2O_3 и Na_2O в растворе. Так, если при температуре 220° максимальная концентрация Al_2O_3 и Na_2O в растворе достигается через 10 минут после начала опыта, то для температур 240 и 260° это время сокращается соответственно до 8 и 5 минут.

Данные таблицы 1 показывают также, что при 240° в течение первых 5 минут обработки переход кремнезема и глинозема в раствор из твердой фазы происходит в том же соотношении, в каком находятся они в исходном альбите. При этом в твердой фазе новообразования не возникают и, следовательно, взаимодействие минерала и щелочного раствора в этот период сводится к растворению альбита. После 8 минут обработки в твердой фазе обнаруживаются новообразования. Количество их растет по мере увеличения продолжительности опыта, а избыточное количество кремнезема накапливается в растворе, увеличивая в нем молекулярное отношение $SiO_2 : Al_2O_3$.

При температуре 260° новообразования в твердой фазе обнаруживаются уже после 5 минут обработки, а в полученном при этом растворе молекулярное отношение $SiO_2 : Al_2O_3$ превышает отношение последних в альбите. Очевидно, при 260° уже в период, соответствующий увеличению содержания глинозема в растворе, в системе протекают одновременно два процесса: 1) разложение небольшой части альбита с переходом составляющих его компонентов в щелочной раствор, и 2) образование новых малорастворимых твердых фаз.

Увеличение содержания глинозема в растворе в данном случае объясняется тем, что в первый период обработки (до 5 минут) скорость растворения альбита значительно выше скорости образования новых малорастворимых твердых фаз.

Таким образом, характерным для взаимодействия альбита с раствором едкого натра при изученных температурах является разложение небольшой части плагиоклаза с переходом в щелочной раствор, и образование малорастворимых новообразований со значительно меньшим содержанием кремнезема, чем исходный альбит. С повышением температуры обработки повышается скорость указанных процессов.

Для определения природы новообразований, возникающих при взаимодействии альбита с раствором едкого натра и уточнения характера взаимодействий, происходящих при этом, обратимся к рассмотрению данных кристаллооптического, фазового рентгеноструктурного и химического анализов полученных твердых фаз.

При микроскопическом исследовании твердых продуктов реакций и отдельных их фракций было установлено следующее. Твердый продукт реакции, полученный в результате обработки альбита раствором едкого натра при температуре 220° в течение 5 минут, состоит только из зерен исходного минерала, незначительная часть которых подверглась измельчению. При 10-минутной обработке происходит увели-

чение количества измельченного альбита. Однако твердая фаза все еще почти целиком состоит из зерен свежего альбита; лишь отдельные кристаллы обнаруживают слабое разъедание и мутноватость. В поле зрения микроскопа обнаруживаются единичные зерна новообразованной изотропной фазы В [2]. Увеличение продолжительности обработки до 15 минут приводит к росту величины и количества кристаллов фазы В. Здесь они образуются в виде прозрачных однородных зерен, округлая форма которых большей частью приближается к шестиугольнику. Кристаллы имеют показатель преломления $n = 1,485 \pm 0,003$.

В твердой фазе, полученной в результате щелочной обработки альбита в течение 25 минут, наряду с разъеденными кристаллами фазы В, обнаруживаются также мелкие кристаллы фазы А [2]. Она кристаллизуется в виде отдельных прозрачных иголок и тонких призм величиной от 3 до 8 μ к по длине и примерно 1,5 μ к по ширине. Средний показатель преломления $n = 1,500$. Зерна альбита разъедены и довольно замутнены. По мере дальнейшего увеличения продолжительности процесса до 60 минут наблюдается увеличение количеств фаз А и В, сопровождаемое одновременным увеличением разъеденности и замутнения зерен альбита.

В общих чертах аналогичная картина получается при температуре 240°. Как и при 220° в самые начальные стадии процесса наблюдается лишь измельчение исходных зерен альбита. Однако в этом случае уже 10-минутная щелочная обработка минерала оказывается достаточной для появления ощутимых количеств фазы В. Интересно отметить, что здесь так же, как и в начальный период процесса при 220°, округлые кристаллы фазы В отличаются однородностью поверхности, что не наблюдается при экспозициях опытов более 15 минут. Количество фазы В увеличивается с увеличением продолжительности взаимодействия и, достигая некоторого максимального значения после 25 минут обработки, постепенно уменьшается и, наконец, полностью исчезает при экспозиции опыта 60 минут.

Игольчато-призматические кристаллы фазы А при 240° появляются уже после 15 минут обработки альбита. Увеличение продолжительности процесса до 60 минут приводит к увеличению размеров и количества кристаллов фазы А. Зерна альбита разъедены и замутнены сильнее, чем при соответствующих продолжительностях опытов при температуре 220°.

Повышение температуры обработки до 260° приводит к еще большей интенсификации процесса превращения исходного альбита. В этом случае появление ощутимых количеств фаз А и В, а также заметное разъедание и замутнение частиц альбита констатируется с самого же начала процесса. После первых 10—15 минут обработки наблюдается значительное убывание количества фазы В и возрастание количества фазы А. При экспозиции опыта 35 минут зерна фазы В встречаются лишь единично. Фаза А, в общем образует более круп-

ные кристаллические индивиды и их агрегаты, чем в соответствующих опытах при 240° . Кристаллы фазы А имеют прямое погасание, $n_e = 1,496$; $n_o = 1,505 \pm 0,002$.

Для рентгенометрической характеристики новообразованных фаз и исследования фазового состава твердых продуктов щелочной обработки альбита мелкие фракции твердых фаз всех опытов были подвергнуты рентгенометрическому исследованию.

Результаты расчета порошковых рентгенограмм некоторых наиболее характерных мелких фракций помещены в таблице 2.

Из этой таблицы видно, что на рентгенограмме мелкой фракции твердого продукта щелочной обработки альбита при 220° в течение 10 минут (опыт 2) сохраняются все линии исходного альбита [5]. Это указывает на неизменность кристаллической структуры альбита в течение первых 10 минут обработки. Рентгенограмма мелкой фракции твердого продукта реакции опыта с экспозицией 15 минут (опыт 3) имеет более сложный вид. Здесь, наряду с довольно ослабленными линиями альбита, появляется ряд новых четких линий, обусловленных образованием фазы В.

На рентгенограмме мелкой фракции твердого продукта щелочной обработки альбита в течение 25 минут (опыт 4) кроме линий фазы В обнаруживаются линии фазы А.

По мере увеличения продолжительности процесса до 60 минут, на соответствующих рентгенограммах мелких фракций наблюдается ослабление относительной интенсивности линий фазы В и усиление интенсивности почернения линий фазы А. Линии альбита не видны.

Рентгенограммы мелких фракций опытов, проведенных при 240° и 260° также подтвердили результаты кристаллооптического анализа. Результаты индирования рентгенограммы мелкой фракции опыта 19 (фаза А) приводятся в таблице 2, согласно которым фаза А имеет гексагональную кристаллическую решетку с параметрами: $a = 12,73$; $c = 5,08 \text{ \AA}$.

Дальнейшее подтверждение результатов кристаллооптического анализа твердых фаз мы находим в данных химического анализа мелких фракций твердых фаз, представленных в таблице 3. Эти данные показывают следующее. Состав мелкой фракции, (альбит, измельченный в процессе автоклавной обработки), полученной в результате щелочной обработки альбита в течение 10 минут при 220° , практически не отличается от состава исходного альбита. Фаза В, образующаяся при обработке альбита раствором едкого натра при 220° в течение 15 минут, представляет собой водный алюмосиликат натрия с молекулярным отношением кремнезема к глинозему около двух. Формула ее, рассчитанная по данным химического анализа, близка к $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$. Фаза А также является водным алюмосиликатом натрия, однако состав ее отличается от состава фазы В более высоким содержанием кремнезема. Расчет химического состава

Таблица 2

Данные порошковых рентгенограмм мелких фракций некоторых твердых продуктов обработки альбита раствором едкого натра

№	Опыт 2		Опыт 3		Опыт 4		Опыт 6		Опыт 19		hkl
	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	3	6,3480	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2			9	6,2374	9	6,2966	8	6,3281	6	6,3504	1120
3	1	5,6015									
4					1	5,4539	3	5,4357	2	5,5087	2020
5					8	4,6782	9	4,6964	10	4,6770	1011
6					1	4,4243					
7			3	4,4039							
8	1	4,2567									
9					2	4,1405	4	4,1782	4	4,1564	1230
10	7	4,0270	9	4,0129							
11	3	3,7590									
12	5	3,6582									
13			10	3,6214	10	3,6264	9	3,6780	8	3,6447	3030
14	2	3,4952	3	3,4941							
15	3	3,3487	2	3,3462							
16					8	3,2424	10	3,2408	10	3,2413	1231
17	10	3,1824	10	3,1827							
18							1	3,0442	3	3,0413	3140
19	4	2,9569	4	2,9404							
20	4	2,9226					1	2,8714	1	2,9083	3031
21											
22	2	2,8631									
23			6	2,8044	6	2,8103					
24					6	2,7266	6	2,7510	6	2,7521	4040
25	2	2,6303	1	2,6242							
26							3	2,6197	3	2,6289	2241
27					5	2,5827	5	2,5846	5	2,5877	3141
28	3	2,5591	7	2,5567							
29							2	2,5210	1	2,5212	1012
30	3	2,4418	2	2,4364							
31					4	2,4206	6	2,4316	6	2,4295	1122
32	1	2,3912									
33			2	2,3723	2	2,3655					
34	2	2,3168	2	2,3118							
35					1	2,3054					
36	1	2,2816			2	2,2604	3	2,2691	3	2,2689	2351
37	2	2,1830	1	2,1803	2	2,1767	2	2,1831	2	2,1803	5050
38	2	2,1188	1	2,1192	6	2,1169	5	2,1216	4	2,1163	3032
39			6	2,0879	6	2,0849	3	2,0821			
40	1	2,0789									
41							1	2,0479	1	2,0331	4260
42	1	2,0295	1	2,0059							
43	1	1,9944	1	1,9826	1	1,9950			1	1,9594	5051
44	1	1,9759									
45	3	1,8898	2	1,8849	3	1,8835	4	1,8864	3	1,8850	4042
46	2	1,8465	1	1,8400	2	1,8406	2	1,8487	2	1,8473	4151
47	3	1,8200									
48			3	1,8129	4	1,8061	4	1,8098	3	1,8089	5162
49	2	1,7815	2	1,7785							
50					4	1,7572	5	1,7627	4	1,7619	4370
51	1	1,7481									
52			3	1,7384	3	1,7347					
53	2	1,7148	1	1,7165							
54					1	1,7050	2	1,7079	2	1,7069	6170
55	1	1,6667	1	1,6788	2	1,6696	2	1,6714	2	1,6705	5052
56					1	1,6399	1	1,6456	1	1,6416	5271
57					1	1,6186					
58	1	1,5837	1	1,5880	5	1,5891	6	1,5930	4	1,5920	1233
59	1	1,5626	1	1,5681	3	1,5661					

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
60	1	1,5003	1	1,5194	3	1,5007	4	1,5039	4	1,5060	6171
61			2	1,4799	3	1,4771			3	1,4976	6280
62	2	1,4605			4	1,4584	6	1,4630	4	1,4634	4043
63	2	1,4355	2	1,4382	2	1,4349	1	1,4352	1	1,4250	3253
64					1	1,4009	1	1,4084	1	1,3993	4153
65	1	1,3902									
66	2	1,3762	2	1,3693	2	1,3678	1	1,3770	1	1,3781	7181
67					2	1,3514	3	1,3571	3	1,3551	5053
68	3	1,3499	1	1,3459							
69					4	1,3306	4	1,3325	4	1,3316	3363
70	1	1,3276	1	1,3285							
71			1	1,3072	1	1,3035	2	1,3028	2	1,3032	6063
72	1	1,2798	2	1,2818	1	1,2792	2	1,2708	2	1,2714	46103
73	1	1,2660	1	1,2669	1	1,2673	1	1,2615			
74	1	1,2533	1	1,2577	2	1,2502			2	1,2505	55100
75	1	1,2244	1	1,2257	2	1,2219	3	1,2249	3	1,2238	5273
76			3	1,2068	4	1,2046	2	1,2063	2 α_1	1,2066	61021
77	1	1,1948									
78					1	1,1824					
79	1	1,1758									
80					1	1,1701	1	1,1729	1 α_1	1,1729	4044
81			2	1,1651	2	1,1620	1	1,1656	1 α_1	1,1636	4483
82					1	1,1533	1	1,1547	1 α_1	1,1540	4154
83			1	1,1280	3	1,1246	1	1,1297	1 α_1	1,1289	5383
84			2	1,0940	3	1,0916	1	1,0924	1 α_1	1,0943	74111
85			1	1,0768	2	1,0752	1	1,0770	2 α_1	1,0755	5493
86					1	1,0609	1	1,0620			
87					1	1,0547			1	1,0561	6393
88					1	1,0442	1	1,0458	2 α_1	1,0448	6064
89					1	1,0336	1	1,0345	2 α_1	1,0355	5274
90					2	1,0204	4	1,0213	4 α_1	1,0221	6174
91			3 α_1	1,0185	1	1,0177					
92							3	1,0061			
93			1	1,0036	2	1,0037			2 α_1	1,0048	4484
94			3 α_1	0,99185	2 α_1	0,99198					
95					1 α_1	0,97906					
96					2 α_1	0,96938	2	0,9711			
97					3 α_1	0,95606	1	0,9600			
98					1 α_1	0,94696	1	0,9490			
99					1 α_1	0,93912	1	0,9404			
100					3 α_1	0,93474					
101					2 α_1	0,91859	2	0,9201			
102					1	0,91460					
103					3 α_1	0,90543					

Таблица 3

Химический и молекулярный состав некоторых мелких фракций твердых продуктов автоклавной обработки альбита раствором едкого натра

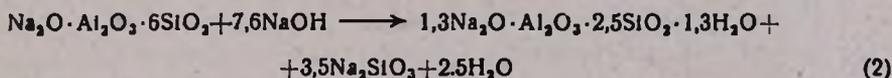
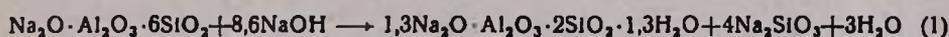
№ опыта	Фазовый состав мелкой фракции	Химический состав, %				Молекулярный состав			
		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	п п п	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O
2	Альбит	11,15	20,08	68,30	0,05	0,91	1,0	5,78	—
3	В	24,65	31,18	38,35	6,50	1,30	1,0	2,09	1,18
4	В, А	23,04	29,67	40,67	6,59	1,28	1,0	2,33	1,26
13	А	22,24	28,96	41,93	6,75	1,26	1,0	2,46	1,28
19	А	22,06	28,56	42,15	6,72	1,27	1,0	2,50	1,33

мелкой фракции опыта 19, показывает, что фазе А соответствует формула $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$. Сравнение анализов мелких фракций опытов 13 и 19 выявляет идентичность составов двух проб фазы А, полученных в результате обработки альбита в течение 60 минут при 240 и 260°C.

Анализ мелкой фракции опыта 4 показывает состав смеси фаз А и В.

Таким образом, проведенное комплексное исследование фазового состава твердых продуктов реакции показывает, что при автоклавной обработке альбита раствором едкого натра в изученных условиях образуются фазы В и А, относительные количества которых зависят от условий опытов. С повышением температуры и увеличением продолжительности взаимодействия выход новообразованных фаз увеличивается, причем на конечных стадиях обработки, особенно при температурах 240 и 260° количественное соотношение новообразований изменяется в сторону уменьшения относительного количества фазы В и увеличения относительного количества фазы А.

На основании полученных экспериментальных данных химизм процесса образования фаз В и А при автоклавной обработке альбита раствором едкого натра суммарно представляется соответственно следующими схемами:



Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 3 X 1966

ԱԼԻԻՏԻ ԵՎ ԿՄՈՒ ՆԱՏՐՈՆԻ ԼՈՒՄՈՒՅՔԻ ՓՈՆԵԱԶԴԻԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԱՐՁՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ

Մ. Գ. ԾԱՆՎԵԼՅԱՆ և Ա. Կ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է ալիթի փոխազդեցությունը կծու նատրոնի լուծույթի հետ 220°, 240°, 260°-ում, պրոցեսի 0—60 րոպե տևողության պայմաններում:

Ելնելով ռեակցիայից ստացված պինդ ֆազերի բյուրեղապտիկական, ռենտգենաֆազային և քիմիական անալիզների ու լուծույթների քիմիական անալիզների տվյալներից, ուսումնասիրված է ալիթի վարքը ավտոկլավային հիմքային մշակման ընթացքում:

Յուլյց է տրված, որ ալքիտի մշակման ժամանակ ուսումնասիրված պայմաններում գոլանում են նատրիումի հիդրոալյումատիկատներ՝ $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ (B ֆազ) և $1,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ (A ֆազ)։ Այս նորագոյացած ֆազերի համեմատական քանակները կախված են փորձի պայմաններից։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Գ. Մանվելյան, Химия и технология глинозема (Труды Всесоюзного совещания, 1960 г.), Ереван, 1964, 31.
2. Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Կ. Նաճարյան, Շ. Ա. Բաբայան, Մ. Շ. Արեշատյան, Химия и технология глинозема (Труды Всесоюзного совещания, 1960 г.), Ереван, 1964, 163.
3. Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Կ. Նաճարյան, Յ. Ա. Այոպյան, Շ. Ա. Բաբայան, Մ. Շ. Արեշատյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 231 (1961).
4. Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Կ. Նաճարյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 589 (1963).
5. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, Москва, 1957, 641.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.466

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОКИСЛОТ

III. СИНТЕЗ α' -ЗАМЕЩЕННЫХ α -АМИНОАЗЕЛАИНОВЫХ КИСЛОТ

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

Из этиловых эфиров 2-замещенных 9,9-дихлорнонен-8-овых кислот синтезированы диэтиловые эфиры α' -замещенных α -хлоразелаиновых кислот.

Конденсацией фталимида калия с диэтиловыми эфирами α' -замещенных α -хлоразелаиновых кислот и кислотным гидролизом продуктов конденсации получены α -аминоазелаиновая, α' -этил- α -аминоазелаиновая и α' -бутил- α -аминоазелаиновая кислоты.

Как было показано нами ранее [1], α -хлоркарбоновые кислоты легко могут быть получены окислением надуксусной кислотой соединений, содержащих $\text{CCl}_2=\text{CH}$ -группу [2].

В настоящей работе этот метод использован для получения замещенных α -хлоразелаиновых кислот и их моноэтиловых эфиров. С этой целью нами исследовано окисление 2-замещенных 9,9-дихлорнонен-8-овых кислот и их этиловых эфиров.

Окисление 2-замещенных 9,9-дихлорнонен-8-овых кислот не дает хороших результатов вследствие трудности очистки продуктов реакции перегонкой (перегонка сопровождается разложением). Поэтому после окисления и отгонки растворителя, реакционная смесь этерифицировалась. Таким путем удается с удовлетворительными выходами получать диэтиловые эфиры α' -замещенных α -хлоразелаиновых кислот.

Между тем, продукты окисления этиловых эфиров тех же кислот удается очищать перегонкой, и с хорошими выходами получать ω -моноэтиловые эфиры ω -замещенных α -хлоразелаиновых кислот. Последние этерификацией превращаются в диэтиловые эфиры α' -замещенных α -хлоразелаиновых кислот. Более удовлетворительные результаты получаются при непосредственной этерификации продуктов окисления, без выделения промежуточных моноэфиров.

Этерификацию III в IV осуществляли как через хлорангидриды, полученные при помощи хлористого тионила, так и в присутствии каталитических количеств серной кислоты.

овой кислоты, 100 мл уксусного ангидрида и 40 мл 30%-ной перекиси водорода перемешивает до образования гомогенного раствора, что сопровождается выделением тепла (иногда необходимо охлаждение). Смесь нагревают 15—20 часов при 55—70°. При уменьшенном давлении отгоняют уксусную кислоту и воду, а остаток обрабатывают 3%-ной щелочью и экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют соляной кислотой (конго), экстрагируют эфиром и высушивают над сернистым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход ω -моноэтилового эфира ω -этил- α -хлоразелаиновой кислоты 16,2 г (58%), т. кип. 175—178°/4 мм; n_D^{20} 1,4682; d_4^{20} 1,1014. M_{RD} найдено 70,27; вычислено 70,04. Найдено %: С 56,42; Н 8,33; Cl 12,74. $C_{13}H_{23}ClO_4$. Вычислено %: С 56,01; Н 8,25; Cl 12,85.

Диэтиловый эфир α' -этил- α -хлоразелаиновой кислоты, т. кип. 156—159°/4 мм; n_D^{20} 1,4622; d_4^{20} 1,0828, M_{RD} найдено 79,22, вычислено 79,36. Найдено %: С 58,85; Н 8,82; Cl 11,62. $C_{15}H_{27}ClO_4$. Вычислено %: С 58,72; Н 8,80; Cl 11,58.

ω -Моноэтиловый эфир ω -бутил- α -хлоразелаиновой кислоты. Опыт и обработка продуктов реакции проводились аналогично предыдущим. Из 30,9 г (0,1 моля) этилового эфира 2-бутил-9,9-дихлорнонен-8-овой кислоты получено 15,9 г (52,6%) ω -моноэтилового эфира ω -бутил- α -хлоразелаиновой кислоты с т. кип. 180—185°/3—3,5 мм; n_D^{20} 1,4676; d_4^{20} 1,0724; M_{RD} найдено 79,36, вычислено 79,24. Найдено %: С 58,84; Н 8,82; Cl 11,48. $C_{15}H_{27}ClO_4$. Вычислено %: С 58,72; Н 8,80; Cl 11,58.

Диэтиловый эфир α' -бутил- α -хлоразелаиновой кислоты, т. кип. 172—175°/5 мм, n_D^{20} 1,4574; d_4^{20} 1,0284. M_{RD} найдено 88,40, вычислено 88,56. Найдено %: С 61,14; Н 9,32; Cl 10,85, $C_{17}H_{31}ClO_4$. Вычислено %: С 60,98, Н 9,26; Cl 10,61.

Диэтиловый эфир α -хлоразелаиновой кислоты. Смесь (0,1 моля) 22,5 г 9,9-дихлорнонен-8-овой кислоты, 90 мл уксусного ангидрида и 42 мл пергидрола при перемешивании нагревают 15—20 часов при 60—70°. При уменьшенном давлении отгоняют уксусную кислоту, к остатку добавляют 15 мл хлористого тионила и 50 мл спирта нагревают около 4 часов, отгоняют спирт, а остаток перегоняют в вакууме. Выход диэтилового эфира α -хлоразелаиновой кислоты 21,2 г (76%), т. кип. 152—154°/4 мм, n_D^{20} 1,4559; d_4^{20} 1,0741; M_{RD} найдено 70,42, вычислено 70,36. Найдено %: С 56,18; Н 8,35, Cl 12,55. $C_{13}H_{23}ClO_4$. Вычислено %: С 56,01, Н 8,25; Cl 12,74.

Диэтиловый эфир α -фталимидоазелаиновой кислоты. В колбу помещают 11,1 г (0,04 моля) диэтилового эфира α -хлоразелаиновой кислоты, 7,4 г (0,04 моля) фталимида калия и 30 мл диметилформамида. Смесь нагревают в течение 8—10 часов. После охлаждения отфильтровывают хлористый калий, удаляют растворитель в вакууме, к остатку прибавляют эфир, отфильтровывают фталимид, промывают несколько раз эфиром и после удаления эфира перегоняют в вакууме.

Выход диэтилового эфира α -фталимидоазелаиновой кислоты 11,6 г (76%), т. кип. 242—245°/5 мм, n_D^{20} 1,5125; d_4^{20} 1,1533. MR_D найдено 101,28, вычислено 101,18. Найдено %: С 64,82; Н 6,92; N 3,48. $C_{12}H_{27}NO_6$. Вычислено %: С 64,78; Н 6,94; N 3,59.

Диэтиловый эфир α -фталимидо- α' -этилазелаиновой кислоты.

Реакция проводилась аналогично предыдущей. Из 9,2 г диэтилового эфира α -хлор- α' -этилазелаиновой кислоты, 5,5 г фталимида калия в 30 мл диметилформамида получено 8,3 г (70,5%) диэтилового эфира α -фталимидо- α' -этилазелаиновой кислоты с т. кип. 243—5°/4 мм, n_D^{20} 1,5098; d_4^{20} 1,1288; MR_D найдено 110,42, вычислено 110,38. Найдено %: С 66,02; Н 6,38; N 3,28. $C_{23}H_{31}NO_6$. Вычислено %: С 66,18; Н 6,47; N 3,35.

Диэтиловый эфир α -фталимидо- α' -бутилазелаиновой кислоты.

Реакция проводилась аналогично предыдущей. Из 10 г диэтилового эфира α -хлор- α' -бутилазелаиновой кислоты и 5,5 г фталимида калия в 30 мл диметилформамида получено после обычной обработки 6,7 г (68,2%) диэтилового эфира α -фталимидо- α' -бутилазелаиновой кислоты с т. кип. 232—235/2 мм; n_D^{20} 1,5044; d_4^{20} 1,1513; MR_D найдено 114,52, вычислено 114,32. Найдено %: С 67,82; Н 7,88; N 3,22. $C_{25}H_{33}NO_6$. Вычислено %: С 67,41; Н 7,84; N 3,14.

α -Аминоазелаиновая кислота. К 11,6 г диэтилового эфира α -фталимидоазелаиновой кислоты прибавляют 50 мл 42%-ной бромистоводородной кислоты и кипятят до исчезновения маслянистого слоя (6 часов). Упаривают на водяной бане до половины объема, охлаждают до 0° и отсасывают количественно выпавшую фталевую кислоту. Из фильтрата выпаривают воду, остаток промывают эфиром и получают 7,3 г бромгидрата аминокислоты. Бромгидрат растворяют в 5 мл воды, прибавляют 2,3 г анилина, нагревают несколько минут на водяной бане, добавляют 10 мл спирта и охлаждают до 0°. При этой температуре оставляют несколько часов. Кристаллы отфильтровывают и промывают спиртом до отрицательной реакции на галоген. Выход α -аминоазелаиновой кислоты 4,6 г (73,3%), т. пл. 235—236° (спирт-вода) [4]. Найдено %: С 53,31; Н 8,38; N 6,92. $C_9H_{17}NO_4$. Вычислено %: С 53,20; Н 8,37; N 6,89.

α -Амино- α' -этилазелаиновая кислота. Смесь 8,3 г диэтилового эфира α -фталимидо- α' -этилазелаиновой кислоты и 40 мл бромистоводородной кислоты нагревают 5 часов, охлаждают, насыщают бромистым водородом и снова нагревают до исчезновения маслянистого слоя. После обработки, описанной выше, получают 5,3 г бромгидрата аминокислоты. К 5,3 г бромгидрата в 3 мл воды прибавляют 1,6 г анилина нагревают несколько минут на водяной бане, затем добавляют 8 мл спирта и охлаждают до 0°. При этой температуре оставляют несколько часов. Кристаллы аминокислоты отфильтровывают и промывают спиртом до отрицательной реакции на галоген.

Выход α -амино- α' -этилазелаиновой кислоты 3,2 г, т. пл. 224—225° (спирт-вода). Найдено %: С 57,19; Н 9,10; N 6,12. $C_{11}H_{21}NO_4$. Вычислено %: С 57,14; Н 9,09; N 6,06.

α -Амино- α' -бутилазелаиновая кислота. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 6,7 г диэтилового эфира α -фталимидо- α' -бутилазелаиновой кислоты получено 3,0 г (70,3%). α -амино- α' -бутилазелаиновой кислоты с т. пл. 220—221° (спирт-вода). Найдено %: С 60,24; Н 9,68; N 5,55. $C_{13}H_{25}NO_4$. Вычислено %: С 60,23; Н 9,65; N 5,40.

Ереванский государственный университет,
кафедра органической химии

Поступило 15 IX 1966

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

III. α' -ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ α -ԱՄԻՆԱԱԶԵԼԱԻՆԱԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Լ. Ա. ՍԱԿՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Նախորդ աշխատանքում ցույց է տրված, որ α -քլորկարբոնաթթուները հեշտությամբ ստացվում են $CCl_2=CH$ -խումբ պարունակող միացությունները քացախաթթվական անհիդրիդի միջավայրում շրածնի պերօքսիդով օքսիդացնելով: Ներկա աշխատանքում նշված հղանակով β -տեղակալված 9,9-դիքլորնոնեն-8-թթուների էթիլէսթերներից ստացված α' -տեղակալված- α -քլորազելաինաթթուների մոնոէսթերներից սինթեզված են համապատասխան դիէսթերներ, որոնք, իրենց հերթին, դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում փոխազդեցության մեջ են դրվել կալիումի ֆթալիմիդի հետ և բարձր ելքերով անջատվել ու նույնականացվել են ֆթալիմիդային ածանցյալները: Վերջիններս հիդրոլիզվել են բրոմշրածնական թթվով: Ամինաթթուների անջատումը բրոմհիդրատներից իրականացվել է անիլինի միջոցով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Гарибян, Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 19, 812 (1966); Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 195 (1967).
2. Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, ЖОРХ 2, 1793 (1966).
3. Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 827 (1967).
4. М. Augustin, Acta chim. hung., 46, 85 (1965).

ПОЛУЧЕНИЕ α,δ -ЗАМЕЩЕННЫХ- δ -ЛАКТОНОВ
 И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

М. Г. ЗАЛИНЯН, О. А. САРКИСЯН, Э. А. АРУТЮНЯН и М. Т. ДАНГЯН

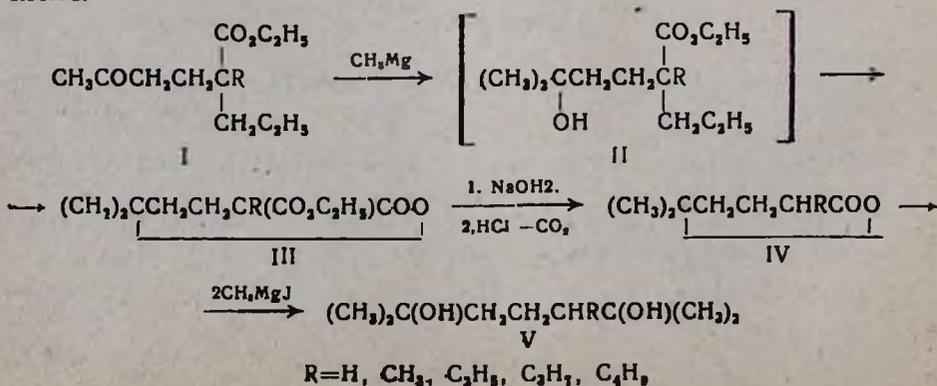
Описано получение α -карбэтокси- α,δ -диалкил- δ -капролактонов, α,δ -диалкил- δ -лактонов и 2,6-диметил-3-алкилгептандиолов-2,6, исходя из 5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентанолов-2.

В наших предыдущих сообщениях [1] было описано получение 5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентанолов-2.

В настоящей статье впервые описывается получение α -карбэтокси- α -алкил- δ -метил- δ -капролактонов, α -алкил- δ -метил- δ -капролактонов и 2,6-диметил-3-алкилгептандиолов-2,6, исходя из 5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентанолов-2. Взаимодействием эфиров кетодикарбоновых кислот (I) с метилмагниййодидом в соотношении 1:1 и последующим нагреванием и перегонкой промежуточных продуктов (II) получены соответствующие α -алкил- α -карбэтокси- δ -метил- δ -капролактоны (III) с выходами 40—54%. Омылением (III) водным раствором едкого натра и последующим декарбоксилированием получены α -алкил- δ -метил- δ -капролактоны (IV) с выходами 30—63,4%. Взаимодействием (IV) с метилмагниййодидом в соотношении 1:2 получены с выходами 40—60% 2,6-диметил-3-алкилгептандиолы-2,6 (V).

При получении (III, IV, V) образуются также низкокипящие фракции, количество которых увеличивается с повышением концентрации кислоты, применяемой для разложения продукта реакции Гриньяра. Указанные фракции нами ближе не изучены; они обесцвечивают раствор брома. Эти вещества могут быть продуктами дегидратации третичных гидроксильных производных.

Синтез вышеуказанных соединений осуществлен по следующей схеме:

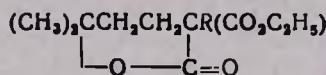


Экспериментальная часть

5,5-Дикарбэтоксипентанон-2 получен сернокислотным гидролизом γ -хлоркротилмалонового эфира с 63% выходом. Т. кип. 145—149°/3 мм; n_D^{20} 1,4370; d_4^{20} 1,0634. MR_D найдено 56,66. $C_{11}H_{18}O_5$. MR_D вычислено 56,31; семикарбазон плавится при 121—122°; по литературным данным [2] т. кип. 142—144°/5 мм; d_4^{20} 1,0721; n_D^{20} 1,4315 и [3] т. кип. 154—158°/10 мм.

α -Алкил- α -карбэтокси- δ -метил- δ -капролактоны (III). К реактиву Гриньяра, приготовленному из 0,1 г-атома магниевых стружек, 0,1 моля свежеперегнанного иодистого метила в 300 мл абсолютного эфира, из капельной воронки быстро прибавляют 0,1 моля 5,5-дикарбэтокси-5-алкилпентанона-2. Смесь продолжают нагревать еще 2 часа, затем охлаждают смесью льда и соли и, не прекращая перемешивания, разлагают продукт постепенным прибавлением разбавленного раствора (1 : 10) соляной кислоты. Отделяют эфирный слой, а водный несколько раз экстрагируют эфиром. Присоединяют вытяжки к основному веществу, промывают раствором бисульфита натрия, высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток нагревают на сплаве Вуда при 170—180° в течение 5—8 часов и фракционируют в вакууме. Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементарных анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1

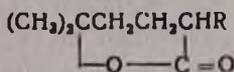


R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Молекулярная формула	% С		% Н	
					найденно	вычислено		найденно	вычислено	найденно	вычислено
H	53	141—146/6	1,0552	1,4358	49,53	49,48	$C_{10}H_{16}O_4$	60,34	60,00	8,42	8,00
CH_3	40,8	118—121/3	1,0417	1,4435	54,61	54,10	$C_{11}H_{18}O_4$	61,85	61,68	8,63	8,41
C_2H_5	53,9	127—131/3	1,0352	1,4481	58,97	58,71	$C_{12}H_{20}O_4$	62,60	63,15	8,56	8,77
C_3H_7	43,0	131—135/3	1,0100	1,4456	63,43	63,34	$C_{13}H_{22}O_4$	64,08	64,46	9,14	9,09
C_4H_9	40,5	139—144/3—4	1,0172	1,4490	67,49	67,96	$C_{14}H_{24}O_4$	66,00	65,62	9,62	9,37

α -Алкил- δ -метил- δ -капролактоны (IV). В колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещают 0,075 моля α -карбэтокси- α -алкил- δ -метил- δ -капролактона, и 0,15 моля едкого натра в 6—8 мл воды. При перемешивании смесь нагревают на водяной бане 7—8 часов, затем охлаждают, растворяют в воде и экстрагируют эфиром. Водный раствор подкисляют соляной кислотой (конго), несколько раз экстрагируют эфиром и высушивают над безводным сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток декарбоксилируют на сплаве Вуда при 160—170° и перегоняют в вакууме.

Выходы, константы α -алкил- δ -метил- δ -капролактонов и данные элементарных анализов приведены в таблице 2.

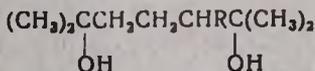
Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Молекулярная формула	% С		% Н	
					найдено	вычислено		найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	30	100—104/4	0,9928	1,4552	34,02	33,98	C ₇ H ₁₂ O ₂	65,20	65,62	9,72	9,37
CH ₃	41	102—106/6—7	1,0002	1,4570	38,66	38,59	C ₈ H ₁₄ O ₂	67,18	67,60	9,59	9,85
C ₂ H ₅	51,4	120—124/8	0,9829	1,4500	42,79	43,21	C ₉ H ₁₆ O ₂	70,12	69,23	10,48	10,25
C ₃ H ₇	63,4	115—123/6—7,5	0,9584	1,4518	47,90	47,83	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	70,2	70,58	10,8	10,58
C ₄ H ₉	45,6	133—136/6—6,5	0,9488	1,4530	52,49	52,45	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	72,1	71,73	11,14	10,86

2,6-Диметил-3-алкилгептандиолы-2,6 (V). К реактиву Гриньяра, полученному из 0,1 г-атома магниевых стружек и 0,1 моля свежеперегнанного иодистого метила в 200 мл абсолютного эфира, прибавляют 0,05 моля α -алкил- δ -метил- δ -капролактона в 100 мл абсолютного эфира. Смесь кипятят на водяной бане в течение 1—2 часов, а затем, не прекращая перемешивания, при охлаждении смесью льда и соли разлагают 2-молярным раствором соляной кислоты. Отделяют эфирный слой, а водный несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к основному раствору, промывают раствором бисульфита натрия и высушивают над безводным сернистым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы диолов и данные элементарных анализов приведены в таблице 3.

Таблица 3



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Молекулярная формула	% С		% Н	
					найдено	вычислено		найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	30,9	84—88/7	0,9519	1,4668	46,62	46,81	C ₉ H ₂₀ O ₂	67,89	67,5	12,71	12,5
CH ₃	38,0	92—97/7	0,9299	1,4660	50,98	51,43	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	68,4	68,96	12,68	12,64
C ₂ H ₅	41,6	97—106/5—6	0,9347	1,4574	55,99	56,04	C ₁₁ H ₂₄ O ₂	70,43	70,21	13,01	12,76
C ₃ H ₇	59,6	96—102/3—3,5	0,9159	1,4548	59,80	60,65	C ₁₂ H ₂₆ O ₂	71,88	71,28	12,26	12,87
C ₄ H ₉	42,0	101—108/4—4,5	0,8957	1,4522	65,35	65,28	C ₁₃ H ₂₈ O ₂	72,4	72,22	13,13	12,96

Получение 2,6-диметил-3-бутил-2,6-диацетоксигептана и его титрование. В 250 мл колбу помещают 1,2 г (0,0055 моля) 2,6-ди-

метил-4-бутилгептан-2,6-диола, добавляют 1,66 г (0,0165 моля) уксусного ангидрида и 4 мл пиридина. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на сплаве Вуда 2 часа при 80—100°. Реакционную смесь охлаждают, добавляют 10 мл дистиллированной воды и частично нейтрализуют раствором соды. Раствор несколько раз экстрагируют эфиром, соединяют экстракты и подкисляют разбавленным раствором соляной кислоты (конго) для удаления пиридина. Снова экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой и сушат безводным сульфатом магния. Остаток после отгонки эфира перегоняют под низким давлением, собирая фракцию, перегоняющуюся при 96—98°/2 мм. Перегнанные 0,301 г (0,001 моля) вещества, (диацетат 2,6-диметил-3-бутил-гептан-2,6-диола), помещают в колбу, добавляют 0,12 г (0,003 моля) едкого натра, растворенных в 15 мл спирта, и нагревают 4 часа на водяной бане с обратным холодильником. Оттитровывают непрореагировавший едкий натр 0,1 н соляной кислотой, на что затрачивается 12,2 мл. Такое количество 0,1 н соляной кислотой соответствует 0,0488 г едкого натра. Следовательно, в гидролизе диацетата участвовало 0,0712 г едкого натра; теоретически требуется 0,0802 г.

Ереванский государственный университет,
кафедра органической химии

Поступило 16 VI 1966

α,δ-ՏԵԿԱԿԱՎԱԾ Ծ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ ԵՎ ԵՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Մ. Գ. ԶԱԼԻՅԱՆ, Ս. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Է. Ա. ՀԱՐՈՒՅՑՈՒՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է 1:1 հարաբերությամբ 5,5-դիկարբէթօքսի-5-ալիլիլպենտանոն-2-նեբրի և մեթիլմագնեզիումլողիդի փոխազդեցութիւնը: Հաստատված է, որ Գրինյարի ռեակցիայի արդյունքները տաքացման և թորման ժամանակ փոխարկվում են α-կարբէթօքսի-α-ալիլիլ-δ-մեթիլ-δ-կապրոլակտոնների: Ստացված լակտոնների հիդրոլիզը և դեկարբօքսիումը հանգեցնում են α-ալիլիլ-δ-մեթիլ-δ-կապրոլակտոնների գոյացման: Վերջինները մեթիլմագնեզիումլողիդի հետ 1:2 հարաբերությամբ փոխազդեցութիւն մեղմոցնելիս ստացվում են 2,6-դիմեթիլ-3-ալիլիլ-2,6-հեպտանդիոններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 121 (1965); М. Г. Залинян, Э. А. Арутюнян, Р. О. Торчян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян, там же, 18, 600 (1965).
2. А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбекян, Р. С. Сукасян, Г. Т. Татевосян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 261 (1961).
3. С. Mannich, J. P. Fourneau, Ber., 71, 2090 (1938).

СИНТЕЗ ЭПОКСИДНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА ДИМЕТИЛВИНИЛ- ЭТИНИЛҚАРБИНОЛА

С. Г. МАЦОЯН, Л. А. АКОПЯН, А. А. СААКЯН и С. Б. ГЕВОРКЯН

Сополимеризацией глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола с хлористым винилом, стиролом, метилметакрилатом, акрилонитрилом и диметилвинилэтинилкарбинолом получены соответствующие эпоксидные сополимеры. Показано, что эпоксидирование полидиметилвинилэтинилкарбинола можно осуществлять также конденсацией с эпихлоргидрином и последующим дегидрохлорированием. Полученные сополимеры под влиянием различных отвердителей способны отвердевать.

Как известно, эпоксидные группы придают эпоксидированным полимерам ценное свойство отвердевания и, одновременно, являются реакционноспособными центрами для введения различных функциональных групп в полимерную цепь.

С целью получения новых полимерных соединений, содержащих эпоксидные группы, в настоящей работе изучена возможность сополимеризации глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола $(\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2)$, ГЭДМВЭК) с винилхлоридом



(ВХ), стиролом (СТ) метилметакрилатом (ММА) и акрилонитрилом (АН), а также с диметилвинилэтинилкарбинолом (ДМВЭК). Сополимеризацию указанных пар мономеров проводили в массе* в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила (ПБ, от общего количества мономеров) при 60 и 70°. Состав сополимеров определяли по анализу эпоксидных групп и по содержанию хлора. В некоторых случаях определяли удельную вязкость и температуру размягчения сополимеров. Результаты сополимеризации приведены в таблицах 1—3.

Как видно из полученных данных виниловые мономеры (ВХ, СТ, ММА и АН) по сравнению с винилацетиленовым мономером (ДМВЭК) значительно отличаются в реакциях сополимеризации с ГЭДМВЭК; сополимеры с виниловыми мономерами, в противоположность сополимерам с ДМВЭК, при всех исследуемых соотношениях исходной смеси обогащены эпоксидным компонентом.

Полученные сополимеры всех составов представляют собой растворимые, плавкие порошки или каучукоподобные вещества. Увеличение доли ГЭДМВЭК в сополимере приводит к повышению эластичности.

* В случае сополимеризации с участием АН для предотвращения осаждения продукта реакции сополимеризацию проводили в растворе диметилформамида.

ческих свойств последнего. Увеличение содержания звеньев виниловых мономеров в сополимере повышает как температуру размягчения, так и молекулярный вес эпоксидированного продукта.

Таблица 1
Сополимеризация ВХ с ГЭДМВЭК в присутствии 0,5 мол. % ПБ, при 70°

Состав исходной смеси мономеров в мол. %		Продолжительность реакции в часах	Глубина реакции в %	Содержание хлора в сополимере в %	Состав сополимера в мол. %	
ВХ	ГЭДМВЭК				ВХ	ГЭДМВЭК
90,25	9,75	24	9,1	8,43	31,7	68,3
71,25	27,75	12	16,7	3,31	14,1	85,9
53,98	46,02	9	11,4	2,10	9,3	90,7
41,43	58,57	6	7,0	1,77	7,9	92,5
20,60	79,40	4	6,0	1,07	4,8	95,2

Таблица 2
Сополимеризация СТ, ММА и АН с ГЭДМВЭК в присутствии 0,5 мол. % ПБ, при 70°

Состав исходной смеси мономеров в мол. %		Продолжительность реакции в часах	Глубина реакции в %	Эпоксидное число сополимера в %	Состав сополимера в мол. %		Температура размягчения в °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера** при 20°
СТ	ГЭДМВЭК				СТ	ГЭДМВЭК		
90	10	5	44,1	7,69	84,7	15,3	119—133	0,1837
80	20	5	44,5	12,75	73,0	27,0	101—117	0,1583
ММА	ГЭДМВЭК				ММА	ГЭДМВЭК		
90	10	5	45,5	7,75	85,1	14,9	124—139	0,1222
80	20	5	42,6	14,23	70,1	28,9	88—99	0,0899
АН*	ГЭДМВЭК				АН	ГЭДМВЭК		
90	10	3,5	42,9	15,45	79,3	20,7	93—113	0,1857
80	20	3,5	45,7	20,87	66,9	33,1	71—80	0,1694

* Исходная смесь мономеров разбавлялась диметилформамидом.

** Вязкости сополимеров с СТ и ММА определялись в бензоле, а сополимеров с АН в диметилформамиде.

Для количественной характеристики способности ГЭДМВЭК(M_2) вступать в реакцию сополимеризации с ДМВЭК(M_1) нами по дифференциальному уравнению (для низких конверсий) Майо и Льюиса [1] графическим способом вычислены относительные активности мономеров, величины которых равны $r_1 = 1,40 \pm 0,10$ и $r_2 = 0,54 \pm 0,16$.

Из значений констант сополимеризации следует, что ДМВЭК, является более активным мономером, чем его глицидиловый эфир

(ГЭДМВЭК); макрорадикалы, оканчивающиеся как звеном ДМВЭК, так и звеном ГЭДМВЭК значительно быстрее реагируют с мономерным ДМВЭК, чем с мономерным ГЭДМВЭК, и поэтому обогащение сополимера эпоксидным компонентом происходит слабо. По той же причине общая скорость сополимеризации падает с увеличением доли ГЭДМВЭК в исходной смеси. При 10 (ДМВЭК):90 (ГЭДМВЭК) мольном соотношении в продукт сополимеризации можно ввести до 75 мол. % эпоксидного компонента.

Таблица 3

Сополимеризация ДМВЭК с ГЭДМВЭК в присутствии 0,5 мол. % ПБ, при 60°, продолжительность реакции 1 час

Состав исходной смеси мономеров в мол. %		Глубина реакции в %	Эпоксидное число сополимера в %	Состав сополимера в мол. %	
ДМВЭК	ГЭДМВЭК			ДМВЭК	ГЭДМВЭК
90	10	8,35	3,78	92,4	7,6
80	20	7,03	7,48	84,4	15,6
70	30	6,31	10,42	77,6	22,4
60	40	5,74	13,11	71,0	29,0
50	50	5,45	17,39	59,5	40,5
40	60	5,15	20,85	49,4	50,6
30	70	3,66	25,02	35,9	64,1
20	80	3,30	26,00	32,6	67,4
10	90	2,60	28,27	24,5	75,5

Таким образом, изученная реакция сополимеризации ГЭДМВЭК с виниловыми мономерами и ДМВЭК дает возможность простым и удобным способом вводить в полимерную цепь различные количества эпоксирированных звеньев и получать полимерные соединения любой степени эпоксирирования.

Ранее нами был получен полностью эпоксирированный поли-ДМВЭК путем непосредственной полимеризации ГЭДМВЭК в присутствии радикальных инициаторов [2].

Для получения эпоксирированного полимера ДМВЭК нами использован также другой путь—реакция полимераналогичных превращений. Однако непосредственное эпоксирирование поли-ДМВЭК с помощью эпихлоргидрина в присутствии едкого кали не увенчалось успехом. Поэтому синтез эпоксирированного поли-ДМВЭК осуществляли в две стадии: присоединением эпихлоргидрина к поликарбинолу и последующим дегидрохлорированием полученного 2-окси-3-хлорпропилового эфира. Присоединение эпихлоргидрина к поли-ДМВЭК проводили в растворе этилацетата в присутствии каталитических количеств эфирата BF_3 . При эквимолекулярном соотношении поли-ДМВЭК и эпихлоргидрина степень алкилирования равна 31%. Количественного (100%) алкилирования можно достичь путем увели-

чения количества исходного эпихлоргидрина до пятикратного по отношению к поли-ДМВЭК; увеличение концентрации катализатора приводит к желатинизации реакционной смеси. Дегидрохлорирование продукта конденсации ДМВЭК с эпихлоргидрином осуществляли в диоксановом растворе с помощью порошкообразного КОН. В продуктах дегидрохлорирования содержится некоторое количество остаточного хлора, что, по-видимому, свидетельствует о частичной привитой сополимеризации эпихлоргидрина на поли-ДМВЭК. В пользу протекания частичной привитой сополимеризации говорит также увеличение характеристической вязкости продукта реакции по сравнению с исходным поли-ДМВЭК. Эпоксидированный поли-ДМВЭК с эпоксидным числом 9,18⁰, представляет собой твердое вещество с желтоватым оттенком, растворимое в ацетоне, спирте и др.

Одним из интересных свойств полученных нами эпоксидных сополимеров ГЭДМВЭК является способность их при действии различных сшивающих агентов (диаминов, гликолей, дикарбоновых кислот и др.) отвердевать и превращаться в неплавкое и нерастворимое состояние. Эпоксидированные полимеры ДМВЭК, благодаря наличию гидроксильных групп в макромолекуле, способны также к самозатвердеванию при нагревании до 150—160°. В этом отношении они напоминают термореактивную смолу и могут быть использованы для ряда технических целей.

Экспериментальная часть

Сополимеризация ВХ, СТ, ММА, АН и ДМВЭК с ГЭДМВЭК. Реакцию со свежеперегнанными мономерами проводили обычным путем в стеклянных ампулах. Ампулы со смесью указанных пар мономеров и инициатором охлаждали (−10°), продували азотом и запаивали в вакууме. Сополимеры с ВХ выделяли и очищали осаждением из ацетонового раствора петролевым эфиром, со СТ—из бензола метанолом, с ММА—из бензола *n*-гептаном, с АН—из диметилформамида метанолом, с ДМВЭК—из ацетона водой и сушили в вакууме (12 мм), при 54° до постоянного веса.

Определение эпоксидного числа сополимеров [3]. Точную навеску (0,25—0,5 г) сополимера растворяли в 20 мл смеси солянокислого пиридина (16 мл концентрированной соляной кислоты в 1000 мл пиридина) и кипятили 30 минут с обратным холодильником. После охлаждения избыток HCl оттитровывали водным раствором едкого кали. Эпоксидное число* определяли по формуле

$$\frac{(V_0 - V) \cdot T \cdot 101,73}{g}$$

* Процентное содержание —CH₂CH—CH₂ групп.

где V_0 — объем раствора КОН, пошедшего на обратное титрование в контрольном опыте, мл; V — объем раствора КОН, пошедшего на обратное титрование испытуемого образца, мл; T — титр раствора КОН; g — навеска сополимера, г.

На основании эпоксидного числа рассчитывали состав сополимера.

Конденсация поли-ДМВЭК с эпихлоргидрином. В круглодонную колбу поместили раствор 5,5 г (0,02 моля) поли-ДМВЭК (характеристическая вязкость $[\eta] = 0,39$ в этаноле при 20°) в 100 мл этилацетата, содержащего 0,2 мл эфира BF_3 и при тщательном перемешивании добавили 4,6 г (0,02 моля) эпихлоргидрина. На следующий день катализатор нейтрализовали 0,5 мл триэтиламина, полимер дважды осадили из этилацетатного раствора петролейным эфиром и высушили в вакууме (12 мл) при 54° . Получено 6,7 г (96,7%) продукта конденсации. Найдено %: Cl 7,90. Степень алкилирования составляет 31%.

Дегидрохлорирование продукта конденсации эпихлоргидрина с поли-ДМВЭК. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, поместили раствор 6,7 г продукта конденсации в 100 мл диоксана и 1,7 г тонкоизмельченного КОН. Перемешивание реакционной смеси продолжали 4 часа при комнатной температуре и 1 час при $40-45^\circ$. Полимер очистили двукратным осаждением из диоксанового раствора водой, высушили в вакууме (12 мл) при 54° . Получено 5,2 г (82,3%) эпоксидированного поли-ДМВЭК с $[\eta] = 0,42$ в этаноле при 20° . Эпоксидное число полученного продукта (остаточное содержание хлора 2,5%) составляет 9,18%.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 VI 1967

ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ՝
ԴԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԵԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԳԼԻՑԻԴԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ, Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Հ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի գլիցիդիլալին եթերի (ԴՄՎԷԿԳԵ) հետ վինիլի քլորիդի, ստիրոլի, մեթիլմետակրիլատի, ալրիլա- նիտրիլի և դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի (ԴՄՎԷԿ) համատեղ պոլիմերա- ցումը, Գտնված է, որ վինիլալին մոնոմերների, համատեղ պոլիմերները, ի տարբերություն ԴՄՎԷԿ-ի համատեղ պոլիմերների հարստացած են էպօք- սիդալին բաղադրիչով, Հաշվված են ԴՄՎԷԿԳԵ (M_2) և ԴՄՎԷԿ (M_1) հարա- բերական ակտիվությունները՝ $r_1 = 1,40 \pm 0,10$ և $r_2 = 0,54 \pm 0,16$, էպօքսի- դացված պոլի-ԴՄՎԷԿ ստացվել է նաև BF_3 եթերատի ներկալուծվածք էպի- քլորհիդրինի հետ պոլի-ԴՄՎԷԿ կոնդենսմամբ և ստացված պոռոզկտի հե-

տազա դեհիդրոքլորամաք, ըստ որում մասամբ տեղի է ունենում նաև պատվաստված համատեղ պոլիմերացում, Ստացված էպօքսիդալին համատեղ պոլիմերները դիամինների, գլիկոլների և դիկարբոնաթթուների հետ կարող են վուլկանացվել (պնդանալ):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. А. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, Москва, 1953.
2. С. Г. Мацюян, Л. А. Акоюн, Арм. хим. ж., 20, 719 (1967).
3. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, ИЛ, Москва, 1962.

СИНТЕЗ 2-АЛКОКСИ-5-БРОМБЕНЗИЛ-БИС-(β-ХЛОРЕТИЛ)-АМИНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТИ

А. А. АРОЯН, Б. Т. ГАРИБДЖАНЫН, С. А. САРКИСЯН и Г. М. СТЕПАНЯН

С целью изучения противоопухолевых свойств синтезирован ряд 2-алкокси-5-бромбензил-бис-(β-хлорэтил)аминов. В качестве исходных продуктов использованы 2-алкокси-5-бромбензилхлориды, которые действием диэтиламина переведены в соответствующие бис-(β-оксипропил)аминопроизводные. Последние вводились в реакцию с хлористым тиоилом.

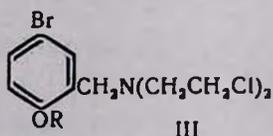
Биологическое испытание этих соединений показало, что они обладают некоторой противоопухолевой активностью, меньшей по сравнению с известными в литературе бис-(β-хлорэтил)аминами близкой структуры.

Ранее были синтезированы бис-(β-хлорэтил)амины, содержащие алкоксильные (I) и карбалкоксильные (II) радикалы в различных положениях бензильной группы [1].



Биологические испытания этих соединений показали, что некоторые из них проявляют выраженную противоопухолевую активность [2].

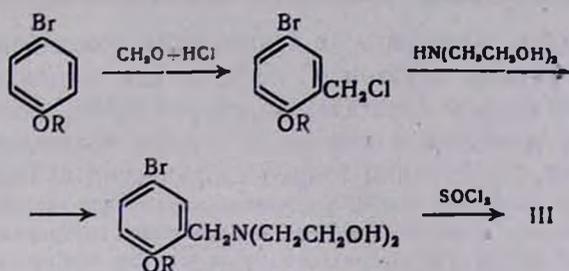
В настоящей работе описывается синтез бензил-бис-(β-хлорэтил)аминов, содержащих бром и алкоксильные радикалы (III) и некоторые данные, полученные при изучении токсичности, и противоопухолевой



R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, изо-C₃H₇, C₄H₉, изо-C₄H₉

активности этих соединений.

Синтез проведен по следующей схеме:



Хлорметилирование пара-алкоксибромбензолов проводилось по разработанному ранее методу [3] — действием хлористого водорода и параформальдегида в среде хлороформа в присутствии безводного хлористого цинка. 2-Алкокси-5-бромбензил-бис-(β-оксиэтил) амины синтезированы взаимодействием соответствующих хлорметилпроизводных с двумя эквивалентами диэтаноламина в среде абсолютного диоксана. Выходы составляли 55—70%. Они представляют собой светложелтые кристаллы, перегоняющиеся в вакууме без разложения, плохо растворимые в воде и хорошо — в обычных органических растворителях.

Синтез 2-алкокси-5-бромбензил-бис-(β-хлорэтил)аминов проводился действием избытка хлористого тионила на соответствующие бис-(β-оксиэтил)аминопроизводные в среде бензола.

Мы не пытались получить их в виде оснований, так как они при перегонке, в основном осмоляются. Хлоргидраты, получающиеся в результате реакции, очищались разложением карбонатом натрия и дальнейшим осаждением эфирным раствором хлористого водорода.

Токсичность препаратов изучалась в опытах на белых беспородных мышах при однократном и многократном внутривнутрибрюшинном введении.

Для каждого препарата определялись абсолютно смертельная (DI_{100}) и максимально переносимая (МПД) дозы. По формуле, предложенной Першиным [4], вычисляли среднюю смертельную дозу (ССД), а по методу Чернова [5] — индекс кумуляции токсического действия (J ктд) препаратов.

Изучение противоопухолевой активности проводилось в терапевтических опытах на крысах и мышах с перевивными опухолями (саркома 45, М-1,180 и асцитная опухоль Эрлиха).

Через 5—6 дней после перевивки опухоли животные взвешивались, разбивались на подопытную и контрольную группы. Препараты вводились животным в изотоническом растворе хлористого натрия внутривнутрибрюшинно, 1 раз в день, в течение 8—12 дней. Мыши получали всего 6 инъекций, крысы — 8. На 14—17 день после перевивки опухоли животные забивались и определялись вес тела и вес опухоли. В случае асцитной опухоли Эрлиха лечение начиналось через 24 часа после перевивки, а после прекращения терапии животных оставляли на выживаемость. Учитывали среднюю продолжительность жизни в обеих группах. О влиянии препарата на рост опухоли судили по проценту торможения: оценку общего действия на организм производили по изменению веса леченных животных по сравнению с контрольными [6]. Полученные цифровые данные подвергали математической обработке. Вычисляли вероятную ошибку средней величины и критерий достоверности (α) — разницы средних величин контрольной и опытной групп.

Все указанные препараты в токсических дозах действовали совершенно аналогичным образом. С первого дня введения препаратов наблюдалось ухудшение аппетита, общее угнетение, поносы. Животные в основном погибали в первые 3, и лишь в отдельных случаях, через 6—9 суток, в состоянии тонико-клонических судорог.

При вскрытии погибших мышей отмечалось выраженное истощение, уменьшение размеров селезенки, вилочковой железы и малокровие внутренних органов. Токсичность изученных соединений значительно варьирует. Так, при однократном внутрибрюшинном введении МПД соединения № 1 для мышей равна 55 мг/кг, а для соединения № 6 — 175 мг/кг. Отмечается некоторая зависимость токсичности испытанных соединений от величины алкоксильного радикала. Из таблицы 3, нетрудно заметить, что с удлинением углеродной цепи токсичность препаратов в основном падает. Все изученные препараты обладают значительным кумулятивным свойством. Максимально переносимая доза при однократном введении (МПД₁) почти во всех случаях в два и более раза превышает разовую максимально переносимую дозу при шестикратном введении (МПД₆). Кумулятивные свойства препаратов также находятся в зависимости от их химической структуры. С увеличением цепи алкоксильного радикала кумулятивные свойства, в отличие от токсичности, в большинстве случаев усиливаются (см. табл. 3).

Терапевтические опыты показали, что все соединения обладают некоторой противоопухолевой активностью. При введении препаратов в максимально переносимых дозах крысам с саркомой 45 или М-1 наблюдается торможение роста опухолей от 30 до 60%. Саркома 180 мышей на лечение этими препаратами не реагировала. Что касается асцитной опухоли Эрлиха, то она оказалась весьма чувствительной к препаратам 2 и 4. Эти соединения в два и более раза продлили жизнь подопытных мышей по сравнению с контрольными. Остальные препараты на этот штамм опухоли действовали очень слабо или вовсе не действовали.

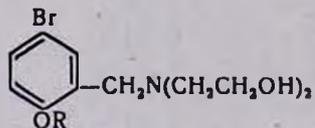
По сравнению с известными противоопухолевыми препаратами подобной структуры изученные соединения менее активны и не представляют особого практического интереса.

Экспериментальная часть

2-Алкокси-5-бромбензилхлориды получены хлорметилированием 4-алкоксибромбензолов в среде хлороформа, действием хлористого водорода и параформальдегида в присутствии безводного хлористого цинка [3].

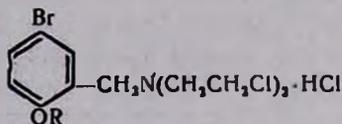
2-Алкокси-5-бромбензил-бис-(β-оксиэтил)амины. Смесь 0,05 моля 2-алкокси-5-бромбензилхлорида, 0,1 моля диэтиламина и 50 мл диоксана нагревают на водяной бане в течение 10—12 часов. Затем в вакууме водоструйного насоса отгоняют диоксан, к содержимому колбы приливают 25 мл воды, насыщают поташом, приливают 5—10 мл 50%-ного раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над прокаленным сернистым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. После небольшой промежуточной фракции перегоняются соответствующие 2-алкокси-5-бромбензил-бис-(β-оксиэтил)амины, которые при стоянии кристаллизуются (таблица 1).

Таблица 1



R	Молекулярная формула	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в° С	А н а л и з в %							
					С		Н		N		Br	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	C ₁₂ H ₁₈ BrNO ₃	65,5	206—208/1	75—77	47,23	47,38	6,02	5,96	4,84	4,60	26,41	26,27
C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₂₀ BrNO ₃	68,2	198—200/0,5	63—65	48,77	49,06	6,40	6,33	4,79	4,40	25,16	25,11
C ₃ H ₇	C ₁₄ H ₂₂ BrNO ₃	74,7	209—211/1	54—56	50,16	50,60	7,00	6,67	4,41	4,21	24,06	24,05
изо-C ₃ H ₇	C ₁₄ H ₂₂ BrNO ₃	60,0	208—209/1	59—61	50,86	50,60	6,90	6,67	4,01	4,21	24,00	24,05
C ₄ H ₉	C ₁₅ H ₂₄ BrNO ₃	64,3	214—216/1	57—59	51,62	52,03	7,01	6,95	4,86	4,04	23,33	23,07
изо-C ₄ H ₉	C ₁₅ H ₂₄ BrNO ₃	53,4	215—217/1	60—61	52,33	52,03	7,01	6,95	4,54	4,04	22,77	23,07

Таблица 2



№ соединения	R	Молекулярная формула	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ в %							
					С		Н		N		Cl ⁻	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1	CH ₃	C ₁₂ H ₁₇ BrCl ₂ NO	98,1	96—98	38,32	38,16	4,28	4,53	3,95	3,71	9,56	9,40
2	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₁₈ BrCl ₂ NO	98,4	91—92	39,84	39,87	4,99	4,89	3,90	3,57	9,33	9,05
3	C ₃ H ₇	C ₁₄ H ₂₁ BrCl ₂ NO	96,5	136—137	41,70	41,45	5,50	5,22	3,20	3,45	8,54	8,74
4	изо-C ₃ H ₇	C ₁₄ H ₂₁ BrCl ₂ NO	98,5	161—162	41,67	41,45	5,57	5,22	3,71	3,45	8,34	8,74
5	C ₄ H ₉	C ₁₅ H ₂₃ BrCl ₂ NO	96,0	100—102	42,64	42,93	5,31	5,52	3,56	3,33	8,09	8,44
6	изо-C ₄ H ₉	C ₁₅ H ₂₃ BrCl ₂ NO	97,2	129—131	43,31	42,93	5,43	5,52	3,64	3,33	8,84	8,44

Таблица 3

Сводные данные о токсичности и противоопухолевой активности изученных 2-алкокси-5-бромбензил-бис(β-хлорэтил)аминов

№ соединения	Токсичность для мышей					Противоопухолевая активность				
	число введенных	Dl ₁₀₀ мг/кг	ССД мг/кг	МПД мг/кг	J _{кд}	доза мг/кг	крысы		мыши	
							саркома 45	саркома М-1	саркома 180	асцит Эрлиха
1	1 6	140 30	83 25	55 20	35	10	+	±	0	0
2	1 6	125 30	106 20	75 10	130	12	++	+	0	++++
3	1 6	200 60	160 45	120 30	60	15	++	+	0	+
4	1 6	150 40	120 30	100 20	80	15	±	+	0	++++
5	1 6	250 60	200 40	125 30	64	10	+	+	0	0
6	1 6	300 75	244 60	175 40	68	12	+	+	0	+

Условные обозначения: Dl₁₀₀ — абсолютно смертельная доза; ССД — средняя смертельная доза; МПД — максимально переносимая доза; J_{кд} — индекс куммуляции токсического действия; 0 — отсутствие торможения роста опухоли; ± — торможение роста опухоли до 30%; + — то же на 30—59%; ++ — то же на 60—79%; +++ — то же на 80—95%; ++++ — более чем на 95%.

Хлоргидраты 2-алкокси-5-бромбензил-бис-(β -хлорэтил)аминов.
 К раствору 0,05 моля 2-алкокси-5-бромбензил-бис-(β -оксиэтил)амина в 50 мл абсолютного бензола при перемешивании и охлаждении льдом приливают 0,15 моля хлористого тионила. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 10—12 часов. Затем отгоняют бензол и приливают 50 мл абсолютного эфира. Полученный осадок отсасывают и тщательно промывают абсолютным эфиром. С целью дальнейшего очищения продукта его растворяют в 25—30 мл воды, приливают 50 мл эфира, насыщают поташом (охлаждение), приливают 0,5—1 мл 50%-ного раствора едкого натра, отделяют эфирный слой, а водный экстрагируют эфиром. Соединенные экстракты высушивают над безводным сульфатом натрия, фильтруют и к фильтрату добавляют эфирный раствор хлористого водорода. Полученные кристаллы отсасывают и промывают абсолютным эфиром (таблица 2).

Институт тонкой органической химии
 АН АрмССР

Поступило 10 IX 1966

**2-ԱԼԿՕՔՍԻ-5-ԲՐՈՄԲԵՆԶԻԼ-ԲԻՍ-(β -ՔԼՈՐԷԹԻԼ)-ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ
 ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԱԿԱՌԻՌՈՒՄՔԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ**

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ, Բ. Տ. ՂԱՐԻՐԶԱՆՅԱՆ, Ս. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Հ. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ստացված են մի շարք 2-ալկոքսի-5-բրոմբենզիլ-բիս- β -քլորէթիլ-ամիններ՝ հակառուցքային հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով: Սինթեզն իրականացված է տեքստում բերված սխեմայի համաձայն: Ելանյութ 2-ալկոքսի-5-բրոմբենզիլքլորիդներն ստացել ենք պարաֆորմալդեհիդի և քլորջրածնի ազդամամբ 4-ալկոքսիբրոմբենզոլների քլորմեթիլման միջոցով: Վերջիններիս և դիէթանոլամինի փոխազդամամբ ստացել ենք 2-ալկոքսի-5-բրոմբենզիլ-բիս-(β -օքսիէթիլ)ամիններ, իսկ սրանք, իրենց հերթին, թիոնիլի քլորիդի ազդամամբ փոխարկված են համապատասխան բիս-(β -քլորէթիլ)ամինների:

Հակառուցքային հատկություններն ուսումնասիրված են պատվաստված ուռուցքներ ունեցող առնետների և մկների վրա (սարկոմա 45, Մ-1, 180 և էրլիխի ասցիտային ուռուցքը):

Ցուլց է տրված, որ այդ միացություններն ունեն որոշակի հակառուցքային ակտիվություն, սակայն ավելի թույլ արտահայտված, քան գրականությունյան մեջ հայտնի նման կառուցվածք ունեցող այլ բիս-(β -քլորէթիլ)-ամինները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, С. А. Саркисян, Р. Ш. Аршакаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 491 (1963); А. А. Ароян, С. А. Саркисян, Н. Х. Хачатрян, там же, 18, 389 (1965).
2. С. А. Папоян, И. Г. Дамирчоглян, О. В. Бабасян, Вопросы рентгенологии и онкологии, сборник, Ереван, 1966, стр. 9.
3. А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 19, 226 (1966).
4. Г. Н. Першин, Фармакология и токсикология, 13, 53 (1950).
5. В. А. Чернов, Цитостатические вещества в химиотерапии злокачественных новообразований, „Медицина“, Москва, 1964.
6. В. А. Чернов, Методы экспериментальной химиотерапии, Медгиз, Москва, 1959, стр. 294.

УДК 542.91+547.415.1+547.821

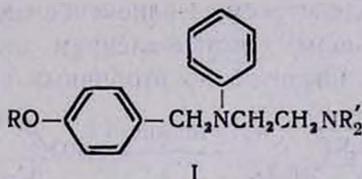
СИНТЕЗ N-ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛЕНДИАМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ 2-ПИРИДИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ

А. А. АРОЯН и М. А. ИРАДЯН

Взаимодействием 2-(4-алкоксибензиламино)пиридинов с диалкиламиноалкилхлоридами в присутствии амида натрия синтезирован ряд N-4-алкоксибензил-N-2-пиридил-N',N'-диалкилэтилендиаминов, полученных для испытания их антигистаминных и гипотензивных свойств.

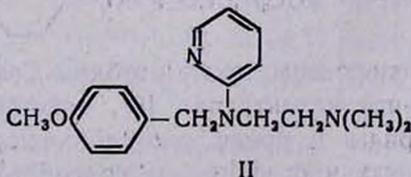
2-(4-Алкоксибензиламино)пиридины получены восстановительным алкилированием 2-аминопиридина 4-алкоксибензальдегидом и муравьиной кислотой. Исходные 4-алкоксибензальдегиды синтезированы из соответствующих хлоридов реакцией Соммле, а также окислением нитроциклогексаном.

В предыдущем сообщении [1] описан синтез ряда тетразамещенных этилендиаминов с общей формулой (I), являющихся аналогами антергана и представляющих интерес в качестве антигистаминных и гипотензивных веществ.



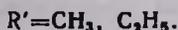
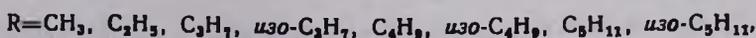
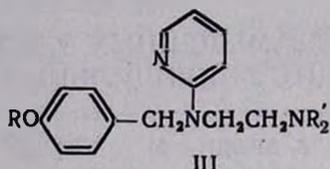
В поисках новых, более активных антигистаминных препаратов некоторыми исследователями проведены разнообразные замещения как за счет этилендиаминной цепи, так и радикалов у азота. В основном изменению подвергнуты бензильные и фенильные радикалы путем введения различных групп или замены их гетероциклическими остатками. При этом было установлено, что введение пиридинового, пиримидинового и фурфурильного радикалов вместо фенильного в отдельных случаях приводит к соединениям со значительной антигистаминной активностью [2, 3].

Буво и сотрудники описали свойства производных 2-аминопиридина [4]. Ими синтезирован N-4-метоксибензил-N-2-пиридил-N',N'-диметиламин (неоантерган, II), который до настоящего времени остается одним из наиболее активных антигистаминных средств.

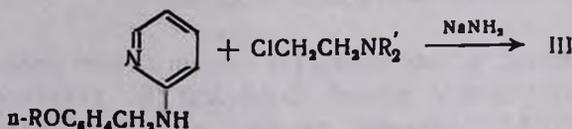


Такое повышение активности и уменьшение токсичности препарата, связанное с введением метоксильной группы в бензильный радикал наблюдается и в ряду производных 2-аминопиримидина (N-4-метоксибензил-N-2-пиримидил-N',N'-диметилэтилендиамин—неогетерамин) [5].

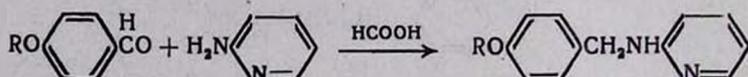
Исходя из этих данных, мы предприняли синтез тетразамещенных этилендиаминов с формулой



Синтез этих соединений осуществлен взаимодействием 2-(4-алкоксибензиламино)-пиридинов со свежеперегнанными диалкиламиноэтилхлоридами в присутствии амида натрия в среде абсолютного бензола.

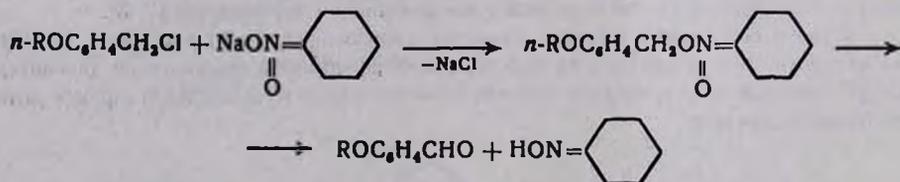


Выходы составляют 60—65%. 2-(4-Алкоксибензиламино)пиридины синтезированы взаимодействием 4-алкоксибензальдегидов с 2-аминопиридином и дальнейшим восстановлением полученных шиффовых оснований муравьиной кислотой до вторичных аминов [6].



2-(4-Алкоксибензиламино)пиридины — кристаллические вещества, плохо растворимые в этаноле, эфире. Получаются они с 65—70% выходами.

Для синтеза 4-алкоксибензальдегидов нами был разработан метод окисления 4-алкоксибензилхлоридов нитроциклогексаном в присутствии алкоголята натрия по следующей схеме.



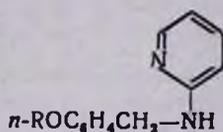
Эти альдегиды синтезированы также методом Соммле [7], аналогично описанному для α -нафтилальдегида [8], действием уротропина на 4-алкоксибензилхлориды в среде уксусной кислоты с дальнейшим гидролизом полученных уротропиновых солей соляной кислотой. Выходы составляют 60—70%.

Экспериментальная часть

4-Алкоксибензальдегиды. А. Смесь 0,2 моля 4-алкоксибензилхлорида [9], 56 г (0,4 моля) гексаметилентетрамина, 55 мл ледяной уксусной кислоты и 55 мл воды кипятят 3 часа. Затем из капельной воронки добавляют 65 мл концентрированной соляной кислоты и кипячение продолжают еще 20 минут. После охлаждения раствор экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные вытяжки промывают водой и несколько раз взбалтывают раствором соды. Эфирный экстракт сушат над прокаленным серноукислым натрием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме.

Б. В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 500 мл абсолютного этанола и при перемешивании растворяют в нем 11,5 г (0,5 г-атома) натрия. К полученному раствору алкоголята приливают 67,2 г (0,52 моля) нитроциклогексана, а затем 0,5 моля 4-алкоксибензилхлорида. Содержимое колбы перемешивают при комнатной температуре в течение 4 часов. Затем отфильтровывают осадок (оксим циклогексанона и хлористый натрий), а от фильтра отгоняют этанол. Остаток экстрагируют эфиром, последний два раза промывают 10%-ным раствором едкого натра и водой, высушивают над прокаленным сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Таблица 1

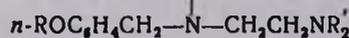


R	Молекулярная формула	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	Анализ в %					
					С		Н		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃ *	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O	70,0	181—184/1	120—121	72,89	72,87	6,74	6,57	13,37	13,07
C ₂ H ₅	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O	66,8	184—187/1	90—91	73,90	73,65	7,41	7,06	12,41	12,27
C ₃ H ₇	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O	62,0	190—193/1	87—88	73,95	71,38	7,65	7,48	11,45	11,54
изо-C ₃ H ₇ **	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O	69,3	186—189/1	105—106	74,49	74,38	7,74	7,48	11,12	11,54
C ₄ H ₉	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O	60,3	202—205/1	86—87	75,26	75,11	7,75	7,93	10,45	10,81
изо-C ₄ H ₉	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O	63,8	188—191/1	109—110	75,41	75,11	7,71	7,93	11,19	10,81
C ₅ H ₁₁	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O	61,5	206—209/1	80—81	75,70	75,84	8,10	8,38	10,51	10,08
изо-C ₅ H ₁₁	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O	62,7	207—210/1	87—88	75,85	75,84	8,56	8,38	10,41	10,08

* По литературным данным [6] т. пл. 120—121°.

** По литературным данным [10] т. пл. 101—102°.

Таблица 2



R	R'	Молекулярная формула	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ в %					
							найдено	вычислено	C		H		N	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
*CH ₃	CH ₃	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ O	67,2	198—210/1	1,0768	1,5758	87,88	88,09	71,44	71,54	8,50	8,12	14,67	14,76
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₈ H ₂₅ N ₃ O	62,6	202—205/1	1,0580	1,5693	92,73	92,71	72,48	72,22	8,65	8,41	14,33	14,07
C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₉ H ₂₇ N ₃ O	60,3	208—211/1	1,0535	1,5647	96,81	97,32	73,30	72,80	8,35	8,68	13,71	13,41
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O	67,4	204—207/1	1,0145	1,5632	97,74	97,32	72,61	72,80	8,57	8,68	13,88	13,41
C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂₀ H ₂₉ N ₃ O	56,4	221—224/1	1,0372	1,5601	102,11	102,34	73,72	73,36	8,61	8,92	13,15	12,83
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂₀ H ₂₉ N ₃ O	57,7	218—221/1	1,0414	1,5578	101,76	102,34	73,36	73,36	9,40	8,92	12,67	12,83
C ₅ H ₁₁	CH ₃	C ₂₁ H ₃₁ N ₃ O	57,3	226—229/1	1,0387	1,5591	106,17	106,71	74,46	73,85	8,90	9,15	12,55	12,30
изо-C ₅ H ₁₁	CH ₃	C ₂₁ H ₃₁ N ₃ O	59,4	223—226/1	1,0260	1,5540	106,67	106,71	73,67	73,85	9,30	9,15	12,66	12,30
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₁₉ H ₂₇ N ₃ O	60,9	195—198/1	1,0360	1,5580	97,65	97,74	72,70	72,80	8,38	8,68	13,15	13,40
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂₀ H ₂₉ N ₃ O	58,0	200—203/1	1,0352	1,5552	101,56	102,08	73,22	73,35	9,35	8,95	12,92	12,83
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂₁ H ₃₁ N ₃ O	64,5	208—211/1	1,0211	1,5511	106,72	106,71	73,63	73,85	8,96	9,15	12,53	12,30
изо-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂₁ H ₃₁ N ₃ O	66,8	202—205/1	1,0241	1,5503	106,29	106,71	73,89	73,85	9,34	9,15	12,60	12,30
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂₂ H ₃₃ N ₃ O	61,9	217—220/1	1,0108	1,5482	111,74	111,32	74,11	74,37	9,15	9,38	12,12	11,87
изо-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂₂ H ₃₃ N ₃ O	59,4	214—217/1	1,0050	1,5444	111,74	111,32	74,67	74,37	9,34	9,38	12,13	11,87
C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	C ₂₃ H ₃₅ N ₃ O	61,1	221—224/1	1,0131	1,5478	115,14	115,94	74,75	74,90	9,52	9,63	11,66	11,36
изо-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	C ₂₃ H ₃₅ N ₃ O	66,9	217—220/1	1,0083	1,5444	115,775	115,94	74,59	74,90	9,62	9,63	11,01	11,36

* По литературным данным [5] т. кип. 168—172/0,06 мм.

Синтезированы следующие 4-алкоксибензальдегиды (приведены алкильный радикал, выход в %, т. кип. в °С/мм, d_4^{20} , n_D^{20} , C_2H_5 , 70,5, 102—104/1, 1,0757, 1,5362; C_3H_7 , 71,2, 106—108/1, 1,0509, 1,5301; C_4H_9 , 68,7, 111—113/1, 1,0007, 1,5281, изо- C_3H_7 , 67,2, 108—110/1, 1,0196, 1,5219; C_4H_9 , 65,6, 115—117/1, 1,0285, 1,5265; изо- C_4H_9 , 65,7, 113—115/1, 1,0240, 1,5143; C_5H_{11} , 65,3, 121—123/1, 0,9985, 1,5198; изо- C_5H_{11} , 65,6, 120—122/1, 0,9940, 1,5155.

2-(4-Алкоксибензиламино)пиридины. В колбу, снабженную обратным холодильником и водоотделителем, помещают 0,1 моля 4-алкоксибензальдегида, 9,4 г (0,1 моля) 2-аминопиридина и 20 мл бензола. Раствор нагревают до тех пор, пока уровень выделенной воды в водоотделителе не станет постоянным (2—3 часа). Затем к горячему раствору осторожно добавляют 10,8 г (85—90%) муравьиной кислоты. При этом наблюдается сильное выделение углекислого газа. Раствор нагревают в течение 20 часов. В вакууме водоструйного насоса отгоняют бензол и избыток муравьиной кислоты, а остаток перегоняют в вакууме (таблица 1).

N-4-Алкоксибензил-N-2-пиридил-N',N'-диалкилэтилендиамины. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 60 мл абсолютного бензола, 6,2 г (0,16 моля) измельченного амида натрия, 0,06 моля 2-(4-алкоксибензиламино)пиридина и при перемешивании приливают 0,1 моля свежеперегнанного диалкиламиноэтилхлорида. Смесь перемешивают и нагревают на водяной бане 8—10 часов. По охлаждении осторожно добавляют 30 мл воды, отделяют бензольный слой, водный—экстрагируют бензолом. Соединенные бензольные экстракты высушивают над сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы синтезированных диаминов приведены в таблице 2.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 13 V 1966

2-Պիրիդինի ԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ N-ՔԱՌԱՏԵՂԱԿԱԿԱՍԸ ԷԹԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ Ե Մ. Ա. ԻՐԱՊՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սինթեզված են մի շարք N-4-ալկոքսիբենզիլ-N-2-պիրիդինիլ-N',N'-դիալկիլէթիլենդիամիններ՝ նրանց հակահիստամինալին և հիպոթենզիվ հատկութիւններն ուսումնասիրելու նպատակով, Ալդ նյութերի սինթեզն իրագործված է 2-(4-ալկոքսիբենզիլամինալկիլ)պիրիդինները նատրիումի ամիդի ներկալուծամբ անջուր բենզոլի միջավայրում դիալկիլամինալկիլքլորիդների հետ փոխներգործութիւն մեջ մտցնելով, 2-(4-Ալկոքսիբենզիլամինալկիլ)պիրիդիններն

իրենց հերթին ստացված են 4-ալկոքսիբենզալդեհիդների և մրջնաթթվի ազդեցութլամբ 2-ամինապիրիդինի ռեդուկտիվ ալիլման միջոցով: 4-Ալկոքսիբենզալդեհիդները սինթեզված են համապատասխան բենզիլքլորիդներից՝ Սոմմլեի ռեակցիայով, ինչպես նաև նրանց նիտրոցիկլոհեքսանով օքսիդացնելով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Ароян, М. А. Ирадян, Арм. хим. ж., 19, 784 (1966).
2. P. Vlaud, Produits pharm., 2, 53 (1947); [С. А. 41, 2858g (1947)].
3. D. Bovet, R. Horclois, J. Foornel, С. г., Soc. biol., 138, 185 (1944); [С. А. 39, 3588^a (1945)].
4. D. Bovet, R. Horclois, F. Walthert, С. г. Soc. biol., 138, 99 (1944); [С. А. 39, 3070^a (1945)].
5. J. Decourt, A. Riniert, P. Sonnet, С. г. Soc. biol. 139, 470 (1945); [С. А. 40, 4797^a (1946)].
6. А. Е. Чичибабин, И. Л. Кнунянц, Бер. 64В. 2839 (1931).
7. М. Sommelet, I. Marszak, С. г. 198, 2256 (1934); Н. А. Бабиян, В. А. Мнацаканян, Н. Е. Акопян, О. Л. Мнджоян, Изв. АН АрмССР, 17, 549 (1964).
8. С. Анжел, Дж. Тетаз, Дж. Вильсон, Синт. орг. препаратов, т. 4, ИЛ, Москва, 1953, стр. 346.
9. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ, 36, 21 (1952); А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 275 (1960).
10. J. H. Blel, J. Am. Chem. Soc., 71, 1306 (1949).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ С ПОМОЩЬЮ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

С. А. ВАРТАНЯН, А. С. НОРАВЯН и В. Н. ЖАМАГОРЦЯН

С помощью газожидкостной хроматографии исследованы реакции взаимного превращения 2-метил-2-пропил-тетрагидропиран-4-она (I), 2-метил-2-пропилтетрагидротриопиран-4-она (III) и 1,2-диметил-2-пропил-4-пиперидона (II).

Ранее нами было показано, что тетрагидропиран-4-оны, тетрагидротриопиран-4-оны и 4-пиперидоны в определенных условиях взаимнопревращаемы [1, 2].

В настоящей работе с помощью газожидкостной хроматографии изучили взаимное превращение 2-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-она (I), 2-метил-2-пропилтетрагидротриопиран-4-она (III) и 1,2-диметил-2-пропил-4-пиперидона (II).

При нагревании 2-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-она (I) и 1,2-диметил-2-пропил-4-пиперидона (II) с сероводородом в среде метанола, подкисленного серной кислотой, они превращаются в 2-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-он (III).

Хроматографически найдено, что при получении тиопиранона (III) из пиранона (I) [3] 10% исходного пиранона получается обратно без изменения (рис. 1). Расчет хроматограмм проводился разработанным одним из нас совместно с другими методом [4]. При окислении полученного тиопиранона (III) марганцевокислым калием получается сульфон (IV).

При нагревании 2-метил-2-пропилтетрагидротриопиран-4-она (III) и 1,2-диметил-2-пропилпиперидона (II) в разбавленном растворе серной кислоты в присутствии сернистой ртути, получается единственный продукт реакции—2-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-он (I) (рис. 2).

Под влиянием водного раствора метиламина 2-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-он (I) также гладко превращается в ожидаемый 1,2-диметил-2-пропилпиперидон (II) (рис. 3). Однако, в отличие от пиран-4-она (I), взаимодействие 2-метил-2-пропилтетрагидротриопиран-4-она (III) с метиламином, вместо ожидаемого пиперидона (II) приводит к смеси двух аминов (V, VI) (см. рис. 4).

Таким образом, в зависимости от условий, оказалось возможным превратить каждый из этих трех гетероциклов в любой из двух других, как это видно из схемы:

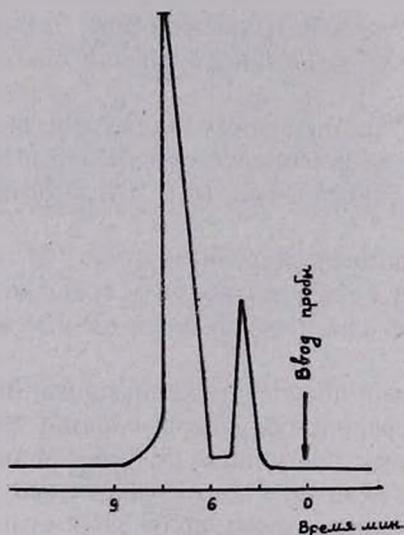
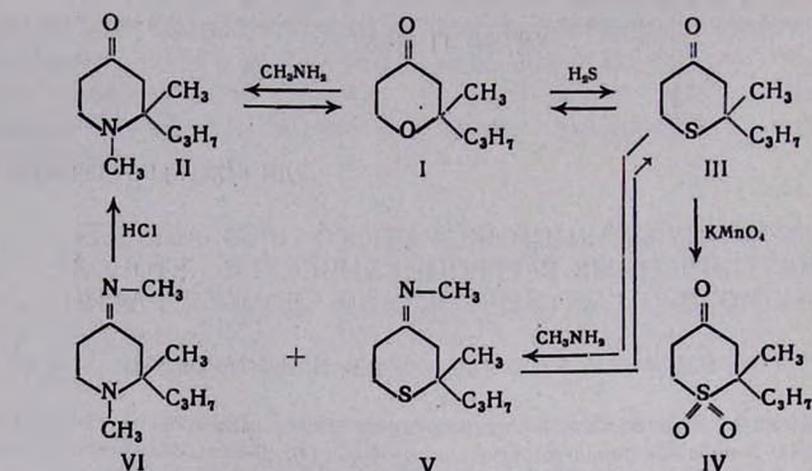


Рис. 1. Хроматограмма смеси 2-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-она (I) и 2-метил-2-пропилтетрагидроthиопиран-4-она (III). Колонка $200 \times 0,4$ см с 4%-ным полиэтиленгликолем на сорбце, обработанном 1%-ным КОН; расход газа-носителя—азота 50 мл/мин, 120° . 1—2-Метил-2-пропилтетрагидропиран-4-он (I), 2—2-метил-2-пропилтетрагидроthиопиран-4-он (III).

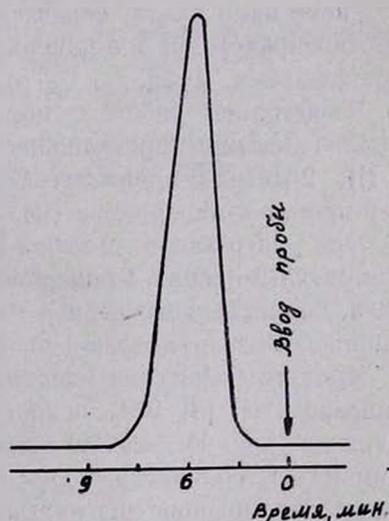


Рис. 2. 2-Метил-2-пропилтетрагидропиран-4-он (I). Колонка $200 \times 0,4$ см с 4%-ным полиэтиленгликолем на сорбце, обработанном 1%-ным КОН; расход газа-носителя—азота 50 мл/мин, 120° .

Строение синтезированных гетероциклических соединений доказано сравнением некоторых из их кристаллических производных с известными образцами.

Хроматографическое разделение производилось на приборе с пламенно-ионизационным детектором [5]. Колонка $200 \times 0,4$ см с

4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным КОН; расход газа-носителя—азота 50 мл/мин.

Экспериментальная часть

2-Метил-2-пропилтетрагидропиран-4-он (III). а) К раствору 230 мл 90%-ного метанола и 16,1 г серной кислоты при охлаждении льдом насыщенному сероводородом (привес 5 г), прибавлено 20 г 2-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-она (I), смесь нагрета в закрытой ампуле на кипящей водяной бане в течение 24 часов. После отгонки метанола продукт реакции экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором соды, высушен сульфатом магния. Получено 16,5 г (77,7%) тиокетона (III),

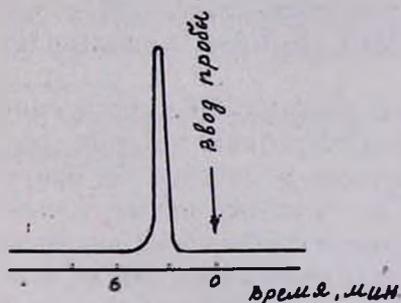


Рис. 3. 1,2-Диметил-2-пропилпиперидон-4 (II). Колонка 200×0,4 см с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным КОН; расход газа-носителя—азота 50 мл/мин, 110°.

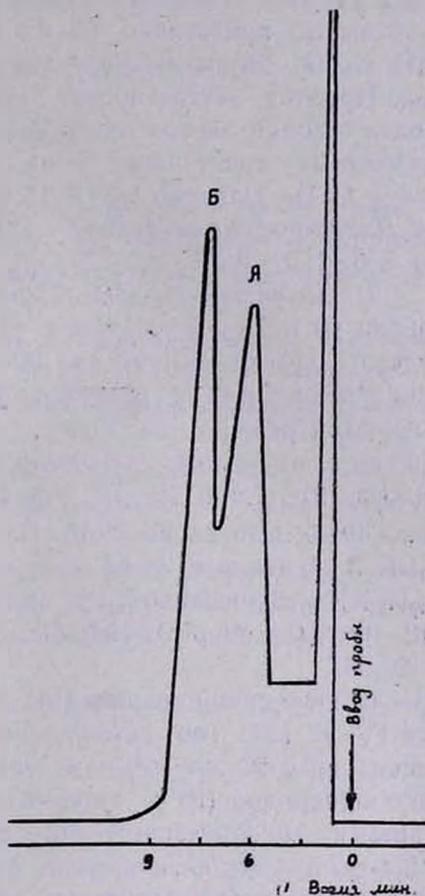


Рис. 4. Хроматограмма смеси иминов (V и VI). Колонка 200×0,4 см с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным КОН; расход газа-носителя—азота 50 мл/мин, 137°; а. имин (V); б. имин (VI).

т. кип. 78—80° при 2 мм; n_D^{20} 1,4970, d_4^{20} 1,0216. M_{R_D} найдено 48,91; вычислено 48,83. Найдено %: S 17,98. $C_9H_{16}OS$. Вычислено %: S 18,60.

С азотистой кислотой и с хлорным железом реакции на сульфгидрильную группу не дает.

2,4-Динитрофенилгидразон. т. пл. 139—139,5° (из спирта). Найдено %: S 10,20; N 16,37. $C_{15}H_{22}N_4O_5S$. Вычислено %: S 9,99; N 15,99.

б) Аналогично из 4 г пиперидона (II) в 70 мл кислого раствора сероводорода получено 2,1 г (51,60%) тиопиранона (III), т. кип. 78—80° при 2 мм; n_D^{20} 1,4970; d_4^{20} 1,0216. Константы совпадают с константами предыдущего образца. Смешанная проба обоих динитрофенилгидразонов депрессии температуры плавления не дает.

Окисление 2-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-она (III).

К раствору 2 г полученного тиопиранона (III) в 20 мл ацетона и 8 мл 10%-ной серной кислоты при охлаждении водой, в течение 4—5 часов, прибавлено 65 мл 4%-ного водного раствора перманганата калия. Двухокись марганца отфильтрована, промыта горячей водой. Продукт экстрагирован эфиром и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получено 1,5 г (63,3%) сульфона (IV) в виде бесцветных кристаллов: т. пл. 60—61° (из спирта и петролейного эфира 1:1). Найдено %: S 15,44. $C_9H_{16}O_3S$. Вычислено %: S 15,69. *2,4-Динитрофенилгидразон*, т. пл. 154—154,5° (из спирта). Найдено %: S 8,11; N 14,34. $C_{13}H_{22}N_4O_7S$. Вычислено %: S 8,33; N 14,58.

1,2-Диметил-2-пропил-2-пиперидон (II). а) 3,8 г тетрагидропиранона (I) и 15 мл 25%-ного водного раствора метиламина нагревались в закрытой ампуле при 90—92° в течение 18 часов. После удаления метиламина к реакционной массе прибавлена соляная кислота до кислой реакции на конго, нейтральная фракция экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. Получено 2 г (48,6%) пиперидона (II); т. кип. 72—73° при 4 мм; n_D^{20} 1,4675; d_4^{20} 0,9367. M_{RD} найдено 49,96; вычислено 50,13. Найдено %N 7,95. $C_{10}H_{19}NO$. Вычислено %: N 8,28. Пикрат, т. пл. 139—140° (из спирта). Найдено %: N 13,62. $C_{18}H_{22}N_4O_8$. Вычислено %: N 14,09. *2,4-Динитрофенилгидразон*, т. пл. 113—115° (из спирта). Найдено %: N 19,52; $C_{18}H_{25}N_5O_5$. Вычислено %: N 20,05.

б) Из 5 г тиопиранона (III) аналогично получено 3,7 г смеси иминов (V) и (VI) (по газожидкостной хроматографии), которые при кипячении с 20 мл 10%-ной соляной кислоты в течение 30 минут дают пиперидон (II) и тиопиранон (III). Константы совпадают с константами вышеописанного образца. Смешанные пробы обоих пикратов и 2,4-динитрофенилгидразонов с соответствующими образцами депрессии температур плавления не дают. Пики и время выхода газожидкостной хроматографии обоих образцов совпадают.

2-Метил-2-пропилтетрагидропиран-4-он (I). а) 3 г тиопиранона (III) и 15 мл 10%-ной серной кислоты в присутствии 0,9 г сернокислой ртути нагревались в течение 28 часов при 90—92°. После обычной обработки получено 1,7 г (61,4%) тетрагидропиран-4-она (I), константы которого совпадают с литературными данными [3], т. кип. 90—92° при 10 мм; n_D^{20} 1,4590. *Семикарбазон*, т. пл. 150° (из водного спирта).

б) Аналогично из 2 г пиперидона (II) получено 1,3 г (70,6%) тетрагидропиранона (I). Константы совпали с константами вышеописанного образца; смешанная проба семикарбазонов плавилась без депрессии.

ՎԻՑԱՆԿՆԵՐԻ ԶԵՏԵՐՈՑԻՎԻԿ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԴԱՐՁ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ
ՌԵԱԿՑԻՎԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ԳԱՋԱԼԶԻՂՈՒԿԱՑԻՆ
ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՑԻԱՅԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ի. Վ. Ն. ԺԱՄՍԳՈՐԾՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Դազանդուկային քրոմատոգրաֆիայի օգնությամբ ուսումնասիրված է 2-մեթիլ-2-պրոպիլտետրահիդրոպիրանոն-4-ի (I), 2-մեթիլ-2-պրոպիլտետրահիդրոթիոպիրանոն-4-ի (III) և 1,2-դիմեթիլ-2-պրոպիլ-4-պիպերիդոնի (II) փոխադարձ փոխարկման ռեակցիան:

Ցույց է տրված, որ պիրանոն-4-ը (I) և 4-պիպերիդոնը (II) ժժմբական թթվով թթվեցրած ժժմբաջրածնի 90%⁰-անոց լուծույթում տաքացնելով առաջացնում են թիոպիրան-4-ոն (III): Այս ռեակցիայի ընթացքում պիրանոն-4-ի (I) 10%⁰-ը հետ է ստացվել:

Պիպերիդոնը (II) և թիոպիրանոնը (III) ժժմբական թթվի նոսր լուծույթում սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ տաքացնելիս, առաջացնում են տետրահիդրոպիրանոն-4 (I):

Պիրանոն 4-ի (I) վրա մեթիլամինի ջրային լուծույթով ազդելիս ստացվում է միայն մեկ նյութ՝ պիպերիդոն-4 (II), մինչդեռ նույն պայմաններում թիոպիրանոնը (III) առաջացնում է համապատասխան իմինների (V, VI) խառնուրդ:

Ստացված նյութերի բաժանումը կատարված է քրոմատոգրաֆիայի օգնությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. С. Нораян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 436 (1964).
2. С. А. Вартамян, А. С. Нораян, В. Н. Жамагорцян, ХГС, 670 (1966).
3. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, А. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50.
4. Б. А. Руденко, А. С. Нораян, В. Ф. Кучеров, ЖАХ (в печати).
5. J. Harley, N. Nel, V. Pretorius, Nature, 181, 760 (1958).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 536.485+678.744.422

К ВОПРОСУ О МОРОЗОСТОЙКОСТИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ
 ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ

А. Е. АКОПЯН, М. А. ЭНФИАДЖЯН и Р. Х. РОСТОМБЕКЯН

Установлено, что применение добавок хлористого кальция в процессе полимеризации винилацетата в количестве 0,4 вес. частей на 100 вес. частей мономера обеспечивает получение поливинилацетатной водной дисперсии, обладающей морозостойкостью -70°C , в то время как без добавки морозостойкость не превышает -40° .

Показано, что наличие хлористого кальция в системе эмульсионной полимеризации винилацетата не ухудшает физико-механических свойств пленок на основе полученных дисперсий.

Поливинилацетатные водные дисперсии промышленностью выпускаются уже давно. Однако, вопросы, относящиеся к морозостойкости этих дисперсий, в литературе еще не отражены. По мере расширения производства, а также областей применения поливинилацетатных водных дисперсий важное значение приобретает их стабильность при хранении и транспортировке, особенно в зимнее время, когда они подвергаются воздействию низких температур.

Поливинилацетатные водные дисперсии, как лиофобные коллоиды, по своим некоторым свойствам напоминают натуральные и синтетические каучуковые латексы, а по другим свойствам, например по морозостойкости, значительно отличаются от них. Если морозостойкость каучуковых латексов не превышает $-10-20^{\circ}$, то морозостойкость в -30° для поливинилацетатных дисперсий считается неудовлетворительной.

Обычно при замораживании и оттаивании коллоидных систем, в том числе и водных дисперсий поливинилацетата, происходят обратимые и необратимые процессы. При необратимых процессах система коагулирует и становится непригодной для употребления, а при обратимых процессах, после оттаивания дисперсия восстанавливается; при этом не исключена возможность ухудшения некоторых физико-механических свойств пленок, получаемых на ее основе.

В связи с этим разработка новых эмульсионных систем, обеспечивающих получение морозостойких поливинилацетатных водных дисперсий приобретает в настоящее время большое значение.

Удовлетворительное решение этой задачи требует проведения систематических исследований, позволяющих определить влияние на морозостойкость таких важных факторов, как характер и концентрация применяемых эмульгаторов защитных коллоидов, степень насыщения адсорбционных слоев и поверхностное натяжение дисперсии, размеры полимерных частиц и величина их электрического заряда, рН и вязкость среды. Эти показатели в той или иной степени зависят от рецептуры и условий ведения эмульсионной полимеризации винилацетата.

Ряд исследователей считает основной причиной коагуляции коллоидных систем при их замораживании механическое воздействие кристаллов льда, приводящее к расплющиванию или вытягиванию в тонкие нити частицы дисперсии [1]. Такое представление не в состоянии объяснить изменения, протекающие в широком температурном интервале ($-20-70^\circ$) при замораживании поливинилацетатных дисперсий. Другие авторы считают, что на процесс замораживания и оттаивания синтетических латексов оказывают влияние также и такие факторы, как форма и величина пробы, скорость охлаждения и оттаивания, температура, продолжительность опыта и др. [2].

Как известно, устойчивость водных дисперсий полимеров к воздействию низких температур можно повысить как путем подбора соответствующих эмульгаторов, так и различными добавками, изменяющими температуру замораживания или образования кристаллов [3].

О получении морозостойких поливинилацетатных водных дисперсий в литературе имеются лишь некоторые патентные данные, которые указывают на получение поливинилацетатных дисперсий, выдерживающих замораживание и оттаивание до -20° [4].

С целью получения морозостойкой поливинилацетатной водной дисперсии полимеризацию винилацетата проводили в присутствии небольших добавок хлористого кальция.

Экспериментальная часть

Нами был использован винилацетат с температурой кипения 73° , содержанием ацетальдегида $0,15\%$ и полимеризационной активностью $0,5$ мл. В качестве эмульгаторов использовались натриевые соли сульфожирных спиртов (моющее средство „Новость“) и поливинило-вый спирт с молекулярным весом 40000 и содержанием ацетатных групп $1,0\%$. Инициатором полимеризации служила 30% -ная перекись водорода, а активатором—сернокислородное закисное железо. Полимеризация осуществлялась в присутствии регулятора рН среды—уксусной кислоты. В качестве добавки использовался безводный хлористый кальций.

В целях определения оптимальных условий процесса полимеризации и влияния их на морозостойкость дисперсии проводилась серия опытов, методика которых была описана в предыдущих сообщениях [5]. Оценку морозостойкости полученных дисперсий производили путем попеременного замораживания и оттаивания (4 цикла) образцов, погруженных в охлаждающую смесь ацетон—сухой лед. Исследовалось влияние отдельных факторов на свойства и морозостойкость полученных дисперсий.

Влияние эмульгаторов. Ввиду того, что из факторов, влияющих на морозостойкость дисперсий наибольшее внимание уделяется поверхностно-активным веществам, проводился ряд опытов, в которых изучалось влияние применяемых эмульгаторов. Результаты этих опытов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Влияние эмульгатора „Новость“ на свойства дисперсии

К-во „Новости“ в ч. на 100 вес. ч. мономера	Содержание мономера, в %	Сухой остаток, %	pH	Вязкость, сек.	Поверхн. натяж. дин/см	Средний диаметр частиц, μ	Морозост. непластиф. дисперсии, °С
0,025							
	к о а г у л я ц и я						
0,05	—	—					
0,07	—	—					
0,09	1,10	57,0	3,0	3,0	33	0,8—1,6	—20
0,10	0,97	57,3	3,1	3,1	30	1,5—2,2	—20
0,11	0,60	58,2	3,2	2,9	29	1,7—2,5	—20
0,12	0,45	57,15	3,2	3,0	28	2,1—3,0	—30
0,13	0,99	56,95	3,3	3,2	25	2,0—2,3	—30
0,14	0,82	57,7	3,2	3,0	30	1,8—2,0	—30
0,15	0,65	58,0	3,4	3,0	30	1,5—2,1	—20

Таблица 2

Влияние поливинилового спирта на свойства дисперсии

К-во поливинил. спирта, в ч. на 100 вес. ч. мономера	Содержание мономера, %	Сухой остаток, %	pH	Вязкость, сек.	Поверхн. натяж. дин/см	Сред. диам. частиц, μ	Морозостойкость не пласт. дисперсии °С
1							
	к о а г у л я ц и я						
2	0,45	58,2	3,2	3,0	25	2,1—3,0	—30
3	0,82	59,8	3,1	4,5	26	2,0—2,3	—70
4	0,50	59,0	3,2	4,5	30	2,0—2,5	—70
5	0,70	60,0	3,0	6,0	30	2,1—2,5	—70

Примечание: содержание эмульгатора „Новость“ в системе составляет 0,13 в. ч., а хлористого кальция — 0,4 в. ч. на 100 в. ч. винилацетата.

Из данных таблицы 1 следует, что повышение содержания „Новости“ в системе полимеризации не приводит к повышению вязкости, а также существенному повышению морозостойкости дисперсии. При увеличении содержания „Новости“ до 0,13% наблюдается понижение поверхностного натяжения дисперсии. При указанном содержании эмульгатора полученная поливинилацетатная дисперсия отличается хорошей стабильностью при хранении.

Из приведенных в таблице 2 характеристик дисперсий видно, что повышение содержания поливинилового спирта в системе влияет на вязкость и морозостойкость дисперсии. Однако, увеличение содержания поливинилового спирта приводит к увеличению продолжительности процесса полимеризации. Кроме того, как уже было отмечено

нами ранее, увеличение содержания поливинилового спирта в системе полимеризации нежелательно также и потому, что оно приводит к понижению водостойкости покрытий на основе такой дисперсии. Следовательно, с точки зрения получения морозостойких поливинилацетатных дисперсий оптимальным содержанием поливинилового спирта можно считать 3 в. ч. на 100 в. ч. винилацетата.

Влияние хлористого кальция. Как известно, электролиты оказывают существенное влияние на процесс полимеризации мономеров, что в основном заключается в увеличении скорости процесса полимеризации за счет возрастания коллоидной растворимости мономеров. Кроме того, при добавлении электролитов в систему полимеризации (до определенного предела) повышается также и активность эмульгаторов [6].

Изучение влияния хлористого кальция проводилось при изменении количества его в пределах 0,20—0,55 в. ч. на 100 в. ч. винилацетата. В таблице 3 приведены полученные результаты.

Таблица 3

Влияние хлористого кальция на свойства поливинилацетатной дисперсии

К-во CaCl_2 , в. ч. на 100 в. ч. мономера	Содержание мономера, %	Сухой остаток, %	рН	Вяз- кость, сек.	Поверх. натяж. дин/см	Средний диаметр, μ	Морозостойкость °С	
							непла- стифиц. дисп.	пласт. дибутил- фталатом*
0	0,90	59,7	3,3	5,0	30	0,5—2,0	—20	—20
0,20	0,95	59,8	3,1	5,0	30	2,0—3,0	—30	—20
0,25	0,99	60,0	3,2	5,5	27	2,0—2,8	—40	—40
0,30	0,98	59,4	3,2	4,0	27	1,8—2,5	—50	—40
0,40	0,82	59,8	3,1	4,5	26	1,5—2,0	—70	—70
0,50	0,80	60,1	3,0	5,0	25	1,5—2,2	—70	—70
0,55	0,63	59,9	3,0	4,7	25	2,0—2,5	—70	—70

* Количество дибутилфталата равно 7,5% на полимер.

Из данных таблицы 3 следует, что хлористый кальций, будучи введен в систему полимеризации винилацетата, значительно повышает морозостойкость дисперсии, что, по-видимому, можно объяснить повышением степени насыщения адсорбционных слоев частиц дисперсии [7]. В пользу высказанного предположения говорит также понижение поверхностного натяжения дисперсии при увеличении количества добавляемой соли. Средний диаметр частиц дисперсии, полученных в присутствии добавок, колеблется в более узких пределах по сравнению с таковыми, не содержащими добавок.

Исследование стабильности дисперсии показало, что наилучшей стабильностью при хранении обладают дисперсии, полученные при добавках хлористого кальция 0,4 в. ч. на 100 в. ч. винилацетата.

Для выяснения влияния попеременного замораживания и оттаивания на изменение свойств поливинилацетатной дисперсии были проведены электронно-микроскопические исследования дисперсии после четырех циклов замораживания и оттаивания. Результаты этих исследований приведены на рисунке 1

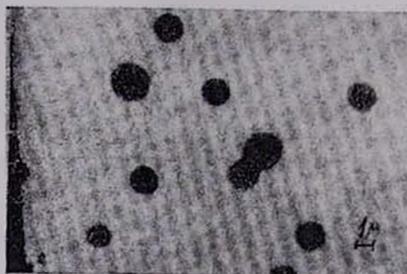
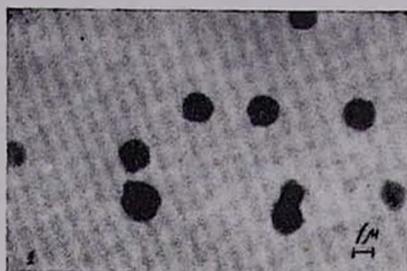


Рис. 1. Электронномикроскопические снимки дисперсии. 1—до замораживания, 2—после замораживания и оттаивания.

в сравнении с электронно-микроскопическим снимком дисперсии до замораживания. Из фотоснимков видно, что дисперсия после попеременного замораживания и оттаивания при -70° и $+20^{\circ}$ не подвергается каким-либо изменениям.

Для исследования влияния хлористого кальция на физико-механические свойства пленок производилась отливка последних из соответствующих дисперсий. Пленки высушивались при комнатной температуре до постоянного веса и испытывались на водопоглощение, водопроницаемость, прочность и удлинение. В таблице 4 приведены данные этих испытаний.

Данные таблицы показывают, что с увеличением содержания хлористого кальция водопоглощение и водопроницаемость пленок несколько уменьшаются, что можно

объяснить увеличением средних размеров частиц полимера в дисперсии.

Прочностные характеристики пленок, полученных из дисперсий, содержащих добавки хлористого кальция, примерно одинаковы с таковыми, не содержащими добавок.

Таким образом, на основании проведенных исследований для получения морозостойкой поливинилацетатной водной дисперсии была выбрана следующая рецептура: винилацетата — 100 в. ч., эмульгатора „Новость“ — 0,13, поливинилового спирта — 3, уксусной кислоты — 1,4, сернокислого закисного железа — 0,01 хлористого кальция — 0,4, перекиси водорода (30%) — 1,2, воды — 70 вес. ч., температура процесса полимеризации $60-62^{\circ}$.

Таблица 4

Результаты испытаний пленок

К-во CaCl ₂ , в. ч. на 100 в. ч. мономера	Водопоглощение, %		Водопроницаем г/см·час	Предел прочности при растяжении кгс/см ²	Относительное удлинение, %
	4 часа	24 часа			
0	11	16	$7,6 \cdot 10^{-5}$	35,0	520
0,2	12,3	15	$7,5 \cdot 10^{-5}$	30,1	450
0,3	9,0	10	$7,1 \cdot 10^{-5}$	35,5	550
0,4	9,0	7	$3,5 \cdot 10^{-5}$	38,0	490
0,5	7,5	7	$3,3 \cdot 60^{-5}$	36,5	470

Ереванский отдел научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс

Поступило 29 VII 1966

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԱՅԻՆ ՋՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՆԵՐԻ ՑՐՏԱԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՀԱՐՑԻ ՄԱՍԻՆ

Հ. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Մ. Ա. ԷՆՁԻԱՋՅԱՆ և Ռ. Ք. ՌՈՍՏՈՄԲԵԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հաստատված է, որ վինիլացետատի էմուլսիայի պոլիմերացման ժամանակ նրա ամեն 100 կշռամասին 0,4 կշռամաս կալցիումի քլորիդի ավելացումը հնարավորություն է տալիս ստանալ ցրտակալուն (-70°) պոլիվինիլացետատային շրային դիսպերսիա այն դեպքում, երբ կալցիումի քլորիդ չավելացված դիսպերսիայի ցրտակալունությունը չի անցնում -40°C -ից:

Ցուլց է արված, որ կալցիումի քլորիդի ներկալությունը չի վատացնում դիսպերսիայից ստացվող թաղանթների ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. G. Barb, W. Mickucki, J. Pol. Sci., 37, 499 (1959).
2. F. A. Digtola, R. E. Nelson, Ind. Eng. Chem., 45, 745 (1953).
3. Н. Фикеншпер, Н. Герренс, Н. Шуллер, Химия и технология полимеров № 7, 79 (1951).
4. Пат. ФРГ 1.071.954 19.07.59, Сборник описаний отечественных и зарубежных изобретений НИИПП и ЭЗ, Ленинград, 1962. Пат. ФРГ 1.050.058 [РЖ 14С 20 III (1964)].
5. А. Е. Акопян, Л. С. Григорян, Н. А. Маркосян, ЖПХ, 36, 1085 (1953).
6. А. И. Юрженко, Р. В. Кучер, Колл. ж., 17, 442 (1953); М. Г. Зимица, Н. П. Алухтина, Колл. ж., 21, 2 181 (1959).
7. А. В. Лебедев, С. М. Минц, П. И. Рахлин, М, Н. Зиновьева, Колл. ж., 24, 5 565 (1962).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 535.24+546.719

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
 РЕНИЯ МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

Для экстракционно-фотометрического определения рения широко используются основные красители трифенилметанового ряда. Возможность применения для указанной цели красителя метилового зеленого, по своей природе относящегося к тому же типу соединений, не исследована.

Нами установлено, что метиловый зеленый взаимодействует с перренатионом с образованием в фазе органического растворителя (бензола) ассоциата-перрената метилового зеленого. Последний обладает высоким значением коэффициента светопоглощения и бензольные его растворы подчиняются основному закону фотометрии. Кривая светопоглощения образующегося соединения метилового зеленого с перренатом имеет максимум в области спектра

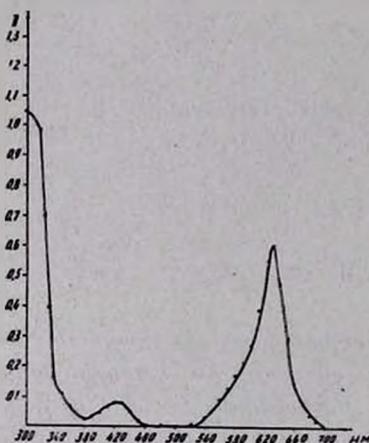


Рис. 1.

640 м.мк (см. рис. 1). Оптимальная кислотность водной фазы — рН 2,5—5,2. Из фосфорнокислой среды сам краситель не извлекается бензолом, ассоциат же перрената с метиловым зеленым практически полностью извлекается однократной экстракцией.

Работы по исследованию свойств и состава вышеупомянутого соединения рения нами продолжаются. Одновременно выясняются возможности использования метилового зеленого для определения микроколичеств ряда элементов, образующих анионные комплексы.

В. М. ТАРАЯН,
 В. В. ВАРТАНЯН