

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալշուշյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելիքոյան, Հ. Հ. Չալիբեկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. բարտեղար), Տ. Վ. Գրմոյան

Ավագ խմբագիր՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. глав. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), О. А. Чалтыкян

Старший редактор А. А. Давтян

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 66.018.36

ВЛИЯНИЕ ОН-ГРУПП НА РАДИАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ  
 ФТОРБЕРИЛЛАТНЫХ СТЕКОЛ

А. А. МАРГАРЯН

Обнаружено, что во фторбериллатных стеклах заметного антирадиационного эффекта ОН-группы не проявляется.

В пространственной структурной сетке стекла имеется много дырок (пустоты или междуузловые промежутки) различных размеров, в которых могут находиться атомы или молекулы газов, причем чем меньше их размеры, тем они легче проникают в эти пустоты [1].

Установлено [2—5], что в стеклообразных веществах содержится достаточное количество воды. Молекула воды на спектрограммах вырисовывает два интенсивных пика поглощения при 2900 м.м и 6200 м.м. Первый из них обусловлен продольными колебаниями в растянутой связи О—Н, а второй — изгибными колебаниями связи Н—О—Н [1].

Надо отметить, что до сих пор не установлено точно, в какой форме вода присутствует в стекле: в виде  $H_2O$  или ОН-групп.

Показано [5—7], что кварцевое стекло, содержащее ОН-группы, обладает почти в 100 раз более высокой радиационной устойчивостью, чем стекло, не имеющее ОН-групп. Авторы считают, что энергия возбуждения стекла под действием ионизирующей радиации частично расходуется на электронные переходы ОН-группы. Это можно считать справедливым и для остальных кислородных стекол.

В последние годы в связи с развитием атомной промышленности и расширением сферы использования ядерной энергии, интерес к вопросам взаимодействия жестких излучений с различными материалами, в том числе и со стеклообразными средами, быстро возрос.

В этом аспекте значительный интерес представляют новые бескислородные фторбериллатные стекла. Стеклообразующим компонентом в этих стеклах является  $BeF_2$ , представляющий кристаллохимическое подобие  $SiO_2$ . Фторбериллатные стекла суть ослабленные модели силикатных стекол [8].

Устойчивость фторбериллатных стекол к действию жестких излучений систематически не изучалась. Как было отмечено, этот вопрос имеет практическое значение в новой технике. Обнаружено [9—11], что фторбериллатные стекла обладают более высокой устойчивостью к жестким излучениям по сравнению с силикатными стеклами.

Определенный интерес представляет изучение влияния ОН-групп на радиационную устойчивость фторбериллатных стекол. Наши исследования проводились на бесщелочных малобериллиевых и на многобериллиевых щелочных стеклах. Синтез фторбериллатных стекол и методика приготовления образцов (стекла содержащие ОН-группы и



без них) подробно рассматривались в наших предыдущих работах [4]. Составы стекол представлены в таблице.

Таблица

| № | Составы, мол. %  |                  |                  |                  |                  |    |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----|
|   | BeF <sub>2</sub> | AlF <sub>3</sub> | CaF <sub>2</sub> | SrF <sub>2</sub> | MgF <sub>2</sub> | KF |
| 1 | 35               | 20               | 20               | 15               | 10               | —  |
| 2 | 54               | 10               | 12               | —                | —                | 24 |

Облучение стекол производилось гамма-лучами Co<sup>60</sup>,  $E_{кванта} = 1,3$  мэв, доза облучения —  $10^5$  рентген.

На рисунках 1 и 2 приведены спектральные кривые пропускания малобериллиевого стекла состава № 1 и многобериллиевого щелочного стекла состава № 2.

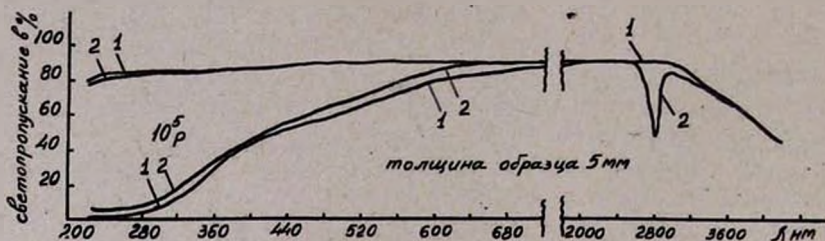


Рис. 1. Кривые прозрачности стекол (состав 1) до и после облучения.

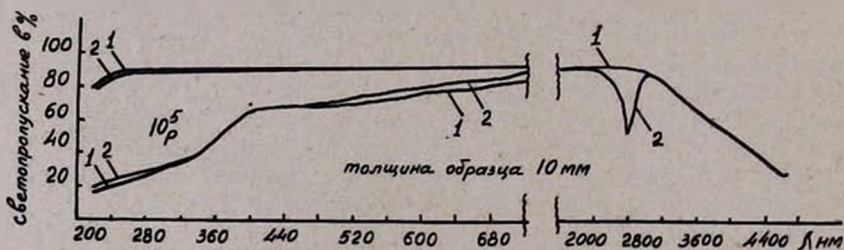


Рис. 2. Кривые прозрачности стекол (состав 2) до и после облучения.

Для исследования взяты стекла, содержащие гидроксильные группы, и стекла, не содержащие их. Минимум ОН полосы для обоих стекол лежит в районе 2800 нм и по пропусканию колеблется от 50 до 55% (кривые 2, рис. 1 и 2), тогда как соответствующие бесполозные стекла (кривые 1) в этой области обладают пропусканием 90%. Это очень существенно для выяснения влияния ОН-группы на радиационную устойчивость исследуемых стекол. Мы старались изучить стекла, которые до облучения (содержащие и не содержащие ОН) имели почти одинаковые значения пропускания. Представленные кривые полностью удовлетворяют этому условию.

После облучения дозой в  $10^5$  рентген кривые прозрачности распределяются следующим образом: стекла, имеющие ОН-группы, характеризуются незначительно повышенным пропусканием по сравнению со стеклами, не содержащими ОН-группы (рис. 1 и 2). Следовательно, ощутимого антирадиационного эффекта от ОН-группы во фторбериллатных стеклах не проявляется, как это имеет место в кислородных и особенно в кварцевых стеклах.

Авторы работ [9—11] установили, что фторбериллатные стекла обладают высокой радиационной устойчивостью благодаря наличию в них фтора и бериллия. Оболочки анионов фтора во фторбериллатных стеклах особенно прочны из-за наличия большого количества катионов бериллия. Положительное поле катионов способствует укреплению электронных оболочек соседних анионов тем значительнее, чем меньше размер и чем больше заряд катиона [12]. Этим условиям хорошо удовлетворяют катионы бериллия в паре со фтором, создавая высокую антирадиационную устойчивость.

Вероятно, доля влияния ОН-групп на радиационную устойчивость во фторбериллатных стеклах незначительна, что, возможно, связано с малой подвижностью водорода ОН во фторбериллатных стеклах по сравнению с кислородными стеклами.

Ереванский научно-исследовательский  
институт химии,  
Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступило 13 V 1967

ՀԻՒՐՕՔՍԻԼ ԽՄԲԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖՏՈՐԲԵՐԻԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՌԱԴԻԱՑԻՈՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հայտնաբերված է, որ ֆտորբերիլիումական ապակիներում ՕՆ խմբի ներկայությունից զգալի հակառադիացիոն էֆեկտ չի նկատվում, մինչդեռ թթվածնային ապակիներում, մասնավորապես կվարցային ապակիներում, ՕՆ խմբի ներկայությունն զգալի չափով (մինչև 100 անգամ) բարձրացնում է այդ ապակիների ռադիացիոն կայունությունը: Հավանաբար այդ կապված է ֆտորբերիլիումական ապակիներում ՕՆ խմբի ջրածնի փոքր շարժունակությամբ հետ:

Ցույց է տրված, որ ֆտորբերիլիումական ապակիները, շնորհիվ նրանց մեջ գտնվող ֆտոր և բերիլիում իոնների, օժտված են բարձր ռադիացիոն կայունությամբ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *H. Scholze*, *Glass. Ind.*, 47, 546, 622 (1966).
2. *G. Heyne*, *Angew. Chem.*, 46, 473 (1933).
3. *H. Scholze, A. Dietzel*, *Glastech. Ber.*, 28, 375 (1955).
4. А. А. Маргарян, К. С. Евстропьев, *Арм. хим. ж.*, 19, 325 (1966).
5. О. К. Ботвинкин, А. И. Запорожский, *Кварцевое стекло*. Изд. ГСИ, Москва, 1965 г.
6. Н. Ф. Орлов, *Сб. Стеклообразное состояние*, АН СССР, Москва—Ленинград, 1960 г.
7. *R. Iokota*, *Phys. Rev.*, 95, 1145 (1954); 93, 896 (1954).
8. *V. M. Goldschmidt*, *Z. techn. Phys.*, 8, 251 (1927); *Trans. Faraday Soc.*, 25, 253 (1929).
9. Г. Т. Петровский, *Оптико-механическая промышленность*, 7, 39 (1964).
10. А. Л. Маргарян, Н. М. Медведев, *Арм. хим. ж.*, 19, 167 (1966).
11. А. А. Маргарян, *Диссертация*, ЛТИ им. Ленсовета (1966).
12. А. А. Воробев, *Изв. Томского политехнического ин-та*, 1956, стр. 83



## ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДсорбЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

### XII. Pd—Ag КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

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

Исследованы каталитические свойства адсорбционных Pd—Ag катализаторов на окиси алюминия. Установлено, что характер изменения их активности при изменении соотношения Pd:Ag зависит от степени заполнения поверхности носителя палладием. При содержании 0,5% Pd и переменных количества серебра на кривой „активность—состав“ наблюдается двойной пик активации палладия серебром. Предполагается, что различие в характере изменения активности Pd—Ag катализаторов обусловлено структурой образующейся активной поверхности, зависящей от скорости адсорбции солей палладия и серебра на носитель.

Ранее были изучены Pd—Ag адсорбционные катализаторы на угле и графите [1—4] и выявлены закономерности изменения активности катализаторов с изменением соотношения Pd:Ag. Изучена также кинетика гидрирования бензола и определены кажущиеся энергии активации. Были высказаны общие соображения о механизме образования адсорбционных катализаторов. В настоящей статье излагаются материалы по изучению активностей Pd—Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов.

### Экспериментальная часть

Приготовление и изучение катализаторов проводилось как в предыдущих работах [1—4]. Носителем служила безводная γ-окись алюминия с удельной поверхностью 60 м<sup>2</sup>/г, определенной по адсорбции азота при температуре жидкого воздуха\*. Специальным опытом было установлено, что носитель не активен для реакции гидрирования бензола. Изучались три серии катализаторов.

*Катализаторы девятой серии* (за №№ 73—82) содержали в качестве постоянного компонента 0,5% палладия от веса окиси алюминия и переменные количества серебра. Из них катализатор № 73 содержал палладий, а №№ 74—82 содержали соответственно 5,0; 10,0; 20,0; 33,3; 50,0; 66,7; 75,0; 80,0 и 90,0 ат. % серебра от суммы палладия и серебра.

*Катализаторы десятой серии* содержали 0,1% палладия от веса окиси алюминия и переменные количества серебра. Из них катализатор № 83 содержал только палладий, а №№ 84—91 содержали

\* Определение сделано Г. И. Микаеляном в лаборатории адсорбции НИИХимии (Ереван), за что выражаем ему благодарность.

соответственно 5,0; 10,0; 20,0; 33,3; 20,0; 50,0, 55,0 и 66,7 ат. % серебра от суммы палладия и серебра.

Катализаторы одиннадцатой серии содержали в качестве постоянного компонента 0,0325% Pd от веса носителя и переменные количества серебра. Из них катализатор № 92 содержал только палладий, а №№ 93—99 содержали соответственно 5,0; 10,0; 20,0; 33,3; 50,0; 66,7 и 80,0 ат. % серебра от суммы палладия и серебра. Количество постоянного компонента—палладия у катализаторов этой серии рассчитывалось так, чтобы степень заполнения поверхности носителя палладием (0,00175—0,005587) была примерно такой же, как у катализаторов второй серии, содержащих 0,2% Pd от веса угля и переменные количества серебра [1].

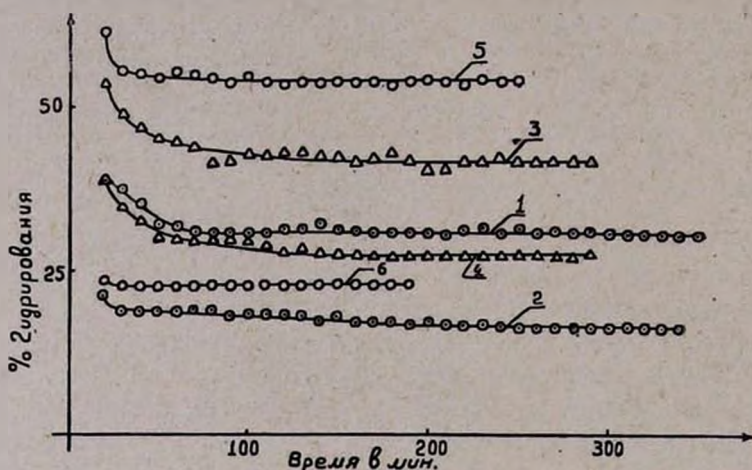


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования от времени. 1 — катализатор № 73 (0,5% Pd), 2 — катализатор № 79 (0,5% Pd, 66,7 ат. % Ag), 3 — катализатор № 83 (0,1% Pd), 4 — катализатор № 87 (0,1% Pd, 33,3 ат. % Ag), 5 — катализатор № 91 (0,0325% Pd), 6 — катализатор № 95 (0,0325% Pd, 33,3 ат. % Ag), Условия гидрирования;  $V_{H_2} = 0,72$  л/час,  $t = 175^\circ\text{C}$ ,  $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ .

По характеру изменения активности во времени катализаторы 9, 10 и 11 серий заметно не отличаются друг от друга. Соответствующие данные представлены на рисунке [1]. После первоначального небольшого снижения активность катализаторов остается постоянной. Надо однако отметить, что активности катализаторов одиннадцатой серии не отличались длительным постоянством; через 4—5 часов активность снижалась.

Исследуя дезактивацию Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов во времени, авторы работы [5] пришли к выводу, что причиной падения активности катализаторов является, по-видимому, уменьшение поверхности вследствие роста кристаллов. Увеличивая время восстановления катализаторов в токе водорода от 3 до 6 часов (при  $t = 250^\circ\text{C}$ ;  $V_{H_2} = 2,56$  л/час), нам удалось получить катализаторы с почти неизменяющейся актив-



ностью, равной активности катализаторов, полученных при трехчасовом восстановлении, что хорошо воспроизводилось. Однако Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd—Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы по своей устойчивости все же уступают соответствующим катализаторам на угле.

Зависимость изменения активности от состава катализаторов этих серий представлена на рисунке 2.

### Обсуждение результатов

Как видно из кривых 1, 2 и 3 (рис. 2), характер изменения активности адсорбционных Pd—Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов при изменении соотношения Pd:Ag существенно зависит от степени заполнения поверхности носителя. То же самое наблюдается и в случае Pd—Ag/SiO<sub>2</sub> [6] и Pd—Ag/C [1, 2] катализаторов. В случае Pd—Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов при содержании 0,5% Pd от веса Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на кривой „активность—состав“ (кривая 1 на рисунке 2) наблюдается, как и в случае Pd—Ag/графит катализаторов [4], двойной максимум\*. Катализаторы в широких пределах изменения соотношения Pd:Ag оказываются более активными, чем соответствующий Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор. В случае содержания 0,1% палладия от веса Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на соответствующей кривой (кривая 2 на рисунке 2) наблюдается один максимум и в определенных пределах изменения соотношения Pd:Ag они тоже оказываются более активными, чем Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор соответствующего состава. Наконец, при содержании 0,0325% палладия от веса носителя Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор оказывается более активным, чем Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы, содержащие 0,5 и 0,1% палладия, однако по мере увеличения содержания серебра активность этих катализаторов непрерывно уменьшается и при 80,0 ат. % Ag достигает нуля.

Своеобразное изменение активности адсорбционных Pd—Ag катализаторов, как указано в [2—4], в общем можно объяснить структурой, образующейся активной поверхностью, активных мест, т. е. тем, что преимущественно находится в верхних слоях активных мест палладий или серебро. А это зависит от относительных скоростей, и, значит, последовательности адсорбции солей палладия и серебра при нане-

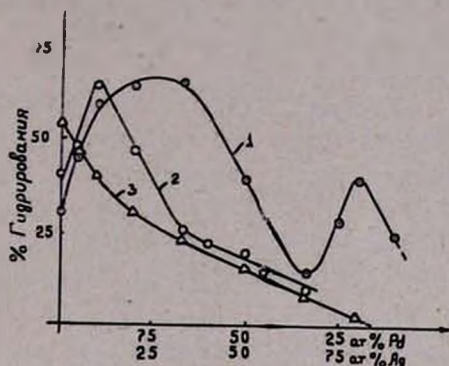


Рис. 2. Зависимость скорости гидрирования от состава катализаторов. 1 — катализаторы, содержащие 0,5% Pd и переменные количества серебра, 2 — 0,1% Pd и переменные количества серебра. 3 — 0,0325% Pd и переменные количества серебра. Условия гидрирования:  $V_{H_2} = 0,72$  л/час,  $t = 175^\circ\text{C}$ ,  $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ .

\* Интересно отметить, что по мере увеличения содержания серебра активность катализатора, содержащего 66,7 ат. % Ag, снижается до половины значения активности Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, а затем при содержании 80,0 ат. % Ag достигает активности в 1,5 раза большей, чем в случае Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора.

сении их на носитель. Скорости же адсорбции должны определяться абсолютными концентрациями солей палладия и серебра, их соотношением, а также природой носителя. Что касается энергетической характеристики активных мест, то этому вопросу будет посвящена отдельная статья.

Можно отметить, что во всех изученных Pd—Ag адсорбционных катализаторах на  $\text{SiO}_2$ , С (уголь), С (графит) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при определенных (разных для различных носителей) содержаниях Pd в этих катализаторах, в противоположность Pd—Ag металлическим катализаторам [7], удается активировать Pb-катализатор каталитически неактивным для реакции гидрирования бензола серебром.

Ереванский политехнический институт,  
кафедра общей и неорганической химии

Поступило 19 VII 1967

## ՀԻՒՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

### XII. Pd—Ag ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԸ ԱՅՈՒՄԻՆՆՈՒՄԻ ՕՔՍԻԻ ՎՐԱ

Ա. Հ. ԱԼՉՈՒՋՅԱՆ, Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Հետազոտված են այլումինիումի օքսիդի վրա ադսորբված Pd—Ag կատալիզատորների կատալիտիկ հասկությունները, Հաստատված է, որ Pd : Ag հարաբերության փոփոխումից նրանց ակտիվության փոփոխվելու բնույթը կախված է կրողի մակերեսի պլազմայում լցվածության աստիճանից: 0,5% Pd (ըստ կրողի կշռի) և արծաթի փոփոխական քանակներ պարունակող կատալիզատորների դեպքում «բաղադրված—ակտիվություն» կորի վրա դիտվում է Ag-ով Pd-ի ակտիվացման երկու գագաթ (20—33 և 80 ատ. % Ag պարունակությունների դեպքում); 0,1% Pd և արծաթի փոփոխական քանակներ պարունակող կատալիզատորների մոտ դիտվում է մեկ մաքսիմում (10 ատ. % Ag պարունակության դեպքում); 0,0325% Pd և Ag-ի փոփոխական քանակներ պարունակող կատալիզատորների մոտ Ag-ով ակտիվացում չի նկատվում և Ag-ի պիկացման հետ զուգընթաց կատալիզատորների ակտիվությունն աստիճանաբար ընկնում է:

Ենթադրվում է, որ Pd—Ag կատալիզատորների ակտիվության փոփոխման բնույթների տարբերությունը պայմանավորված է առաջացած ակտիվ մակերեսի կառուցվածքով, որը կախված է կրողի վրա Pd-ի և Ag-ի ադսորբման արագությունից:

#### 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, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 20, 867 (1967).
4. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, 284 (1968).
5. D. G. Monly, F. J. Rice, J. Phys. Chem., 68, 420 (1964).
6. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780, 1961 (1959).
7. Е. Т. Кристостурян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1954.



## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.65

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ДЕВЯТИВОДНОГО МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ. II

С. Г. БАБАЯН, С. С. ИСАХАНЫАН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Исследована кинетика кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  при разных скоростях перемешивания с применением радиоактивного изотопа натрия— $\text{Na}^{22}$ . Показано, что процесс кристаллизации осуществляется в две стадии. Исследован гранулометрический состав твердой фазы: показано, что на протяжении всего процесса в гетерогенной системе присутствуют в большом количестве кристаллы постоянного минимального объема. Выявлена независимость включений маточного раствора от интенсивности перемешивания кристаллизующего раствора. Высказано предположение о возможности организации и оформления фазы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в две стадии.

Интенсивность перемешивания пересыщенного раствора является одним из основных факторов, влияющих на кинетику кристаллизации.

В общем случае можно считать, что интенсивное перемешивание пересыщенного раствора в индукционном периоде благоприятствует процессу зародышеобразования [1]; заметно увеличивается число и скорость образования зародышей [2]. Вследствие увеличения числа зародышей  $N_z$  средний размер выпавших кристаллов  $r_{cp}$  заметно увеличивается, твердая фаза выделяется более дисперсной [3].

Как и всякие гетерогенные реакции, рост кристаллической грани является поверхностным процессом. Структура и толщина поверхностного (диффузионного) слоя  $\delta$  имеет принципиальное значение для кристаллизационных процессов. Современная гидродинамика дает четкое и точное определение диффузионного слоя  $\delta$ . По Левичу [4], толщина прандтлевского пограничного слоя  $\delta_0$  определяется как расстояние от поверхности твердого тела, на котором скорость перемешивания раствора достигает 99% скорости основного потока.

В интенсивно перемешиваемом растворе следует ожидать уменьшения  $\delta_0$ . Так, например, Марк [5] считает, что при интенсивном перемешивании диффузионный слой практически срысывается. На поверхности кристалла сохраняется пленка раствора, обладающая свойствами адсорбционной фазы Фольмера [6, 7].

В первом сообщении нами было показано, что в процессе зарождения и роста кристаллы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  характеризуются включениями чрезвычайно большого количества маточного раствора [8]. Следовательно, кинетика кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  должна сильно зависеть от интенсивности перемешивания кристаллизующей среды. С другой стороны, несомненный интерес представляет возможность проверки выдвинутой нами рабочей гипотезы о двухстадийном протекании процесса кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .



## Экспериментальная часть

Кинетика кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  изучалась по описанной нами методике [8]. Исследование велось при скоростях мешалки 650

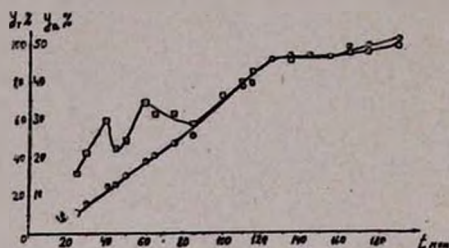


Рис. 1. Зависимость количества  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , перешедшего в твердую фазу, от времени  $t$  ( $n=650$  об/мин.; I—по данным измерения активности, II—по данным титрации).

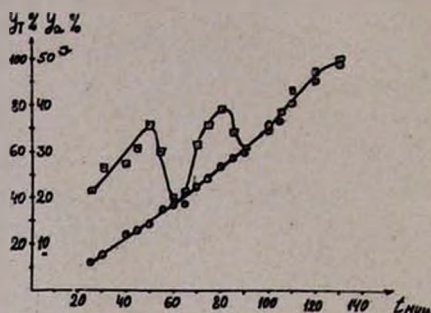


Рис. 2. Зависимость количества  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , перешедшего в твердую фазу, от времени  $t$  ( $n=1000$  об/мин.; I—по данным измерения активности; II—по данным титрации).

и 1000 об/мин ( $t=14^\circ$ ). Результаты опытов показаны на рисунках 1 и 2. Кривые на рисунках имеют четко выраженный S-образный вид, что позволяет обработку экспериментальных данных производить по уравнению Колмогорова—Сироты, приведенному нами в первом сообщении [8]:

$$y = y_0 [1 - \exp(-At^b)]. \quad (1)$$

Из рисунка 3 видно, что экспериментальные данные, в пределах ошибки опыта хорошо описываются уравнением (1). Рассчитанные коэффициенты  $A$  и  $b$  при  $n=650$  об/мин оказались равными для первой стадии:  $A = 4,99 \cdot 10^{-4}$ ,  $b = 1,66$ ; для второй:  $A = 2,06 \cdot 10^{-2}$ ,  $b = 0,97$ . При  $n = 1000$  об/мин для первой стадии:  $A = 9,16 \cdot 10^{-4}$ ,  $b = 1,53$ ; для второй:  $A = 1,39 \cdot 10^{-11}$ ,  $b = 5,45$ .

Скорость снятия пересыщения  $dy/dt$  была рассчитана дифференцированием уравнения (1) по времени. Результаты подсчетов занесены в таблицу 1.

Гранулометрический состав твердой фазы в каждый момент кристаллизации  $t$  исследовался по описанной ранее методике [8]. Результаты измерений занесены в таблицу 2 и показаны на рисунках 4—6.

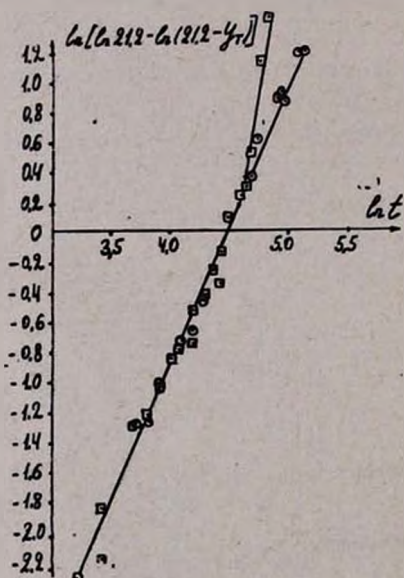


Рис. 3. Зависимость логарифма постоянной  $b$  от времени  $\odot$  —  $n=650$  об/мин.,  $\square$  —  $n=1000$  об/мин.

Таблица 1

| $n = 650$ об/мин |         |           |         | $n = 1000$ об/мин |         |           |         |
|------------------|---------|-----------|---------|-------------------|---------|-----------|---------|
| $t$ , мин        | $dy/dt$ | $t$ , мин | $dy/dt$ | $t$ , мин         | $dy/dt$ | $t$ , мин | $dy/dt$ |
| 25               | 0,130   | 110       | 0,058   | 25                | —       | 75        | 0,16    |
| 30               | 0,146   | 115       | 0,054   | 30                | 0,15    | 80        | 0,18    |
| 40               | 0,159   | 125       | 0,047   | 40                | 0,16    | 85        | 0,21    |
| 45               | 0,099   | 135       | 0,040   | 45                | 0,16    | 90        | 0,33    |
| 50               | 0,165   | 145       | 0,035   | 50                | 0,16    | 100       | 0,43    |
| 60               | 0,166   | 155       | 0,030   | 55                | 0,16    | 105       | 0,39    |
| 65               | 0,166   | 165       | 0,026   | 60                | 0,16    | 110       | 0,32    |
| 75               | 0,157   | 175       | 0,022   | 65                | 0,16    | 120       | 0,15    |
| 85               | 0,148   |           |         | 70                | 0,16    | 130       | 0,10    |

Таблица 2

Изменение гранулометрического состава твердой фазы в зависимости от количества  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , закристаллизовавшегося к моменту времени  $t$  ( $n = 1000$  об/мин.)

| $y$ , г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | $N \cdot 10^{-8}$ | $\Sigma S \cdot 10^{-2}$ , $\text{см}^2$ | $V_{\text{млн}} \cdot 10^9$ , $\text{см}^3$ | $\bar{V} \cdot 10^9$ , $\text{см}^3$ | $\bar{f} \cdot 10^3$ , г/мин |
|---|-------------------|--|---|--------------------------------------|------------------------------|
| 7,41  | 0,34              | 36,4                                     | 0,5   | 52,9                                 | 1,9                          |
| 14,08   | 0,36              | 57,3                                     | 0,5   | 48,0                                 | 2,5                          |
| 15,90   | 0,67              | 60,7                                     | 0,5   | 51,1                                 | 3,1                          |
| 18,09   | 0,50              | 62,6                                     | 0,5   | 59,8                                 | 2,4                          |
| 19,00   | 1,27              | 87,8                                     | 0,5   | 63,3                                 | 1,2                          |

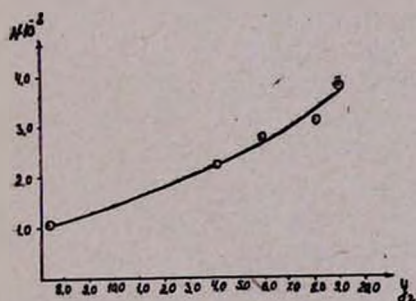


Рис. 4. Изменение числа кристаллов твердой фазы в процессе кристаллизации.

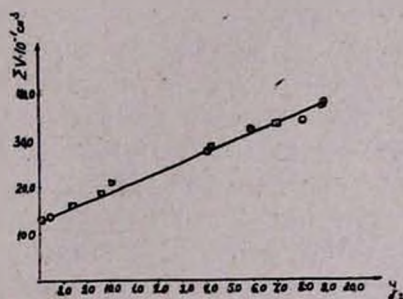


Рис. 5. Суммарный объем кристаллов твердой фазы, выпавших в разные моменты кристаллизации ( $\square$  —  $n = 300$  об./мин.,  $\circ$  —  $n = 10000$  об./мин.).

### Обсуждение результатов

Кристаллизация  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  при высоких скоростях перемешивания, как и при малых, состоит из двух последовательных процессов



с различными значениями постоянных  $A$  и  $b$ . Примечателен тот факт, что, начиная с некоторой интенсивности перемешивания кристаллизуемой среды, начальные стадии кристаллизации при 650 и 1000 об/мин практически совпадают. Это свидетельствует о том, что увеличение интенсивности перемешивания не влияет на скорость снятия пересыщения. Действительно, скорости снятия пересыщения на первой стадии кристаллизации при  $n = 650$  и 1000 об/мин равны  $\sim 0,16$  г/мин.

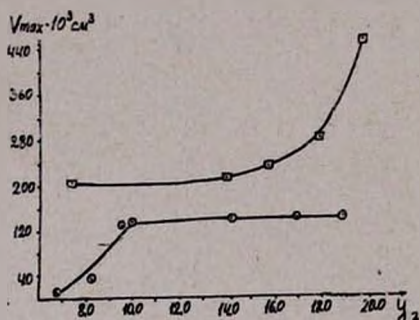


Рис. 6. Изменение максимального объема кристаллов  $V_{\max}$  в зависимости от  $t$  при разных скоростях перемешивания (I —  $n = 300$  об./мин.; II —  $n = 1000$  об./мин.).

ние поверхности  $S$ . Действительно, начальный момент второй стадии процесса (интервал времени 90—100 мин) характеризуется переходом в твердую фазу  $2,5$  г  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1 и 2). При скорости снятия пересыщения  $0,16$  г/мин в твердую фазу должно было перейти  $1,48$  г метасиликата натрия. Переход этого количества реализуется путем роста кристаллов, образовавшихся на ранних стадиях кристаллизации. Увеличение скорости снятия пересыщения до  $0,43$  г/мин и числа кристаллов  $N$ —следствие возрастания массы кристаллов минимального объема на  $1,06$  г. Этой массе соответствует  $\sim 9,0 \cdot 10^8$  кристаллов минимального объема. При таком увеличении числа кристаллов  $N$ , естественно, средний размер уменьшился бы. В действительности же число кристаллов увеличивается только на  $\sim 0,8 \cdot 10^8$ .

Этому количеству соответствует масса кристаллов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  равная  $0,92$  г, что составляет  $6,0\%$  от общей массы, выпавшей к моменту времени  $t = 100$  мин. Переход в твердую фазу такого количества метасиликата натрия, естественно, не может увеличить скорость снятия пересыщения в  $2,7$  раза. Этот факт, скорее всего связан с резким укрупнением кристаллов минимального объема. На второй стадии процесса  $V_{\max}$  увеличивается более чем в два раза (рис. 6).

Чувствительной характеристикой процесса кристаллизации является скорость роста кристаллов  $\bar{f}$ . Считается, что линейная скорость роста кристаллов прямо пропорциональна степени пересыщения [7]. При малых скоростях перемешивания кристаллизуемого ра-

Эта величина почти на порядок больше  $dy/dt$  при  $n = 300$  об/мин [8]. Вторая стадия характеризуется увеличением  $dy/dt$ , вновь падающей при снятии пересыщения на  $90\%$ . Дальнейшее снятие пересыщения при  $n = 650$  об/мин осуществляется уже в течение продолжительного времени ( $\sim 65$  мин). Увеличение  $dy/dt$  ( $n = 1000$  об/мин) сопровождается некоторым увеличением числа кристаллов  $N$  (рис. 4). Переход в твердую фазу дополнительного количества  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  должен вызвать уменьшение среднего объема кристаллов  $\bar{V}$  и увеличе-



створа ( $n = 300$  об/мин) на первой стадии процесса  $\bar{f}$  возрастает пропорционально снятию пересыщения до значения, равного  $0,9 \cdot 10^{-5}$  см/мин; вторая стадия характеризуется резким уменьшением  $\bar{f}$ , однако пропорциональная зависимость от степени пересыщения сохраняется. Характер изменения  $\bar{f}$  вполне соответствует экспериментальным данным, приведенным нами в первом сообщении [8]. Начальный момент первой стадии характеризуется выпадением в твердую фазу большого числа кристаллов  $N$ , которое достигнув максимального значения, вновь уменьшается. Скорость образования новых центров кристаллизации значительно меньше скорости растворения кристаллов, образовавшихся в начальный момент кристаллизации. Линейная скорость роста кристаллов, оставшихся в пересыщенном растворе, резко возрастает. Массовая кристаллизация по всему объему сопровождается уменьшением величины  $\bar{f}$ . В известной мере такая зависимость сохраняется и при больших скоростях перемешивания.

Линейная скорость роста кристаллов возрастает до максимального значения ( $\bar{f} = 3,1 \cdot 10^{-5}$  см/мин), после чего при дальнейшем снятии пересыщения падает (табл. 2). Однако, характер образования центров кристаллизации совершенно иной. В начальный момент кристаллизации образуется малое число центров кристаллизации, которое возрастает по мере протекания процесса пропорционально снятию пересыщения (рис. 4). Эта зависимость сохраняется до конца первой стадии.

Начальный момент второй стадии характеризуется увеличением скорости роста кристаллов  $\bar{f}$ . На этой стадии, в случае образования новых центров кристаллизации, следовало бы ожидать уменьшения величины  $\bar{f}$ . Действительно, нет оснований полагать, что с переходом в твердую фазу дополнительного количества  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  при степени снятия пересыщения на 60—65% линейная скорость роста увеличится. Приведенный анализ показывает, что число кристаллов и поверхность  $S$  увеличиваются не вследствие образования новых центров кристаллизации. Скорее всего этот факт связан с природой кристаллизующей системы, проявляющейся в резком укрупнении кристаллов максимального объема.

Отход от общепринятых представлений о зависимости процессов зародышеобразования и роста кристаллов от интенсивности перемешивания указывает на глубокие качественные изменения, происходящие в пересыщенном растворе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в момент кристаллизации.

Принято считать, что с ростом скорости перемешивания значительно облегчается образование трехмерных зародышей, увеличивается число кристаллов, что приводит к уменьшению среднего  $\bar{V}$  и максимального  $V_{\text{max}}$  объемов кристаллов твердой фазы. Экспериментальные данные, полученные нами, вполне определенно свидетельствуют, что с увеличением интенсивности перемешивания число  $N$  падает, на конечной стадии значительно возрастает  $V_{\text{max}}$ .

Сравнительно небольшое количество центров кристаллизации, зарегистрированное при исследовании гранулометрического состава твердой фазы при  $n=1000$  об/мин, может быть следствием интенсивной оствальдовой перекристаллизации (в особенности, на начальной стадии), при которой кристаллы с объемом  $V_{\min} < V_{\text{кр}}$  растворяются достаточно быстро. Наиболее благоприятные условия для перекристаллизации создаются на первой стадии процесса, при образовании и формировании кристаллов твердой фазы. Поскольку кристаллизующаяся среда характеризуется сравнительно небольшим числом центров кристаллизации (рис. 4), кристаллы растут достаточно медленно; не исключено, что кристаллы твердой фазы подвергаются, наряду с оствальдовой, и структурной перекристаллизации.

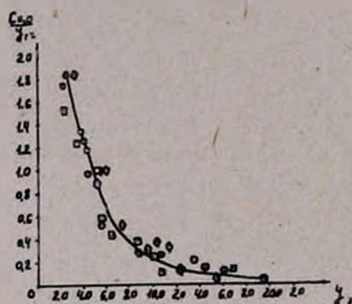


Рис. 7. Зависимость отношения включенного количества воды к количеству твердой фазы, выпавшей в момент времени  $t$ , от степени снятия пересыщения ( $\odot$  —  $n=300$  об./мин.,  $\square$  —  $n=650$  об./мин.;  $\diamond$  —  $n=1000$  об./мин.).

Данные, приведенные в таблице 2, свидетельствуют об отсутствии оствальдовой перекристаллизации на первой стадии процесса. Действительно, на этой стадии максимальный и средний объемы кристаллов изменяются симбатно. В результате образования новых центров кристаллизации объема  $V_{\min} > V_{\text{кр}}$ , средний объем кристаллов не растет. По мере снятия пересыщения, число кристаллов минимального объема из-за трудности образования трехмерного зародыша должно уменьшиться. В этом случае следует ожидать укрупнения  $V_{\min}$ . Данные же, приведенные в таблице 2, свидетельствуют об обратном.

Минимальный объем кристаллов в течение всего процесса постоянен, а число их к первой стадии значительно увеличивается. Наблюдается картина, аналогичная той, которая имеет место при малых скоростях перемешивания [8]. Это явление может быть объяснено при допущении, что кристаллы минимального объема в особенности на начальной стадии второго процесса, образуются при распаде кристаллов, выделившихся на ранних стадиях. На второй стадии процесса  $\bar{V}$  ( $V_{\min} = \text{const}$ ) изменяется вследствие укрупнения кристаллов объема  $V_{\text{ав.}}$  (рис. 6).

Структурная перекристаллизация характерна для кристаллов, имеющих небольшую скорость роста или растущих в растворах слабого пересыщения. При кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  структурная перекристаллизация, вероятно, способствует процессу зарождения и оформления фазы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Несмотря на реальную возможность усовершенствования структуры на первой стадии процесса, характеризуемой включениями большого количества маточного раствора [8]



(рис. 1 и 2), структурная перекристаллизация не происходит. Этот вывод легко подтверждается при анализе экспериментальных данных, полученных при исследовании кинетики кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  с помощью радиоактивного изотопа натрия —  $\text{Na}^{23}$  при  $n = 300, 650$  и  $1000$  об/мин.

На рисунке 7 показана зависимость отношения количества включенной воды к массе кристаллов, перешедшей в твердую фазу, от степени снятия пересыщения при разных скоростях перемешивания. Как видно, участие пересыщенного окклюдированного раствора в процессе зарождения и формирования кристаллов твердой фазы является закономерным процессом, не зависящим от условий кристаллизации. Этот факт достаточно убедительно свидетельствует о том, что аномальная кристаллизация  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  не является следствием неравновесного роста.

Ереванский научно-исследовательский  
институт химии

Поступило 22 XI 1966

ԻՆՇ ՄՈՒԵԿՈՒԻ ԶՈՒՐ ՊԼՐՈՒՆԱԿՈՂ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ  
ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ. II

Ս. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ս. Ս. ԻՍԱԿԱՆՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ուսումնասիրված է նատրիումի հիդրոմետասիլիկատի բյուրեղացման կինետիկան խառնման տարբեր արագությունների դեպքում,  $\text{Na}^{23}$  ռադիոակտիվ իզոտոպի օգնությամբ: Ցույց է տրված, որ բյուրեղացման պրոցեսն ընթանում է երկու փուլով և որ մալր լուծույթի ընկալման քանակները բյուրեղների կողմից կախված չեն ուսումնասիրվող լուծույթի խառնման ինտենսիվությունից: Ուսումնասիրված է պինդ ֆազի հատիկաչափական կազմը: Ցույց է տրված, որ բյուրեղացման պրոցեսի ողջ ընթացքում հետերոգեն սիստեմում առկա են լինում նվազագույն ծավալով բյուրեղները:

Փորձնական տվյալների անալիզի հիման վրա ենթադրվում է անիոնային ռադիկալից և հիմնային հողալկալիական մետաղների կատիոններից  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  տուանձին կոմպլեքսների կազմվելու և ձևավորվելու հնարավորությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Янчук, Тр. Одесск. ун-та, 148, 3, 21 (1958).
2. Н. Neils, Fretbergen Forschung. A, 123, 405 (1959).
3. Л. Н. Матусевич, Сб. „Рост кристаллов“, АН СССР, Москва, 1957, стр. 212.
4. В. Г. Левиц, Физико-химическая гидродинамика, Физмат, Москва, 1959, стр. 47.
5. R. Marc, Z. phys. Chem., 79. 71 (1912).
6. M. Volmer, Z. phys. Chem., 102, 267 (1922).
7. Дж. Маллин, Металлургия, Москва, 1965, стр. 168.
8. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, М. Г. Манвелян, Арм. хим., ж., 21, 198 (1968).



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.241.7+547.361+547.362

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ  
 СОЕДИНЕНИЙ

III. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ  
 ВОДОРОДА НА СКОРОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ  
 ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА НА ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Г. В. МОВСИСЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН и А. А. АЛЕКСАНЯН

В статических условиях („в утке“) с замером потенциала катализатора изучено влияние температуры и парциального давления водорода на скорость и селективность гидрирования диметилэтинилкарбинола (ДЭК) на палладиевом катализаторе. С увеличением парциального давления водорода в интервале 170—700 мм рт. ст. скорость реакции растет. В интервале температур 20—80° скорость реакции проходит через максимум при 40°. Во всех случаях скорость гидрирования тройной связи меньше, чем образовавшейся двойной связи. При гидрировании водного азеотропа ДЭК на проточной по водороду лабораторной установке скорость реакции и селективность процесса принимают оптимальное значение при 40°.

В предыдущих сообщениях нами было показано, что на палладиевом катализаторе, модифицированном ацетатом цинка, в щелочной среде при температуре 40°C диметилэтинилкарбинол (ДЭК) гидрируется в диметилвинилкарбинол (ДВК) с селективностью 98% [1, 2].

В настоящей статье изложены результаты работ по изучению влияния температуры и парциального давления водорода на скорость и селективность гидрирования ДЭК на палладиевом катализаторе.

Сокольский с сотрудниками [3] в статических условиях („в утке“) изучали влияние температуры и давления водорода на скорость гидрирования ДЭК в 0,1 M NaOH на скелетном никеле, платиновой черни и Pd/CaCO<sub>3</sub>. Показано, что на Pd/CaCO<sub>3</sub> при 0° скорость реакции сильно зависит от давления водорода, а при 20° почти не зависит от последнего. На скелетном никеле, наоборот, скорость реакции при 50° сильно зависит от давления, а при 0° очень мало зависит от него. Во всех случаях в указанных температурах с повышением температуры скорость реакции растет.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Гидрированию подвергались разбавленные водные растворы и водный азеотроп ДЭК. Исследование проводилось в температурном интервале 20—80° и парциальном давлении водорода до 700 мм рт.ст. Реактором служила каталитическая утка (объем 150 мл), конструкция которой позволяла, наряду с измерением кинетики процесса (по ско-

рости поглощения водорода), проводить также потенциметрические исследования состояния катализатора [4]. Катализатором служил палладий, нанесенный на карбонат кальция в количестве 5%, от веса носителя.

Условия гидрирования были подобраны так, чтобы реакция протекала в кинетической области. Как показали наши исследования, скорость гидрирования ДЭК при 20° растет до 1000 односторонних качаний утки в минуту. Все последующие опыты проводились при 1000 качаниях в минуту. С другой стороны, из рисунка 1 видно, что при 1000 кач./мин. с увеличением количества катализатора в интервале 0,05—0,15 г скорость реакции увеличивается прямо пропорционально. Эти условия обеспечивают проведение реакции в кинетической области.

Влияние давления на скорость гидрирования ДЭК изучалось при парциальном давлении водорода от 170 до 700 мм рт. ст. Для проведения реакции ниже атмосферного давления водород был разбавлен освобожденным от следов кислорода гелием. Как будет показано ниже, замер потенциала катализатора позволил судить о влиянии парциального давления водорода на его концентрацию на поверхности катализатора во время реакции.

Полученные данные по гидрированию ДЭК и ДВК при 20° приведены в таблице 1.

Из полученных данных хорошо видно, что с увеличением парциального давления водорода в газовой смеси водород—гелий скорость реакции сильно растет. Так, если при  $P_{H_2} = 170$  мм рт. ст. скорость гидрирования ДЭК в ДВК составляет 12, то при 685 мм рт. ст. достигает 45,6 мл  $H_2$ /мин. При этом скорость гидрирования ДВК изменяется от 10 до 50 мл  $H_2$ /мин.

Из этих данных видно, что реакции гидрирования ДЭК и ДВК имеют первый порядок по водороду. В таблице 1 приведены также результаты исследований по влиянию парциального давления водорода на потенциал катализатора. Данные показывают, что при уменьшении  $P_{H_2}$  в газовой смеси  $H_2$ —He значение обратимого водородного

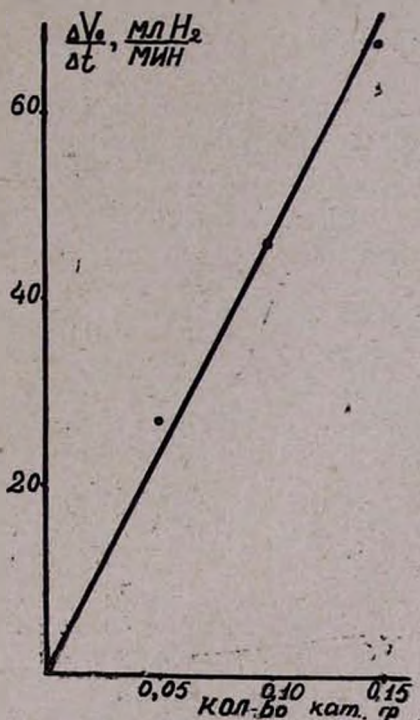


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования диметилэтилнитрилкарбинола от количества катализатора при 20°. Условия: вода—25 мл, ДЭК—0,343 г ( $A 2H_2 = 182,5$  мл  $H_2$ ).



потенциала перемещается в анодную сторону всего на 20—30 мв. При этом максимальное смещение потенциала в первой половине процесса составляет 190—220 мв и не зависит от парциального давления водорода. Это свидетельствует о том, что в исследованном интервале давлений водорода диметилэтинилкарбинол одинаково адсорбируется на поверхности катализатора и гидрирование проходит при отсутствии адсорбированного водорода, т. к. для палладиевого электрода такое смещение потенциала отвечает поверхности, практически лишенной водорода [5]. Потенциал катализатора после гидрирования тройной связи карбинола сначала быстро, а затем медленно возвращается к обратному водородному.

Таблица 1

Влияние парциального давления водорода на скорость реакции гидрирования ДЭК, ДВК и на потенциал катализатора

Условия: температура—20°, Pd/CaCO<sub>3</sub>—0,10 г, вода—25 мл, A\* 2H<sub>2</sub>=182,5 мл H<sub>2</sub>

| Парциальное давление водорода ( $P_{H_2}$ ), мм рт. ст. | Содержание водорода в смеси H <sub>2</sub> —He, об. % | Потенциал катализатора (E), мв | Смещение потенциала ( $\Delta E$ ), мв (C $\equiv$ C-связь) | Скорость гидрирования к моменту поглощения 45 мл H <sub>2</sub> , мл H <sub>2</sub> /мин |      |
|---|---|--------------------------------|---|--|------|
|   |   |                                |   | ДЭК  | ДВК  |
| 685   | 100   | 730                            | 220   | 45,6   | 50,0 |
| 514   | 75  | 700                            | 200   | 34   | 35,6 |
| 343   | 50  | 705                            | 190   | 20,0   | 26,0 |
| 171   | 55  | 710                            | 220   | 12,0   | 10,0 |

\* Количество водорода, которое стехиометрически отвечает гидрированию двух связей взятого количества диметилэтинилкарбинола.

Диметилвинилкарбинол в воде гидрируется по нулевому порядку со смещением потенциала катализатора в положительную сторону на 125 мв. Такое же смещение наблюдается при гидрировании водного азеотропа ДВК. Отсюда следует, что при одинаковых условиях гидрирования ДВК, по сравнению с ДЭК, почти в два раза меньше адсорбируется на Pd/CaCO<sub>3</sub>. Следовательно, большую скорость гидрирования ДВК, по сравнению с ДЭК, можно объяснить тем, что при гидрировании ДВК средняя энергия связи Pd—H меньше, чем при гидрировании тройной связи карбинола.

Однако, несмотря на независимость смещения потенциала катализатора от парциального давления водорода в интервале 171—685 мм рт. ст., скорость гидрирования как тройной, так и двойной связи карбинола с увеличением  $P_{H_2}$  растет.

По всей вероятности, с ростом парциального давления водорода растет скорость его проникновения через границу раздела газ—жидкость, растворимость в воде и скорость диффузии к поверхности катализатора. Это приводит к увеличению скорости возобновления водорода на поверхности катализатора, обеспечивая высокую скорость реакции.

С другой стороны, из таблицы 1 видно, что с уменьшением  $P_{H_2}$  отношение скоростей гидрирования тройной связи к двойной увеличивается. Это, по-видимому, связано с тем, что с уменьшением  $P_{H_2}$  увеличивается средняя энергия связи Pd—H. При этом уменьшается способность двойной связи вытягивать растворенный водород, и она гидрируется за счет адсорбированного водорода.

Таким образом, первый порядок скорости реакции по водороду, нулевой порядок по непредельному соединению, зависимость скорости от интенсивности перемешивания и независимость смещения потенциала катализатора от парциального давления водорода не оставляют сомнений в том, что лимитирующей стадией гидрирования ДЭК на Pd/CaCO<sub>3</sub> является активация водорода на поверхности катализатора.

Второй серией опытов было изучено влияние температуры на скорость и селективность гидрирования диметилэтинилкарбинола. Опыты проводились как в статических условиях („в утке“), а так и на проточной по водороду лабораторной стендовой установке [1]. Температуру варьировали в интервале 20—80°. Полученные результаты приведены в таблице 2. Одновременно изучалось влияние температуры формирования катализатора (т. е. восстановления палладия из Pd(OH)<sub>2</sub> и насыщения его водородом) на его активность и селективность действия.

Таблица 2

Влияние температуры на скорость гидрирования разбавленных водных растворов диметилэтинилкарбинола.

Условия: Pd/CaCO<sub>3</sub> — 0,10 г, вода — 25 мл, A 2H<sub>2</sub> = 182,5 мл H<sub>2</sub>

| Температура восстановления катализатора, °С | Температура гидрирования, °С | Скорость гидрирования, мл H <sub>2</sub> /мин |       | Соотношение<br>$\frac{-C \equiv C-}{-C=C-}$ | Потенциал катализатора при температуре восстановления, мВ | Потенциал катализатора при 20°, мВ | Смещение потенциала от 20°, мВ |
|---|------------------------------|---|-------|---|---|------------------------------------|--------------------------------|
|   |                              | —C≡C—   | —C=C— |   |   |                                    |                                |
| 20  | 20                           | 43,8  | 54,8  | 0,80  |   |                                    |                                |
| 20  | 40                           | 50,9  | 66,5  | 0,76  | 730   | 730                                | 220                            |
| 20  | 60                           | 48,0  | 61,7  | 0,78  |   |                                    |                                |
| 40  | 20                           | 34,0  | 44,3  | 0,76  |   |                                    |                                |
| 40  | 40                           | 47,0  | 60,9  | 0,77  | 730   | 710                                | 210                            |
| 40  | 60                           | 47,5  | 61,4  | 0,77  |   |                                    |                                |
| 60  | 20                           | 28,0  | 39,0  | 0,72  |   |                                    |                                |
| 60  | 40                           | 43,3  | 51,1  | 0,85  | 720   | 695                                | 142                            |
| 60  | 60                           | 49,2  | 61,4  | 0,80  |   |                                    |                                |
| 80  | 20                           | 14,0  | 22,5  | 0,62  |   |                                    |                                |
| 80  | 40                           | 24,0  | 32,0  | 0,75  | 740   | 680                                | 125                            |
| 80  | 60                           | 45,5  | 58,0  | 0,78  |   |                                    |                                |

Из таблицы 2 видно, что с повышением температуры формирования катализатора резко снижается скорость гидрирования ДЭК при 20°. Так, при восстановлении катализатора при 20° скорость гидрирования тройной связи карбинола составляет 43,8 мл H<sub>2</sub>/мин, а при 80°



—14 мл  $H_2$ /мин. При этом скорость гидрирования двойной связи карбинола снижается от 54,8 до 22,5 мл  $H_2$ /мин. Однако, с повышением температуры восстановления катализатора отношение скорости гидрирования тройной связи к двойной уменьшается от 0,80 до 0,62. Это указывает на то, что с повышением температуры формирования катализатора ухудшается селективность гидрирования ДЭК в ДВК при 20°.

Другая зависимость от температуры реакции и формирования катализатора получается при гидрировании при 40 и 60°. Из таблицы 2 видно, что скорость гидрирования при 40° мало зависит от температуры формирования катализатора в интервале 20—60°. Повышение температуры приготовления катализатора до 80° приводит к резкому снижению скорости реакции. Полученные данные показывают, что при гидрировании ДЭК при 60° скорость реакции очень незначительно зависит от температуры восстановления катализатора.

Замер потенциала катализатора показывает, что, несмотря на постоянство исходного водородного потенциала (в интервале 20—80°), с повышением температуры формирования катализатора уменьшается смещение потенциала от 220 до 125 мв и исходный потенциал перемещается в анодную сторону (при 20°). Это указывает на то, что с повышением температуры формирования катализатора значительно увеличивается средняя энергия связи палладий—водород, что и приводит к резкому снижению скорости гидрирования ДЭК.

Из таблицы 2 видно, что сочетание всех вариаций позволяет получить исчерпывающие сведения о влиянии температуры на скорость и селективность гидрирования ДЭК в ДВК. Из данных (опыт 3) видно, что для селективного гидрирования ДЭК оптимальным условием является проведение реакции при 40°, при температуре восстановления катализатора 60°, т. е. температура формирования на 20° превышает температуру реакции. При этом отношение скорости гидрирования тройной связи к двойной принимает максимальное значение—0,85.

Особенно интересные данные были получены при изучении влияния температуры на скорость и селективность гидрирования водного азеотропа ДЭК в ДВК на лабораторной установке проточной по водороду с замером потенциала катализатора. Опыты проводились на установке и по методике, описанной ранее [1—2]. Полученные результаты представлены в таблице 3. Из данных видно, что скорость гидрирования водного азеотропа ДЭК в интервале температур 20—60°, при одинаковых условиях, принимает максимальное значение при 40°.

Если при 20° 200 мл азеотропа ДЭК гидрируется в ДВК за 700 минут ( $Zn : Pd(ат) = 4,85$ ), а при 60° за 490 минут, то при 40° за 400 минут. Эта закономерность соблюдается и при других соотношениях цинк : палладий (или без добавки ацетата цинка) и с добавкой аммиака. В последнем случае скорость гидрирования при 20° в три раза меньше, чем при 40°.

С другой стороны, из таблицы 3 видно, что температура реакции сильно влияет не только на скорость реакции, но и на селектив-

Таблица 3

Влияние температуры на скорость и селективность гидрирования водного азеотропа диметилэтинилкарбинола  
Условия: Pd/CaCO<sub>3</sub> (5% Pd) — 2 г, азеотроп ДЭК — 200 мл, расход водорода — 40 л/час

| Температура, °C | Соотношение Zn/Pd ат. | Добавка и количество, г   | Состав смеси в момент полного гидрирования ДЭК, вес. % |                     | Время гидрирования ДЭК в ДВК, мин | Средняя скорость реакции мл/азеот.-мин | Смещение потенцнала катализатора ΔE, мВ |
|-----------------|-----------------------|---------------------------|--|---------------------|-----------------------------------|--|---|
|                 |                       |                           | ДВК  | диметилэтилкарбинол |                                   |  |   |
| 20              | 4,85                  | —                         | 91,8   | 8,2                 | 700                               | 0,29                                   | 215                                     |
| 20              | 2,42                  | аммиак (периодически) 2,0 | 96,5   | 3,5                 | 535                               | 0,37                                   | 205                                     |
| 40              | 4,85                  | —                         | 96,4   | 3,6                 | 400                               | 0,50                                   | 220                                     |
| 40              | 2,42                  | аммиак (периодически) 1,0 | 97,3   | 2,7                 | 180                               | 1,11                                   | 200                                     |
| 60              | 4,85                  | —                         | 93,9   | 6,1                 | 490                               | 0,41                                   | 220                                     |
| 60              | 2,42                  | аммиак (периодически) 1,0 | 95,0   | 5,0                 | 215                               | 0,930                                  | 210                                     |

ность гидрирования ДЭК в ДВК. Если при 20° с добавкой ацетата цинка и аммиака в момент полного исчезновения тройной связи карбинола в катализате имеется 3,5% трет-амилового спирта (ТАС) (побочный продукт), а при 60° его количество достигает 5,0%, то при 40° в катализате имеется всего лишь 2,7% метилбутанола. Следовательно, полученные данные указывают на то, что оптимальной температуре скорости гидрирования ДЭК соответствует оптимальная селективность. Это, по всей вероятности, объясняется тем, что при 40° энергия связи Pd—H соответствует оптимальному значению для селективного гидрирования ДЭК. С другой стороны, из полученных данных вытекает, что как слишком слабая, так и слишком прочная связь водорода с Pd приводит к снижению селективности гидрирования ДЭК.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 3 VI 1967

### ԱՅՆՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԻՐՐՄԱՆ ՀԵՏԱԳՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

III. ԶԵՐՄԱՍԻՃԱՆԻ ԵՎ ԶՐԱԾԻ ՊԱՐՑԻԱԼ ՃՆՇՄԱՆ ԱԳՐԵՑՈՒԹՅՈՒՆ

ԴԻՄԵԹԻԼԵՏԻՆԻԿԱՐԲԻՆՈՒԼԻ ՀԻՐՐՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՍԵԼԵԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ Pd/CaCO<sub>3</sub> ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Հ. Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ, Գ. Ա. ԶՈՒԿԱՋՅԱՆ Ե Ա. Ա. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Ստատիկ պարամններում, կատալիզատորի պոտենցիալի չափումով լուսումնասիրվել է ջերմաստիճանի և ջրածնի պարզիակ ճնշման ազդեցու-



թյունը դիմեթիլէթինիլկարբինոլի հիդրման արագության և սելեկտիվության վրա, պալադիումային կատալիզատորի առկայութիամբ: Յույց է տրված, որ ջրածնի պարցիալ ճնշման բարձրացումը 170—700 մմ ճնշման սահմաններում բարձրացնում է ռեակցիայի արագությունը: 20—80° սահմանում ռեակցիան մաքսիմալ արագություն ունի 40°-ում: Բոլոր դեպքերում եռակի կապի հիդրման արագությունը ցածր է, քան առաջացած կրկնակի կապինը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Վ. Մովսիսյան, Ն. Փ. Ոսկոյան, Գ. Ա. Շухադջյան, Ն. Գ. Կարապետյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 20, 613 (1967).
2. Ն. Գ. Կարապետյան, Գ. Ա. Շухադջյան, Գ. Վ. Մովսիսյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 21, 241 (1968).
3. Դ. Վ. Сокольский, Гидрирование в растворах. Изд-во АН КазССР, Алма-Ата, 1962 г.
4. Դ. Վ. Сокольский, В. А. Друзь, *ДАН СССР*, 73, 949 (1950), *ЖФХ*, 26, 364 (1952).
5. А. И. Шлыгин, *Уч. зап. Казахского Гос. ун-та, химия*, 13, 24 (1951).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### IV. ГИДРИРОВАНИЕ БУТИН-2-ДИОЛА-1,4 НА ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Г. В. МОВСИСЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН, Р. С. АРОЯН и И. Б. КАРАПЕТЯН

В статических условиях (в каталитической „утке“) при атмосферном давлении и температуре 20—30°C изучена кинетика гидрирования бутин-2-диола-1,4 на катализаторе Pd/CaCO<sub>3</sub> (5%, Pd) в водных и спиртовых средах. На катализаторе, модифицированном ацетатом цинка, в присутствии небольших количеств аммиака и триэтилоламина бутин-2-диол-1,4 гидрируется строго селективно в бутен-2-диол-1,4. Наряду с измерением кинетики процесса производилось потенциометрическое исследование состояния катализатора.

В предыдущем сообщении, а также в работах других авторов [1] было показано, что на палладиевых катализаторах, в зависимости от условий опыта, диметилэтинилкарбинол можно гидрировать до метилбутанола или строго селективно—до метилбутенола.

В развитии наших работ упомянутая способность палладиевых катализаторов была использована для превращения бутин-2-диола-1,4 в бутандиол-1,4 и бутен-2-диол-1,4.

Первоначальные исследования по гидрированию бутин-2-диола-1,4 весьма немногочисленны, что, вероятно, объясняется недостаточностью бутин-2-диола-1,4 до открытия каталитического способа его получения из водного формальдегида и ацетилена [2].

Леслино [3] и Дьюпон [4] первые показали возможность гидрирования бутин-2-диола-1,4 в бутандиол-1,4 на Pd и Pt катализаторах. В последствии Валете [5] и Романе [6] изучали гидрирование бутин-2-диола-1,4 на Ni-катализаторах. Фундаментальными в этой области являются работы Реппе, разработавшего промышленный способ гидрирования бутин-2-диола-1,4 в бутандиол-1,4. Процесс осуществляется на никель—медно-марганцевом катализаторе при температуре 70—140° и давлении 300 атм; побочными продуктами реакции, кроме смолы, являются *n*-бутанол и  $\gamma$ -оксимасляный альдегид [2].

Вслед за работами Реппе в литературе появилось множество публикаций по гидрированию бутин-2-диола-1,4 в бутандиол-1,4 в основном патентного характера, указывающих на повышенный интерес исследователей к этому процессу [7]. Почти во всех работах катализатором гидрирования служат Ni-Ренея, Ni- или Co-медная пара при различных температурах и давлении.

Не меньший интерес представляет и продукт неполного гидрирования бутин-2-диола-1,4 — бутен-2-диол-1,4.

Реппе, основываясь на наблюдении Пауля и Хилли о способности Fe-Ренея гидрировать тройную связь до двойной, пытался использовать его для селективного полугидрирования бутин-2-диола-1,4 до бутен-2-диола-1,4. Однако, как было ими установлено, на Fe-катализаторах присоединение водорода не прекращается после



поглощения одного моля водорода. Но если прерывать опыт после поглощения 1,1 моля водорода, можно достигнуть выхода бутен-2-диола-1,4 до 80%.

Фрейдлиным и др. было показано, что на никель—медном и на скелетном никелевом катализаторах не удается осуществить селективное полугидрирование бутин-диола-1,4, но пиридин, взятый в небольших количествах, создает возможность вести процесс гидрирования избирательно [8].

Селективное гидрирование на Ni- или Ni—Cu-катализаторах можно найти и в выдержках из ряда патентов, периодически выпускаемых различными фирмами [9].

В ряде работ для селективного полугидрирования бутин-2-диола-1,4 используются палладиевые катализаторы [10—15]. Во всех случаях, независимо от характера катализатора и условий реакции, выход бутендиола не превышает 80% [11—15].

Нами поставлена задача разработать способ гидрирования бутин-2-диола-1,4 в бутен-2-диол-1,4, исключая применение высоких температур и давлений и в то же время обеспечивающий высокую степень чистоты продуктов. Как будет показано ниже, применение палладиевых катализаторов является одним из путей решения поставленной задачи.

### Экспериментальная часть

Гидрированию подвергались водные и спиртовые растворы бутиндиола при температуре 20—30° и атмосферном давлении в статических условиях (в „утке“). Растворы готовились из перекристаллизованного из эфира бутиндиола с температурой плавления 56°. Катализатором гидрирования во всех опытах служил палладий, нанесенный на карбонат кальция в количестве 5% от веса носителя, полученный по методике [16].

Опыты проводились в следующей последовательности: навеска катализатора (0,2—0,8 г) в виде  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$  помещалась в „утку“ с 10 мл растворителя. Воздух из „утки“ вытесняли водородом (1,5 л), затем включали качалку и восстанавливали  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ , насыщали катализатор ( $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ ) водородом в течение 60 минут, причем обратимый водородный потенциал устанавливался через 10—15 минут после начала качаний. Вносили навеску бутиндиола (обычно 0,35 г) в 10 мл растворителя и проводили гидрирование.

В опытах по селективному полугидрированию бутин-2-диола-1,4 к восстановленному катализатору добавляли ацетат цинка, затем вносили бутиндиол. За протеканием реакции следили по изменению объема поглощенного водорода и потенциала катализатора [17].

### Обсуждение результатов

Условия гидрирования были подобраны так, чтобы реакция протекала в кинетической области, т. е. наблюдалась прямо пропорциональная зависимость между скоростью поглощения водорода и количеством катализатора, а также независимость скорости реакции от числа качаний.

Полученные результаты приведены на рисунках 1 и 2, где по оси ординат откладывалась скорость реакции гидрирования (мл  $\text{H}_2$ /мин),

а по оси абсцисс в одном случае—число перемешиваний, кач./мин (рис. 1), а в другом—количество катализатора, г (рис. 2). Из рисунка 1 видно, что, начиная с 400 двусторонних кач./мин, скорость реакции при увеличении числа качаний почти не изменяется. Все последующие опыты проводились при 500—600 кач./мин, вполне обеспечивающих проведение реакции в кинетической области.

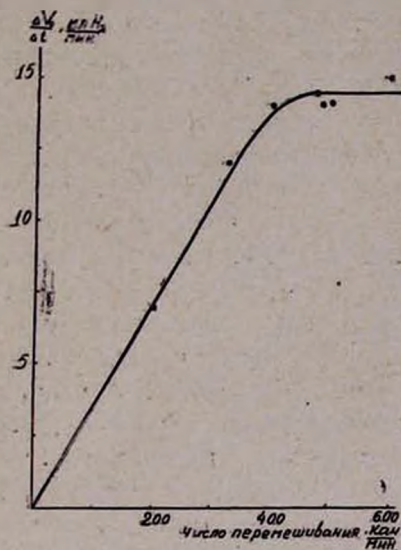


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования бутиндиола от интенсивности перемешивания при 25°. Условия опытов: бутиндиол—0,35 г  $A_{2H_4}$ —182 мл  $H_2$ , Pd/CaCO<sub>3</sub>—0,40 г, растворитель (вода)—20 мл.

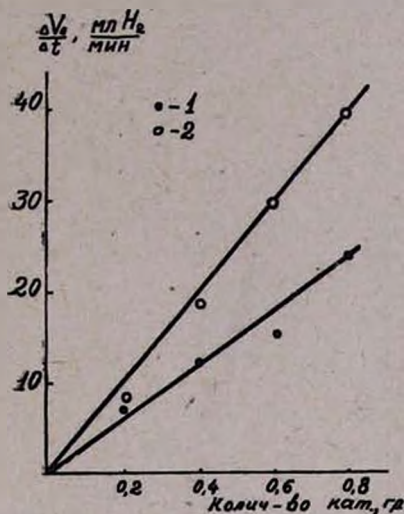


Рис. 2. Зависимость скорости гидрирования бутиндиола от количества катализатора при 25° и 500 кач./мин. Условия опытов: бутиндиол—0,35 г, Pd/CaCO<sub>3</sub>—0,2—0,8 г, вода—20 мл. 1—изменение скорости гидрирования тройной связи, 2—изменение скорости гидрирования двойной связи.

С другой стороны, с увеличением количества катализатора в интервале 0,2—0,8 г скорость гидрирования увеличивалась прямо пропорционально (рис. 2).

Из рисунков 1 и 2 видно также, что реакция протекает в условиях, свободных от внешнедиффузионного торможения. На рисунке 2 приведены значения скоростей в момент 50%-ного гидрирования тройной и двойной связей диола. Максимальные же скорости гидрирования как тройной, так и двойной связей, значительно выше.

Для выяснения влияния природы растворителя и количества катализатора на кинетику и механизм гидрирования бутиндиола нами были проведены сравнительные опыты.

Результаты исследований представлены на рисунке 3 и в таблице 1, причем в таблице приведены средние результаты из нескольких опытов. На рисунке 3 по оси абсцисс откладывался суммарный объем поглощенного водорода, а по оси ординат—скорость гидрирования.



Из таблицы 1 и рисунка 3 хорошо видно, что скорость гидрирования как тройной, так и двойной связи в 96%-ном этиловом спирте больше, чем в воде. В 96%-ном этаноле скорость гидрирования тройной связи в некоторых опытах достигала 40 мл H<sub>2</sub>/мин, а двойной связи — 62 мл H<sub>2</sub>/мин. При этом количество поглощенного водорода достигает 170—175 мл, что составляет 1,88—1,92 моля. В некоторых опытах в

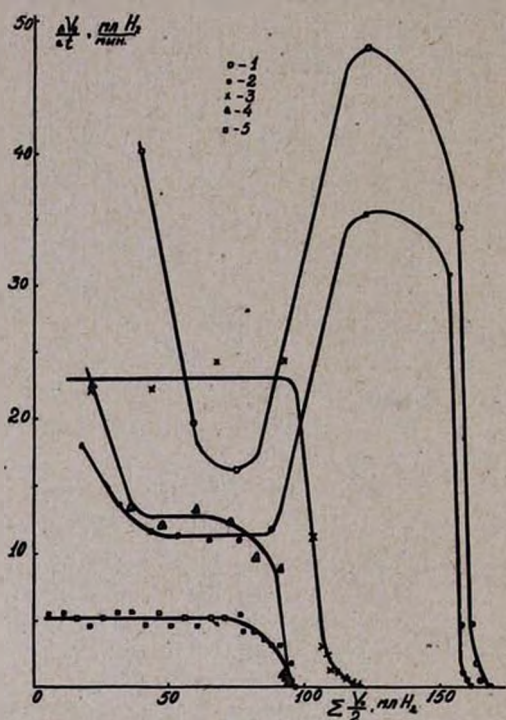


Рис. 3. Влияние среды на скорость и селективность гидрирования бутиндиола при 25°. Условия опытов: бутиндиол — 0,35 г, Pd/CaCO<sub>3</sub> — 0,4 г, растворитель — 20 мл, 1 — 96%-ный этанол, 2 — вода, 3 — 0,045 н Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 4 — 0,045 н Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + 0,013 г NH<sub>3</sub>, 5 — 0,045 н Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + 0,10 г триэтаноламин.

96%-ном этаноле нам удалось реакцию вести теоретически, т. е. поглощая 2 моля H<sub>2</sub>.

В водных средах количество поглощенного водорода было меньше, чем в спирте и в среднем составляло 155—160 мл, т. е. 1,70—1,75 моля.

Из рисунка 3 (кривые 1 и 2) видно, что как в воде, так и 96%-ном этиловом спирте после поглощения одного моля водорода, скорость реакции резко возрастает. Это видно также из рисунка 2, где, независимо от количества катализатора, скорость гидрирования двойной связи в 1,65 раз выше скорости гидрирования тройной связи.

Приведенные результаты показывают, что гидрирование бутин-2-диола-1,4 в бутандиол-1,4, можно провести почти с количественным выходом на Pd/CaCO<sub>3</sub> (5% Pd) в 96%-ном этаноле.

В последующих опытах изучалось влияние количества катализатора на процесс гидрирования.

Данные таблицы 1 показывают, что с увеличением количества катализатора количество поглощенного водорода уменьшается, несмотря на то, что скорость реакции при этом увеличивается прямо пропорционально количеству катализатора.

Следующая серия опытов нами поставлена с целью гидрирования бутиндиола в бутен-2-диола-1,4. Как было выше показано, после поглощения одного моля водорода скорость гидрирования увеличивается в 1,65 раз, т. е. образовавшийся бутен-2-диол-1,4 гидрируется с большей скоростью, чем бутин-2-диол-1,4. Таким образом, приостано-

вить процесс гидрирования бутин-2-диола-1,4 на стадии бутен-2-диола-1,4 является весьма затруднительным.

Ранее нами было показано, что палладиевые катализаторы, модифицированные ацетатом цинка, проявляют способность при гидрировании ацетиленовых соединений после поглощения одного моля водорода резко снижать скорость гидрирования, создавая условия для селективного полугидрирования ацетиленовой связи. При этом ведение процесса в присутствии оснований — аминов, в особенности аммиака, еще больше повышает избирательность действия катализатора [1].

Таблица 1

Гидрирование бутиндиола в бутандиол на Pd/CaCO<sub>3</sub> (5% Pd) при 25°

| Взято в реакцию     |                 |                   |                        | Расход водорода<br>(н. т. д.) |                  |      | Скорость поглощения во-<br>дорода, мл/мин |                              |                   |                              |
|---------------------|-----------------|-------------------|------------------------|-------------------------------|------------------|------|---|------------------------------|-------------------|------------------------------|
| катализа-<br>тор, г | бутиндиол,<br>г | растворитель      |                        | А * 2H <sub>2</sub> ,<br>мл.  | экспериментально |      | 1-го моля                                 |                              | 2-го моля         |                              |
|                     |                 | вид               | количе-<br>ство,<br>мл |                               | мл               | моль | макс-<br>имальная                         | при 50%<br>гидриро-<br>вания | макс-<br>имальная | при 50%<br>гидриро-<br>вания |
| 0,20                | 0,35            | вода              | 20,0                   | 182                           | 170,0            | 1,87 | 11,7                                      | 6,0                          | 16,6              | 10                           |
| 0,40                | 0,35            | вода              | 20,0                   | 182                           | 155,0            | 1,70 | 18,5                                      | 12,0                         | 28,9              | 19,4                         |
| 0,60                | 0,35            | вода              | 20,0                   | 182                           | 175,5            | 1,73 | 23,0                                      | 17,8                         | 32,2              | 29,0                         |
| 0,80                | 0,35            | вода              | 20,0                   | 182                           | 162,0            | 1,78 | 29,5                                      | 23,6                         | 40,5              | 39,0                         |
| 0,40                | 0,35            | 96%-ный<br>этанол | 20,0                   | 182                           | 170,5            | 1,88 | 36,2                                      | 19,0                         | 45,8              | 38,0                         |

\* Количество водорода, которое стехиометрически отвечает гидрированию двух связей взятого количества бутиндиола.

Первоначально селективное полугидрирование бутин-2-диола-1,4 изучалось на Pd/CaCO<sub>3</sub>, отравленном ацетатом цинка. Полученные результаты представлены на рисунке 3 (кривая 3) и в таблице 2. Как следовало ожидать, в присутствии ионов цинка скорость гидрирования двойной связи резко снижалась, и после поглощения 1,17 моля водорода реакция самопроизвольно останавливалась. Совершенно неожиданным был тот факт, что наряду с резким подавлением гидрирования двойной связи скорость гидрирования тройной связи значительно повышалась. Так, при гидрировании бутиндиола в 0,045 н водном растворе ацетата цинка тройная связь гидрировалась со скоростью 23 мл H<sub>2</sub>/мин, в то время как в воде она составляла 12 мл H<sub>2</sub>/мин (кривые 2 и 3, оп. 1 и 2). Полученные результаты удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе представлениями, что катионы цинка, специфически адсорбируясь на поверхности катализатора Pd/CaCO<sub>3</sub>, увеличивают селективность [1, 18].

С целью полного подавления гидрирования двойной связи диола к отравленному ацетатом цинка катализатору добавляли основания — аммиак и триэтанолламин. Результаты некоторых характерных опытов приведены в таблице 2 (оп. 3—6) и на рисунке 3 (кривые 4 и 5).



Таблица 2

Гидрирование бутиндиола в бутандиол на Pd/CaCO<sub>3</sub> в водных растворах ацетата цинка при 25°

| №№ опытов | Взято в реакцию |                 | Д о б а в к а               |                | Расход водорода<br>(н. т. д.) |                           |         | Скорость<br>реакции,<br>мл/Н <sub>2</sub> мин |   |      |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------------------|----------------|-------------------------------|---------------------------|---------|---|---|------|
|           | катализатор, г  | бутиндиол,<br>г | растворитель<br>(20 мл)     | наименование   | количество, г                 | экспериментально          |         | максимальная                                  | в момент поглощения<br>45 мл Н <sub>2</sub> |      |
|           |                 |                 |                             |                |                               | А 2Н <sub>2</sub> ,<br>мл | моль    |   |   |      |
| 1         | 0,40            | 0,35            | вода                        | —              | —                             | 182,0                     | 155—165 | 1,70—1,81                                     | 18,5  | 12,0 |
| 2         | 0,40            | 0,35            | 0,045 н·Zn(Ас) <sub>2</sub> | —              | —                             | 182,0                     | 107,0   | 1,17  | 24,0  | 22,0 |
| 3         | 0,40            | 0,35            | 0,045 н·Zn(Ас) <sub>2</sub> | аммиак         | 0,013                         | 182,0                     | 93,8    | 1,03  | 22,5  | 13,0 |
| 4         | 0,40            | 0,35            | 0,045 н·Zn(Ас) <sub>2</sub> | аммиак         | 0,0093                        | 182,0                     | 97,0    | 1,06  | 22,8  | 17,6 |
| 5         | 0,40            | 0,35            | 0,045 н·Zn(Ас) <sub>2</sub> | триэтанол-амин | 0,10                          | 182,0                     | 96,5    | 1,06  | 5,1   | 5,1  |
| 6         | 0,40            | 0,35            | 0,045 н·Zn(Ас) <sub>2</sub> | триэтанол-амин | 0,05                          | 182,0                     | 104,0   | 1,25  | 10,0  | 10,0 |

Из результатов следует, что аммиак, введенный в количестве 0,013—0,0093 г на 0,40 г катализатора, резко увеличивает селективность гидрирования. После присоединения 1,03—1,06 моля водорода поглощение его самопроизвольно останавливается. Скорость гидрирования тройной связи при этом несколько снижается. Дальнейшее уменьшение количества аммиака приводит к ухудшению селективности.

При использовании в качестве щелочного агента триэтанолamina гидрирование бутиндиола также идет строго селективно и после присоединения 1,06 моля водорода его поглощение прекращается. Однако, в отличие от аммиака, скорость реакции гидрирования при этом сильно падает (оп. 5 и 6, кривая 5).

Полученную нами потенциальную кривую гидрирования бутин-2-диола-1,4 в бутандиол-1,4 на Pd/CaCO<sub>3</sub> (рис. 4, кривая 1') в воде можно разбить на 5 характерных участков: на первой же минуте после добавления к катализатору бутин-2-диола-1,4 потенциал смещается в анодную сторону на 270 мв (участок „а“), что обусловлено как адсорбцией бутин-2-диола-1,4 на поверхности катализатора, так и снятием водорода за счет протекающей реакции. В этом случае скорость реакции лимитируется активацией водорода.

Затем на потенциальной кривой начинается параллельный оси абсцисс участок „б“ (440 мв). На этом участке идет гидрирование тройной связи диола до двойной, что хорошо видно из кинетической кривой 1 (рис. 4). После поглощения одного моля водорода на потенциальной кривой наблюдается крутой подъем в катодную сторону (участок „в“), который характеризует исчезновение в катализате тройной связи диола. В этот момент происходит перелом и на кинетической кривой 1. Бутен-2-диол-1,4 гидрируется при смещении потен-

циала на 145 мв от исходного водородного против 270 мв в случае бутин-2-диола-1,4. Такое смещение потенциала в катодную область при переходе от гидрирования  $C\equiv C$ -связи к  $C=C$ -связи обусловлено плохой адсорбцией бутендиола на поверхности катализатора.

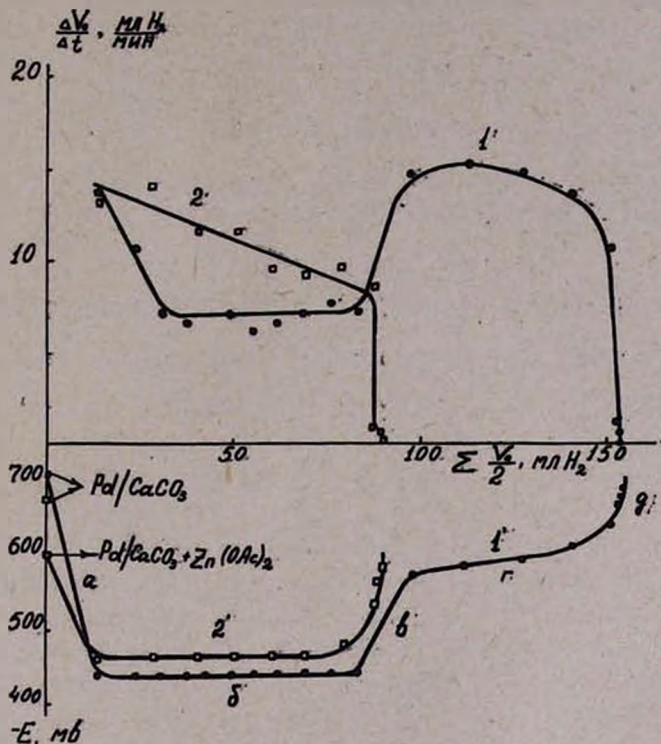


Рис. 4. Гидрирование бутиндиола с замером потенциала катализатора при 25°. Условия опытов: бутиндиол — 0,35 г,  $Pd/CaCO_3$  — 0,4 г, 1 и 1' — кинетическая и потенциметрическая кривые, вода — 20 мл, 2 и 2' — кинетическая и потенциметрическая кривые, 0,045 н  $Zn(CH_3COO)_2$  — 20 мл.

Следовательно, бутен-2-диол-1,4, по сравнению с бутин-2-диолом-1,4, гидрируется за счет слабо связанного с поверхностью водорода. Этим и можно объяснить увеличение скорости реакции при гидрировании двойной связи диола.

Затем на потенциальной кривой наблюдается область медленного смещения потенциала в катодную область („участок „г“). На этом участке происходит гидрирование  $C=C$ -связи до  $C-C$ -связи. После полного гидрирования  $C=C$ -связи потенциал катализатора возвращается к исходному значению. При добавлении ацетата цинка к  $Pd/CaCO_3$  потенциал последнего смещается на 80 мв, что свидетельствует о том, что ионы цинка адсорбируются на поверхности катализатора.

При введении бутин-2-диола-1,4 в каталитическую систему  $Pd/CaCO_3 + Zn(AC)_2$  происходит новое смещение потенциала на 135 мв



против 270 мв от Pd/CaCO<sub>3</sub>. Потенциальная кривая 2' гидрирования бутин-2-диола-1,4 на Pd/CaCO<sub>3</sub> + Zn(As)<sub>2</sub> имеет три ярко выраженных участка, тождественных по своим значениям с соответствующими участками кривой 1. После поглощения одного моля водорода она возвращается к исходному значению.

Данные потенциометрических и кинетических кривых показывают, что при добавлении ацетата цинка к Pd/CaCO<sub>3</sub>, адсорбция бутен-2-диола-1,4 практически подавляется, что приводит к селективному полугидрированию бутин-2-диола-1,4.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 21 II 1967

### ԱՅՑՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

IV. ԲՈՒՏԻՆ-2-ԴԻՈՒ-1,4-Ի ՀԻԴՐՈՒՄԸ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԻ ԿԱՏԱԼԻՉԱՏՈՐ ԵՆԴԿԱՑՈՒԹՅԱՄԸ

Հ. Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ, Գ. Ա. ՉՈՒԿԱԶՅԱՆ, Բ. Ս. ԱՐՈՅԱՆ և Ի. Բ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Ստատիկ պայմաններում, մթնոլորտային ճնշման և 20—30° ջերմաստիճանում ուսումնասիրվել է բուտին-2-դիոլ-1,4-ի հիդրումը ջրային և սպիրտային լուծույթներում: Որպես կատալիզատոր օգտագործվել է կալցիումի կարբոնատի վրա նստեցրած պալադիումը (δ<sup>0</sup>/Pd): Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի արագութունը սպիրտային միջավայրում զգալիորեն բարձր է, քան ջրում: Բուտին-2-դիոլ-1,4-ի հիդրման ժամանակ երկրորդ մոլ ջրածնի միացումը ընթանում է զգալիորեն արագ առաջին մոլից:

Ցինկի ացետատով մոդիֆիկացիայի ենթարկված պալադիումի կատալիզատորի դեպքում, քիչ քանակությամբ ամոնիակի կամ տրիէթանոլամինի ներկալությամբ, մեկ մոլ ջրածին կլանվելուց հետո ռեակցիան ինքնաբերաբար կանգ է առնում. բուտին-2-դիոլ-1,4-ից այս պայմաններում ստացվում է բուտեն-2-դիոլ-1,4:

Հիդրման պրոցեսի ընթացքը ուսումնասիրման է ենթարկվել կատալիզատորի պոտենցիայի չափումով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. В. Мовсисян, Н. Ф. Носкова, Г. А. Чухаджян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 20, 613 (1967); S. Kambara, S. Tojima, Kogyo Kagaku Zasshi, 62, 1937 (1959) [С. А., 58, 4409 (1963)]; R. L. Tedeschi, G. Clark, J. Org. Chem., 27, 4323 (1962).
2. W. Reppe, Lieb Ann., 596, 1 (1955).
3. M. Lespleau, С. г., 150, 176 (1910).
4. Dupon, С. г., 156, 1623 (1913).
5. A. Valette, Ann. Chim., 3, 614 (1948).
6. R. Romanet, С. г., 263, 1044, 1176, 1672 (1953).

7. Пат. ФРГ, 890944 от 24.5.53; С. А., 50, 12100 (1956). Англ. пат. 942963 от 27.11.63; С. А., 60, 6747 (1964); Пат. США 2950326 от 23.08.60; С. А., 55, 10323 (1961); Пат. США 2953605 от 10.09.60; С. А., 55, 3439 (1961).
8. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, И. Ф. Жукова. ДАН СССР, 124, 598 (1959). Кин. и кат., 1, 447 (1960).
9. Яп. пат. 3417 (56) от 11.05.54; С. А., 51, 13906 (1957). Пат. США 2961471 от 22.11.60; С. А., 55, 9285 (1961). Пат. ФРГ 1139832 от 22.11.62; С. А., 58, 10080 (1963). Брит. пат. 938346 от 2.10.63; С. А., 60, 2763 (1964).
10. И. М. Гвердцители, Ш. Г. Микадзе, ЖОХ, 22, 1401 (1952).
11. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Л. П. Баденкова, Б. В. Лопатин, ЖОХ, 28, 1132 (1958).
12. А. W. Johnson, J. Chem. Soc., 1946, 1009.
13. Т. Fukuda, Bull. Chem. Soc., Japan, 31, 343 (1958). Т. Fukuda, Т. Kusama, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 339 (1958).
14. Пат. США, 2953604 от 20.08.60; С. А., 55, 16427 (1961).
15. Англ. пат. 832141 от 6.04.60; С. А., 55, 12705 (1961).
16. R. Adams, R. L. Shriner, J. Am. Chem. Soc., 45, 1071 (1925).
17. Д. В. Сокольский, В. А. Друзь, ДАН СССР, 73, 949 (1950); ЖФХ, 26, 364 (1952).
18. Г. Д. Закумбаева, Д. В. Сокольский, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1, 75 (1962).



## ЭФИРНЫЕ МАСЛА ДИКОРАСТУЩЕЙ ДЛИННОЛИСТНОЙ МЯТЫ АРМЯНСКОЙ ССР

А. И. ХРИМЛЯН

Выявлены хеморасы дикорастущей длиннолистной мяты Армянской ССР. Установлено, что большое количество хеморас встречается в горных районах—в пятом и четвертом высотных поясах (от 1000 до 1500 и от 1500 до 2000 м над уровнем моря). Получено и изучено 15 образцов новых эфирных масел дикорастущей длиннолистной мяты.

Теоретическое значение исследований хеморас — вариаций вида, которые успели перестроить свою внутреннюю организацию, но, по-видимому, не успели еще получить новые элементы внешних морфологических признаков—заключается в том, что эти исследования способствуют выяснению вопросов формообразования и видообразования растений. Исследование хеморас дикорастущей мяты имеет, в частности, то практическое значение, что приводит к получению новых эфирных масел, применяемых в различных областях народного хозяйства. Выход эфирного масла колеблется от 0,02 до 0,06%.

В настоящей статье сообщаются результаты проводившихся с 1938 года исследований по выявлению хеморас дикорастущей мяты Армянской ССР и изучению полученных эфирных масел.

Выявление хеморас производилось органолептическим методом (на обоняние). Сначала испытывались и обрабатывались гербарные образцы, отмечались пункты выявленных хеморас, затем производилось экспедиционное обследование по выявленным пунктам (выкапывались кусты хеморас для пересадки и дальнейшего изучения, скашивалась зеленая масса с целью отгонки эфирного масла и, наконец, изучались физико-химические свойства масел).

Выявленные хеморасы приведены в классификационной таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что по живым экземплярам не выявлено только два номера хеморас (№№ 12 и 19), а по гербарным образцам—четыре (№№ 3, 7, 14 и 20). Характеристики хеморас соответствуют характеристикам образцов, выявленных в других местах Советского Союза, а также образцов венгерских хеморас мяты [1]. Распространение хеморас дикорастущей мяты показано на схематической карте Армянской ССР.

Таблица 1

Классификационная таблица хеморас дикорастущих мят, выявленных по живым экземплярам и гербарным образцам

| Название хеморас и их номера               | На каком материале выявлены хеморасы |                       |
|--|--------------------------------------|-----------------------|
|  | на живых экземплярах в природе       | на гербарных образцах |
| Обычно-мятная № 1 . . . . .                | +                                    | +                     |
| Линалоольная № 2 . . . . .                 | +                                    | +                     |
| Линалоольно-бергамотная № 3 . . . . .      | +                                    | —                     |
| Сладко-линалоольная № 4 . . . . .          | +                                    | +                     |
| Чисто-ментольная № 5 . . . . .             | +                                    | +                     |
| Кануперная № 6 . . . . .                   | +                                    | +                     |
| Сладко-кануперная № 7 . . . . .            | +                                    | —                     |
| Валериановая № 8 . . . . .                 | +                                    | +                     |
| Линалоольно-масляная № 9 . . . . .         | +                                    | +                     |
| Линалоольно-эвгенольная № 10 . . . . .     | +                                    | +                     |
| Силеровая, Лазурниковая № 11 . . . . .     | +                                    | +                     |
| Без запаха № 12 . . . . .                  | —                                    | +                     |
| Скипидарная № 13 . . . . .                 | +                                    | +                     |
| Фекальная № 14 . . . . .                   | +                                    | —                     |
| Ментольно-камфорная № 15 . . . . .         | +                                    | +                     |
| Линалоольно-цитронеллальная № 16 . . . . . | +                                    | +                     |
| Медовая № 17 . . . . .                     | +                                    | +                     |
| Древесная № 18 . . . . .                   | +                                    | +                     |
| Горького черного перца № 19 . . . . .      | —                                    | +                     |
| Бергамотно-линалоольная № 20 . . . . .     | +                                    | —                     |
| Неролийная № 21 . . . . .                  | +                                    | +                     |

На карте приняты обозначения: малое распространение—от 1 до 5, среднее—от 6 до 9 и обильное—от 10 и выше хеморас. Местами обилия оказались Мисханское ущелье Разданского района, окрестности селения Зод Басаргечарского района, окрестности города Горис, а также Степанаван—Сосняки. Среднее распространение хеморас мяты выявлено в следующих местах: Калинино, Степанаван—Гетаван, Кировакан, Апаран, Шурнух, Каджаран, Гнишик. В остальных указанных на карте пунктах имеется малое распространение.

Наличие явственно различных, ощущаемых при органолептической оценке, хеморас дикорастущей мяты указывает на различный состав их эфирных масел, что было показано в наших предыдущих исследованиях [2, 3].

Заслуживает особого упоминания выявленная нами хемораса линалоольная № 2 [2]. Эфирное масло линалоольной мяты является новым источником дорогостоящего линалоола, используемого для получения цитрала, инона, гераниола и других ароматных веществ, применяемых в парфюмерии, а также в пищевой и фармацевтической промышленности. Минджоян и Какосян [4] описали эфирное масло, полученное



*Распространение хеморас  
дикорастущей длиннолистной мяты  
в природных условиях Армянской ССР*



из исследованной нами линалоольной мяты, выращенной в Кироваканском отделении Ботанического сада АН Армянской ССР. Как известно, в промышленном масштабе линалоол выделяется из кориандрового масла; получаемый из кориандрового масла линалоол не чист, содержит примеси. По данным же названных авторов из линалоольной мяты линалоол выделяется намного легче и в более чистом состоянии. Следует учесть и тот недостаток кориандра, что его плоды созревают неравномерно и значительная их часть осыпается. При уборке же в более ранние сроки незрелые плоды, содержащие дециловый альдегид, снижают качество эфирного масла [5].

В таблице 2 дана физико-химическая характеристика эфирных масел хеморас дикорастущей длиннолистной мяты\*.

\* Анализы эфирных масел производились в лаборатории Сухумской зональной станции Главароматмасла, в Институте тонкой органической химии АН Армянской ССР и Ботаническом институте АН СССР,

Как показывает сопоставление констант, эфирные масла различных хеморас различны между собой. Самым тяжелым является эфирное масло № 1 ( $d_{20}^{20}$  0,9767); удельные веса остальных масел колеблются в пределах 0,8825—0,9354. Все образцы масел имеют близкие показатели лучепреломления—от 1,4610 до 1,4830. Имеются значительные различия в величинах удельного вращения—от  $-48,15$  до  $+40,00$ . Следует отметить, что тут наблюдаются положительные значения удельного вращения, между тем как обычно мятные масла имеют отрицательные значения  $[\alpha]_D$ .

Масла № 6 и № 9 имеют большие кислотные числа—23,39 и 7,0, соответственно; кислотные числа остальных масел колеблются в пределах 2,70—0,45. Высокие значения эфирного числа имеют масла №№ 6, 20, 14, 3, 2, 11 и 1 (от 86,46 до 114,73); для остальных масел эфирные числа имеют значения от 11,20 до 42,10. После ацетилирования значения эфирных чисел различных масел располагаются в следующем порядке: большие значения в маслах №№ 6, 2, 9 (от 170,80 до 196,00), средние значения в маслах №№ 14, 11, 1 (от 116,57 до 122,74) и малые значения в маслах №№ 4, 27, 7 (от 84,00 до 95,25); еще более малые значения эфирного числа ацетилирования имеют масла №№ 8, 10, 13, 5, 15 (от 33,99 до 62,64).

Следует отметить близость масел № 3 (линалоольно-бергамотовое) и № 20 (бергамото-линалоольное) как по органолептическому признаку, так и по физико-химическим константам. Различие составов этих масел в основном, по-видимому, заключается в том, что в первом из них преобладает линалоол, а во втором—бергамот.

Тонкослойно-хроматографическое разделение компонентов масел проводилось как на незакрепленном слое окиси алюминия активности IV, так и на закрепленном слое силикагеля\*. Ниже приводятся хроматограммы 10 образцов масел.

На хроматограмме № 1 пятна, обведенные и с буквой „с“ имели сильную окраску, просто обведенные—среднюю и обведенные прерывистой линией—слабую. Как видно из хроматограммы, все 10 образцов, отличающиеся по составу друг от друга, содержат ментол.

На хроматограмме № 2 пятна, обведенные и с буквой „с“ имели синюю окраску, просто обведенные—сиреневую, а обведенные прерывистой линией—слабую.

Нами совместно с другими авторами проведены некоторые исследования по изысканию путей практического использования полученных масел. Так, показано, что некоторые образцы масел могут быть использованы в гистологической технике в качестве сред для просветления различных тканей при приготовлении постоянных препаратов [6]; лучшие результаты получены с маслами хеморас линалоольная № 2 и обычно-мятная № 1.

\* Хроматографирование производилось в лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского института синтетических и натуральных душистых веществ.



## Физико-химические константы эфирных масел хеморас мяты

| Константы эфирного масла                       | Название эфирных |                  |                             |                        |                      |                |                      |
|--|------------------|------------------|-----------------------------|------------------------|----------------------|----------------|----------------------|
|  | обычно-мгное № 1 | линалаольное № 2 | линалаольно-бергамотное № 3 | сладо-линалоольное № 4 | чисто-ментольное № 5 | кануперное № 6 | сладо-капуперное № 7 |
| Удельный вес $D_{20}^{20}$                     | 0,9767           | 0,9171           | 0,9240                      | 0,9059                 | 0,8985               | 0,9279         | 0,9256               |
| Коэффициент рефракции $n_D^{21}$               | 1,4779           | 1,4670           | 1,4670                      | 1,4663                 | 1,4610               | 1,4735         | 1,4680               |
| Вращение плоскости поляризации $\alpha_D^{20}$ | -48,15           | +11,45           | +26,15                      | -1,56                  | -1,08                | -7,22          | -2,00                |
| Кислотное число                                | 0,80             | 2,70             | 0,65                        | 1,68                   | 1,30                 | 23,39          | 2,47                 |
| Эфирное число                                  | 114,73           | 93,26            | 91,48                       | 11,20                  | 26,41                | 86,46          | 42,10                |
| Эфирное число после ацетилирования             | 122,74           | 186,64           | 108,38                      | 84,00                  | 53,38                | 196,00         | 95,25                |

## ХРОМАТОГРАММА НАСЫПНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ № 1.

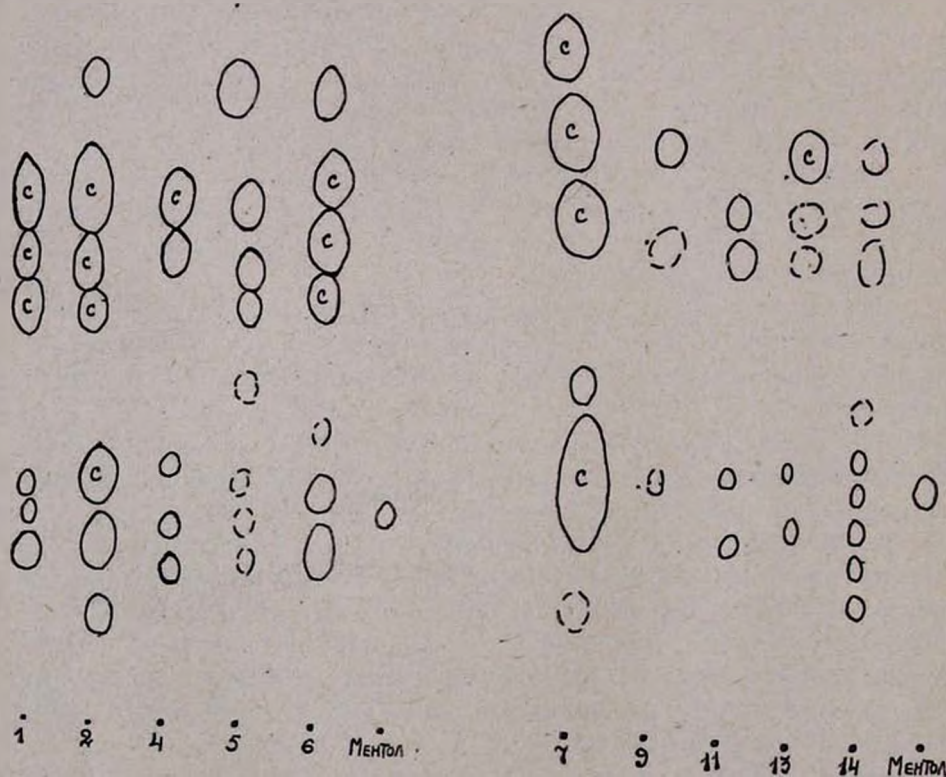
Хроматограмма № 1. ( $Al_2O_3$  активность — IV, растворитель — гексан, свидетель — ментол, проявитель — йод).

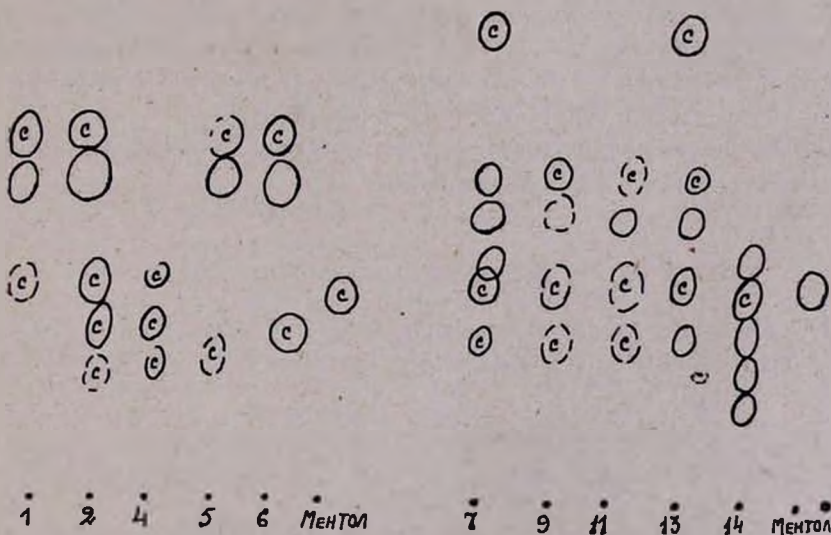
Таблица 2

длиннолистной—*Mentha longifolia* (L) Huds. Армянской ССР

масел по хеморасам

| линалоольно-масляное № 9 | линалоольно-эвгенольное № 10 | силероное № 11 | скипидарное-лекарственное № 13 | фекальное № 14 | ментольно-камфарное № 15 | древесное № 18 | бергамотто-линалоольное № 20 |
|--------------------------|------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|--------------------------|----------------|------------------------------|
| 0,8825                   | 0,9164                       | 0,9354         | 0,9045                         | 0,9450         | 0,8960                   | 0,9156         | 0,9236                       |
| 1,4650                   | 1,4758                       | 1,4830         | 1,4740                         | 1,4718         | 1,4750                   | 1,4680         | 1,4687                       |
| -7,36                    | -18,58                       | +40,00         | +5,75                          | +28,44         | +3,00                    | +14,49         | +25,20                       |
| 7,0                      | 0,45                         | 1,36           | 0,92                           | 3,49           | 0,84                     | 0,97           | 0,57                         |
| 33,60                    | 27,29                        | 104,00         | 18,58                          | 88,40          | 12,19                    | 21,06          | 88,38                        |
| 170,80                   | 34,81                        | 119,23         | 45,35                          | 116,57         | 62,64                    | 33,99          | 88,83                        |

Хроматограмма силикагелевой ХРОМАТОГРАФИИ № 2.



Хроматограмма № 2. (силикагель — гипс, растворитель — гексан, свидетель — ментол, проявитель — 1%-ный раствор ванилина в  $H_2SO_4$ ).

Изучалось применение эфирных масел в пищевой промышленности. Опыты показали, что масла хеморас линалоольная № 2, сладколиналоольная № 4, кануперная № 6 и линалоольно-масляная № 9 могут быть использованы в производстве ликерно-водочных и безалкогольных напитков, а также кондитерских изделий [7].



Изучавшиеся эфирные масла испытывались и в качестве средств против возбудителей бактериальных болезней сельскохозяйственных культур [8]. Наилучшие результаты были получены с маслами хеморас сладко-линалоольная № 4 и линалоольно-масляная № 9, слабое действие оказывали обычно-мятная № 1 и фекальная № 14; остальные масла действия не оказывали.

Ботанический институт и ботанический сад  
АН АрмССР

Поступило 11 II 1967

## ՀՄՍՀ ՎԱՅՐԻ ԴԱՂՁԻ ԵՔԵՐԱՅՈՒՂԵՐ

Ա. Ի. ԽՐԻՄԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Քիմիական ուսանների հայտնաբերման հիման վրա խոտադաշտի դաղ-  
ձերի վայրի տեսակների վարիացիաներից ստացվել են զանազան քիմիական  
որակներով և տեսակներով նոր եթերալուղեր:

Քիմիական ուսանների հայտնաբերումը կատարվել է օրգանալիպտիկ  
մեթոդով (հոտառութլամբ):

Հակ. ՄՍՀ-ում հայտնաբերված են դաղձի քիմիական ուսանների 21 հա-  
մարներ: Մեծ քանակութլամբ դաղձի քիմիական ուսաններ հանդիպում են  
լեռնային շրջաններում՝ 5 և 4 բարձրութլամբ գոտիներում — ծովի մակերե-  
վութլաց 1000—1500 և 1500—2000 մ բարձրութլամբ վրա:

Երկարատերև դաղձի հայտնաբերված քիմիական ուսաններից ստացված  
են տարբեր որակի 15 նոր եթերալուղեր:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. И. Хримлян, П. Тетени, *Herba Hungarica*, 4, № 1, 20 (1965).
2. А. И. Хримлян, *Бюллетень Ботсада АН АрмССР*, № 10, стр. 93 (1951); № 12, стр. 75 (1951).
3. А. И. Хримлян, *Изв. АН АрмССР (биол. науки)*, 12, № 2, 83 (1959).
4. А. Л. Мнджоян, А. О. Какосян, *ДАН АрмССР*, 13, № 3 65 (1951).
5. А. Н. Лутков, *Отчет Всес. научно-иссл. инст. масл. эфирно-масл. культур, Красно-дар (1955)*.
6. А. И. Хримлян, Е. М. Ирская, М. М. Ирская, *Труды Ереванского зоовет. инсти-тута*, вып. 11, стр. 417 (1949).
7. А. И. Хримлян, С. А. Минасян, *Изв. АН АрмССР (Биол. науки)*, 8, 131 (1955).
8. Р. М. Галачьян, А. И. Хримлян, *Вопросы микробиологии*, вып. 2 (12), стр. 233 (1964).

## СИНТЕЗ $\gamma$ -ЛАКТОНОВ

### III. КОНДЕНСАЦИЯ 3-АЛКИЛ-6-МЕТИЛ-3,4-ДИГИДРО-2-ПИРОНОВ С БЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

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

Изучена конденсация 3-алкил-6-метил-3,4-дигидро-2-пиранов с бензолом в присутствии хлористого алюминия. Установлено, что при взаимодействии лактона с бензолом в присутствии двукратного количества хлористого алюминия получают 1-фенил-2-алкил-1,5-гександионы.

Соединения, содержащие лактонное кольцо, довольно реакционноспособны. Одной из характерных реакций лактонов является конденсация с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия, проведенная с бутиролактоном и валеролактоном.

При конденсации бензола с бутиролактоном в присутствии эквимольного количества хлористого алюминия получена  $\gamma$ -фенилмасляная кислота [1], а с валеролактоном [2] и  $\gamma$ -метилвалеролактоном [3] получены  $\gamma$ -фенил и  $\gamma$ -фенил- $\gamma$ -метилвалериановые кислоты соответственно. Аналогичные конденсации валеролактона и его гомологов с различными ароматическими углеводородами были проведены [4—7] при различных соотношениях лактона и хлористого алюминия. Установлено, что при эквимольных соотношениях реагентов с хорошими выходами получают арилмасляные кислоты, а при избытке хлористого алюминия (1:2,5) получают только продукты циклизации. Айкман [8] конденсировал толуол с  $\gamma$ -валеролактоном, но не установил структуры полученного продукта.

Чаудхури [9], повторив этот опыт, показал, что независимо от продолжительности, температуры и количества хлористого алюминия алкилирование толуола происходит только в *мета* положении и при эквимольных соотношениях реагентов с 87—88% выходом получается  $\gamma$ -(*м*-толил)валериановая кислота, а при избытке хлористого алюминия вместе с кислотой получается и 2,6-диметилтетралон, выход которого находится в зависимости от количества хлористого алюминия. Однако, позже Филлипс [10] показал, что алкилирование толуола происходит не в *мета*, а в *пара* положении с получением  $\gamma$ -(*п*-толил)валериановой кислоты с 65% выходом.

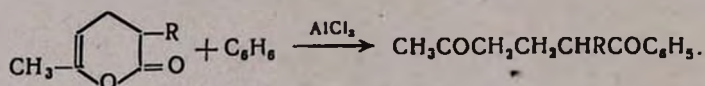
Нас заинтересовали эти противоречивые литературные данные, и с целью выяснения ориентации при алкилировании толуола лактонами нами проведена конденсация толуола с  $\alpha$ -бутил- $\gamma$ -ацетилбутиролактоном в присутствии эквимольного количества хлористого алюминия. В результате опыта получилось легко растворимое в щелочах, очень густое не перегоняющееся и не кристаллизующееся вещество, выделить которое в чистом виде и идентифицировать нам пока не удалось. Однако окислением сырого продукта перманганатом калия получена терефталевая кислота, которая идентифицирована в виде диметилового эфира. По предварительным данным можно предположить,



что в нашем случае алкилирование толуола происходит в пара положении.

Непредельные лактоны, в частности еноллактоны и в особенности  $\delta$ -лактоны, типа 2-пирона, являются более реакционноспособным и мало изученным классом соединений, чем соответствующие предельные лактоны, что обусловлено винильным положением двойной связи по отношению к гетероатому. В наших предыдущих сообщениях [11] был описан синтез новых непредельных  $\delta$ -лактонов—3,6-замещенных-3,4-дигидро-2-пионов и их некоторые превращения.

В настоящей работе исследована реакция конденсации бензола с указанными непредельными  $\delta$ -лактонами в присутствии хлористого алюминия. Как показывают результаты опытов, конденсация происходит по механизму реакции насыщенных лактонов с реактивом Гриньяра с образованием не описанных в литературе 1,5-дикетонов с выходами 55—65% от теории:



Дикетоны идентифицированы получением семикарбазонов, физико-химическими константами и данными элементарного и спектрального анализов. В ИК спектрах обнаружены две полосы поглощения в области 1689 и 1720  $\text{см}^{-1}$ , которые указывают на наличие двух карбонильных групп: первое поглощение относится к сопряженной карбонильной группе, а второе—к изолированной кетонной группе. Имеются также некоторые поглощения, относящиеся к фенильной группе при 1581, 1602, 3053  $\text{см}^{-1}$  и в других областях. Лактонная карбонильная и свободная кислотная гидроксильная группы не обнаружены.

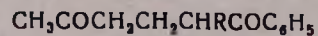
Наличие фенильной группы доказано также окислением дикетона перманганатом калия в бензойную кислоту.

### Экспериментальная часть

**1-Фенил-2-алкил-1,5-гександионы.** К охлаждаемой (3—5°) смеси 100 мл сухого бензола и 0,084 моля 3-алкил-6-метил-3,4-дигидро-2-пиона, при перемешивании малыми порциями добавляют 0,17 моля безводного хлористого алюминия. Реакционная смесь перемешивается 3—5 часа при 10—15°, после чего сливается в 200 мл ледяной воды и подкисляется соляной кислотой. Бензольный слой отделяется от водного, последний несколько раз экстрагируется эфиром. Бензольный слой и эфирные экстракты соединяют, промывают водой и высушивают над сернокислым магнием. После отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме. Выходы и константы полученных 1-фенил-2-алкил-1,5-гександионов приведены в таблице.

**Окисление 1-фенил-2-этил-1,5-гександиона.** К смеси 2,18 г (0,01 моля) дикетона и 200 мл воды при перемешивании и нагрева-

Таблица



| R                                  | Выход, % | Т. кип.,<br>°C/мм | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | Молекулярная формула                           | MR <sub>D</sub> |           | Анализ, % |           |         |           | Семикарбазон |           | Т. пл., °C |
|------------------------------------|----------|-------------------|------------|------------|--|-----------------|-----------|-----------|-----------|---------|-----------|--------------|-----------|------------|
|                                    |          |                   |            |            |  | найдено         | вычислено | С         |           | Н       |           | % N          |           |            |
|                                    |          |                   |            |            |  |                 |           | найдено   | вычислено | найдено | вычислено | найдено      | вычислено |            |
| H*                                 | 64,77    | 161—163/6         | —          | —          | C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | —               | —         | 75,25     | 75,78     | 7,39    | 7,37      | 27,40        | 27,63     | 202—203    |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | 55,4     | 151—153/3,5       | 1,0295     | 1,5110     | C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> | 63,33           | 63,27     | 76,56     | 77,06     | 7,84    | 8,25      | 25,00        | 25,3      | 194        |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>      | 61,2     | 148—149/2         | 1,0153     | 1,5068     | C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 67,97           | 67,89     | 77,80     | 77,58     | 9,13    | 8,62      | 24,08        | 24,27     | 187—188    |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>      | 58,10    | 161—162/3,5       | 1,0024     | 1,5060     | C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> | 73,00           | 72,51     | 77,56     | 78,04     | 8,88    | 8,94      | 23,18        | 23,20     | 183—184    |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 60,7     | 160—161/5         | 0,9963     | 1,5038     | C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> | 73,08           | 72,51     | 77,66     | 78,04     | 9,01    | 8,94      | 23,12        | 23,20     | 181—182    |
| изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 56,8     | 165—166/5         | 0,9800     | 1,5005     | C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | 78,00           | 77,13     | 78,00     | 78,46     | 9,5     | 9,2       | 22,11        | 22,46     | 180—181    |



нии на водяной бане порциями прибавляют 20 г марганцевокислого калия. Нагревание продолжают до обесцвечивания раствора. Отфильтровывают, фильтрат выпаривают до объема 20—25 мл и подкисляют соляной кислотой. Получено 1,1 г осадка, который после перекристаллизации из воды плавится при 121° и в смеси с бензойной кислотой не дает депрессии температуры плавления.

*Конденсация α-бутил-γ-ацетилбутиролактона с толуолом.* Взято 9,2 г (0,05 моля) α-бутил-γ-ацетилбутиролактона, 80 мл сухого толуола. Прибавление 6,68 г (0,05 моля) хлористого алюминия проводят при 5—15°. Реакционную смесь при перемешивании нагревают 6—7 часов при 25—35°. После обычной обработки толуол-эфирный раствор обрабатывают 15%-ным раствором едкого натра до щелочной реакции, отделяют органический слой, а водный подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром и высушивают над серноокислым натрием. После отгонки эфира густая, неподвижная масса не перегоняется и не кристаллизуется.

*Окисление сырого продукта конденсации.* 5 г сырого продукта предыдущего опыта окисляют в 500 мл воды с перманганатом калия (45 г). После обычной обработки получено 2,1 г неплавящегося кристаллического вещества, которое нагреванием с метанолом в присутствии концентрированной серной кислоты переводят в метиловый эфир, плавящийся при 139,5° (вода—спирт); в смеси с диметиловым эфиром терефталевой кислоты не дает депрессии температуры плавления.

Ереванский государственный  
университет

Поступило 5 IV 1967

## Ճ- ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

III. 3-ԱԿԻԼ-Յ-ՄԵԹԻԼ-3,4-ԴԻԶԻԴՐՈ-2-ՊՐՈՆՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՏԻՎ ԲԵՆԶՈՒՐ ՀԱՏ  
ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԸ

Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ, Օ. Զ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում նկարագրված էր 3-ակիլ-Յ-մեթիլ-3,4-դիհիդրո-2-պիրոնների սինթեզն ու նրանց մի քանի փոխարկումները: Ներկա աշխատանքում առաջին անգամ ուսումնասիրված է չհագեցած լակտոնների՝ 3-ակիլ-Յ-մեթիլ-3,4-դիհիդրո-2-պիրոնների կոնդենսացիան բենզոլի հետ ալլումինիումի քլորիդի ներկայությամբ: Հաստատված է, որ նշված լակտոնները կրկնակի քանակությամբ ալլումինիումի քլորիդի ներկայությամբ կոնդենսանում են բենզոլի հետ, առաջացնելով գրականության մեջ նկարագրված 1-ֆենիլ-2-ակիլ-1,5-հեքսանդիոններ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *H. R. Snyder, F. X. Werber*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2965 (1950); *Ч. Ш. Кадыров*, Узб. хим. ж., № 2, 52 (1964).
2. *R. V. Christian*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1591 (1952).
3. *R. T. Arnold, J. Buckley, J. Richter*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2322 (1947).
4. *W. E. Frusse, C. E. Olson*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4721 (1952).
5. *W. Z. Mosby*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2564 (1952); J. Org. Chem., **19**, 3, 295 (1954).
6. *W. Z. Mosby*, J. Org. Chem., **18**, 8, 964 (1953).
7. *D. D. Phillips, E. J. Mewhorter*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4948 (1954).
8. *J. F. Eljman*, Chem. Weekblad, **1**, 442 (1904); C., **71**, 1, 1416 (1904).
9. *N. Chaudhuri*, Sci and Culture, **18**, 9, 442 (1953); C, A., 5826c (1954).
10. *D. D. Phillips*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3658 (1955).
11. *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*, Изв. АН АрмССР, ХН, **18**, 600 (1965).



ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА

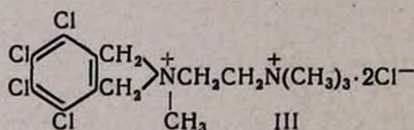
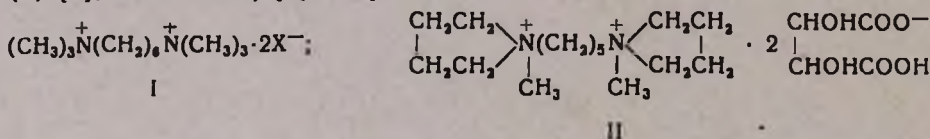
XXXIV. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИМЕТИЛЕНДИАМИНОВ

А. Л. МНДЖОЯН, А. Н. СУКИАСЯН и А. А. АРОЯН

С целью испытания ганглиолитических и курареподобных свойств взаимодействием фурфурилалкиламинов с хлоргидратами диалкиламиноалкилхлоридов синтезирован ряд N-алкил-N-фурфурил-N'-N'-диалкилполиметилендиаминов.

Некоторые вещества из группы симметричных полиметиленбис-четвертичных аммониевых соединений обладают ярко выраженной гипотензивной активностью.

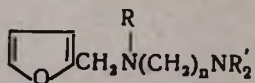
К соединениям этой группы, получившим широкое применение в практической медицине, относятся гексаметоний (I) [1], пентолиний (II) [2], эколид (III) [3] и др.



С целью получения новых, более эффективных гипотензивных препаратов за последние годы в Институте тонкой органической химии АН Армянской ССР был синтезирован ряд аналогичных соединений, содержащих в качестве большой катионной части фурфурильный, бензофурфурильный и тетрагидрохинолиновый радикалы [4].

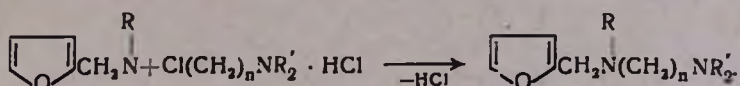
Фармакологические исследования замещенных несимметричных полиметилендиаминов, содержащих бензофурфурильный радикал, показали, что и в этом ряду с удлинением полиметиленовой цепи повышается ганглиолитическое действие препарата, которое достигает максимума у соединений, содержащих шесть и семь метиленовых групп. Было также установлено, что они помимо ганглиолитического, оказывают также курареподобное действие, причем это действие повышается с удлинением полиметиленовой цепи и достигает максимума у соединений, содержащих 9 и 10 метиленовых групп.

Учитывая эти данные, мы нашли целесообразным синтезировать несимметричные полиметилендиамины фуранового ряда с формулой:



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; n = 2, 3, 6-10.

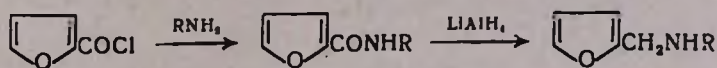
Синтез N-алкил-N-фурфурил-N',N'-диалкилполиметилендиаминов был осуществлен взаимодействием фурфуриралкиламинов с хлоргидратами диалкиламиноалкилхлоридов при 145—150°.



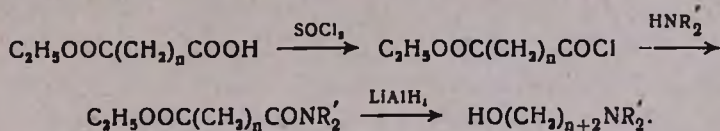
Исходные фурфуриралкиламины были получены восстановлением N-алкиламидов фуран-2-карбоновой кислоты алюмогидридом лития в эфирно-бензольной среде.

В процессе работы нами избраны следующие оптимальные условия реакции: соотношение амида и алюмогидрида лития 1 : 2, продолжительность нагревания 20—25 часов.

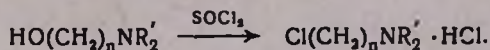
N-Алкиламиды фуран-2-карбоновой кислоты были получены из хлорангидрида кислоты действием алкиламинов.



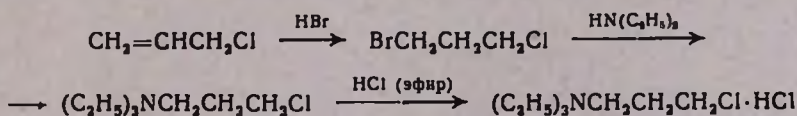
Для получения хлоргидратов диалкиламиноалкилхлоридов были синтезированы диалкиламиноалканолы по схеме [7]:



Действием на диалкиламиноалканолы хлористым тионилем были получены хлоргидраты диалкиламиноалкилхлоридов, которые были введены в реакцию с фурфуриралкиламинами.



В отличие от остальных хлоргидратов диалкиламиноалкилхлоридов хлоргидрат диэтиламинопропилхлорида был получен следующим образом:



Полученные диамины представляют собой желтые жидкости, нерастворимые в воде, хорошо растворимые в органических растворителях, при хранении окрашивающиеся в темно-красный цвет и частично осмоляющиеся.

Для фармакологических исследований получены растворимые в воде соли: хлоргидраты и йодметилаты. Все хлоргидраты и некоторые йодметилаты гигроскопичны. Йодметилаты N-алкил-N-фурфурил-N',N'-диалкилполиметилендиаминов получены нагреванием в запаянных ампулах соответствующего диамина с йодистым метилом в абсолютном ацетоне.



### Экспериментальная часть

*Хлорангидрид фуран-2-карбоновой кислоты* получен способом, описанным в литературе [5].

*Алкиламыды фуран-2-карбоновой кислоты.* К бензольному раствору 0,6 моля алкиламина при постоянном перемешивании и охлаждении льдом постепенно, небольшими порциями добавляли 0,3 моля хлорангидрида фуран-2-карбоновой кислоты, растворенного в 75 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь нагревали на водяной бане в течение 4—5 часов. Выделившийся осадок хлоргидрата алкиламина отфильтровывали и на фильтре дважды промывали небольшими порциями абсолютного бензола.

Бензол из фильтрата отгоняли в вакууме водоструйного насоса, и остаток перегоняли при пониженном давлении.

Выход метиламида фуран-2-карбоновой кислоты 93,9%, т. кип. 130—132°/6 мм, т. пл. 61—63° (по литературным данным 62—64,5° [6]). Найдено %: С 57,76; Н 5,98; N 11,44.  $C_6H_7NO_2$ . Вычислено %: С 57,59; Н 5,64; N 11,20.

Выход этиламида фуран-2-карбоновой кислоты 93,7%, т. кип. 123—125°/6 мм. Найдено %: С 60,51; Н 6,75; N 9,77.  $C_7H_9NO_2$ . Вычислено %: С 60,42; Н 6,52; N 10,06.

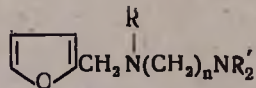
*Фурфурилалкиламыны.* К 0,3 моля эфирного раствора алюмогидрида лития при перемешивании осторожно, в течение 4-х часов по каплям добавляли 0,15 мл абсолютного бензола. Смесь нагревали на водяной бане в течение 20—25 часов, затем медленно, по каплям приливали 30 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре несколько раз абсолютным эфиром. Эфирные экстракты высушивали над безводным сернистым натрием. После отгонки эфира на водяной бане остаток перегоняли при пониженном давлении.

Выход фурфурилметиламина 61,5%, т. кип. 54—57°/10 мм,  $d_4^{20}$  0,9906,  $n_D^{20}$  1,4767.  $M_{RD}$  найдено 31,67, вычислено 31,84. (По литературным данным [7] т. кип. 59°/24 мм,  $n_D^{20}$  1,4725). Найдено %: С 64,55; Н 8,34; N 12,80.  $C_6H_9NO$ . Вычислено %: С 64,84; Н 8,16; N 12,60.

Выход фурфурилэтиламина 71,6%, т. кип. 64—66°/10 мм,  $d_4^{20}$  0,9735,  $n_D^{20}$  1,4711.  $M_{RD}$  найдено 35,98, вычислено 36,46 (по литературным данным [8] т. кип. 99—102°/26 мм). Найдено %: С 67,06; Н 8,98; N 11,34.  $C_7H_{11}NO$ . Вычислено %: С 67,17; Н 8,86; N 11,19.

*$\omega$ -Диалкиламиноалканола* получены по описанному в литературе способу [7].

*N-Алкил-N-фурфурил-N',N'-диалкилполиметилендиамыны.* К 0,05 моля  $\omega$ -диалкиламиноалканола в 35 мл абсолютного бензола при охлаждении льдом и перемешивании прибавляли по каплям раствор 0,065 моля хлористого тионила в 30 мл абсолютного бензола. После



Таблица

| R                             | R'                            | n | Выход, % | Т. кип., °C/мм | Молекулярная формула                             | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | MR <sub>D</sub> |           | А н а л и з, % |           |         |           |         |           | Т. пл. дигломерата, °C |
|-------------------------------|-------------------------------|---|----------|----------------|--|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|------------------------|
|                               |                               |   |          |                |  |                              |                              | найдено         | вычислено | C              |           | H       |           | N       |           |                        |
|                               |                               |   |          |                |  |                              |                              |                 |           | найдено        | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |                        |
| 1                             | 2                             | 3 | 4        | 5              | 6  | 7                            | 8                            | 9               | 10        | 11             | 12        | 13      | 14        | 15      | 16        | 17                     |
| CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | 2 | 27,4     | 96—98/1        | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O | 0,9726                       | 1,4790                       | 53,14           | 54,77     | 65,59          | 65,89     | 9,89    | 9,95      | 15,57   | 15,37     | —                      |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>               | 2 | 34,6     | 100—101/3      | C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O | 0,9685                       | 1,4791                       | 57,48           | 59,39     | 67,67          | 67,30     | 10,27   | 10,27     | 14,00   | 14,27     | —                      |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 2 | 64,6     | 102—103/1      | C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O | 0,9350                       | 1,4832                       | 64,26           | 64,00     | 68,85          | 68,53     | 10,50   | 10,54     | 13,15   | 13,32     | —                      |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 2 | 58,0     | 104—106/1      | C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O | 0,9358                       | 1,4758                       | 67,59           | 68,62     | 69,21          | 69,59     | 10,41   | 10,78     | 12,12   | 12,48     | —                      |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 3 | 81,0     | 113—115/2      | C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O | 0,9495                       | 1,4799                       | 67,11           | 68,62     | 69,53          | 69,59     | 10,81   | 10,78     | 12,41   | 12,48     | —                      |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 3 | 87,7     | 117—119/2      | C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O | 0,9244                       | 1,4750                       | 72,60           | 73,24     | 70,65          | 70,54     | 11,10   | 10,99     | 11,77   | 11,75     | —                      |
| CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | 6 | 31,4     | 134—136/5      | C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O | 0,9468                       | 1,4809                       | 71,64           | 73,24     | 70,46          | 70,54     | 10,78   | 10,99     | 11,45   | 11,75     | 153—154                |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>               | 6 | 32,0     | 138—140/5      | C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O | 0,9363                       | 1,4802                       | 76,61           | 77,86     | 71,38          | 71,38     | 11,30   | 11,18     | 10,76   | 11,09     | 168—169                |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 6 | 67,6     | 139—141/5      | C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O | 0,9137                       | 1,4748                       | 82,07           | 82,48     | 72,21          | 72,13     | 11,41   | 11,35     | 10,76   | 10,51     | 139—140                |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 6 | 70,0     | 147—148/8      | C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O | 0,9142                       | 1,4738                       | 86,19           | 87,09     | 72,97          | 72,80     | 11,36   | 11,50     | 10,27   | 9,98      | 145—146                |
| CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | 7 | 58,1     | 129—130/1      | C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O | 0,9202                       | 1,4750                       | 77,22           | 77,86     | 71,55          | 71,38     | 11,13   | 11,18     | 11,36   | 11,09     | 189—190                |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>               | 7 | 52,5     | 127—129/1      | C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O | 0,9190                       | 1,4773                       | 81,96           | 82,48     | 72,34          | 72,13     | 11,27   | 11,35     | 10,37   | 10,51     | 184—186                |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 7 | 77,5     | 149—150/5      | C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O | 0,9235                       | 1,4808                       | 86,39           | 87,09     | 72,45          | 72,80     | 11,59   | 11,50     | 10,08   | 9,98      | 159—160                |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 7 | 78,2     | 153—154/5      | C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O | 0,9176                       | 1,4788                       | 90,97           | 91,71     | 73,29          | 73,41     | 11,35   | 11,64     | 9,72    | 9,51      | 164—165                |
| CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | 8 | 56,2     | 154—155/5      | C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O | 0,9303                       | 1,4768                       | 80,89           | 82,48     | 72,15          | 72,13     | 11,19   | 11,35     | 10,50   | 10,51     | 167—169                |



| 1        | 2        | 3  | 4    | 5         | 6                   | 7      |
|----------|----------|----|------|-----------|---------------------|--------|
| $C_2H_5$ | $CH_3$   | 8  | 53,5 | 153—155/5 | $C_{17}H_{32}N_2O$  | 0,9263 |
| $CH_3$   | $C_2H_5$ | 8  | 58,2 | 143—145/1 | $C_{18}H_{34}N_2O$  | 0,8704 |
| $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 8  | 70,3 | 147—149/1 | $C_{19}H_{36}N_2O$  | 0,8636 |
| $CH_3$   | $CH_3$   | 9  | 55,7 | 149—150/5 | $C_{17}H_{32}N_2O$  | 0,9241 |
| $C_2H_5$ | $CH_3$   | 9  | 51,5 | 154—156/5 | $C_{18}H_{34}N_2O$  | 0,9197 |
| $CH_3$   | $C_2H_5$ | 9  | 44,1 | 147—148/1 | $C_{18}H_{36}N_2O$  | 0,8788 |
| $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 9  | 67,5 | 139—140/1 | $C_{20}H_{38}N_2O$  | 0,8703 |
| $CH_3$   | $CH_3$   | 10 | 47,1 | 146—147/1 | $C_{18}O_{3,4}N_2O$ | 0,9109 |
| $C_2H_5$ | $CH_3$   | 10 | 68,9 | 137—139/1 | $C_{19}H_{38}N_2O$  | 0,9088 |
| $CH_3$   | $C_2H_5$ | 10 | 54,3 | 169—170/5 | $C_{20}H_{38}N_2O$  | 0,9111 |
| $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 10 | 53,5 | 174—176/5 | $C_{21}H_{40}N_2O$  | 0,9032 |

## Продолжение таблицы

| 8      | 9      | 10     | 11    | 12    | 13    | 14    | 15    | 16   | 17      |
|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|------|---------|
| 1,4795 | 85,93  | 87,09  | 73,05 | 72,80 | 11,36 | 11,50 | 9,81  | 9,99 | 177—178 |
| 1,4615 | 92,01  | 91,71  | 73,72 | 73,41 | 11,62 | 11,64 | 9,40  | 9,51 | 232—234 |
| 1,4601 | 97,87  | 96,33  | 73,74 | 73,97 | 11,84 | 11,76 | 9,46  | 9,08 | 242—243 |
| 1,4778 | 85,88  | 87,09  | 72,80 | 72,80 | 11,29 | 11,50 | 10,05 | 9,99 | 166—168 |
| 1,4778 | 90,95  | 91,71  | 73,50 | 73,41 | 11,36 | 11,64 | 9,39  | 9,51 | —       |
| 1,4620 | 96,51  | 96,33  | 73,77 | 73,97 | 11,91 | 11,76 | 9,39  | 9,08 | 207—209 |
| 1,4585 | 100,01 | 100,95 | 74,27 | 74,48 | 11,72 | 11,87 | 9,02  | 8,68 | 213—214 |
| 1,4741 | 90,87  | 91,71  | 74,00 | 73,41 | 11,80 | 11,64 | 9,73  | 9,51 | —       |
| 1,4728 | 95,20  | 96,33  | 73,92 | 73,97 | 12,00 | 11,76 | 9,30  | 9,08 | —       |
| 1,4741 | 99,51  | 100,95 | 74,63 | 74,48 | 11,81 | 11,87 | 8,53  | 8,68 | —       |
| 1,4721 | 104,36 | 105,57 | 74,81 | 74,94 | 11,74 | 11,98 | 8,50  | 8,32 | 234—236 |



нагревания смеси на водяной бане в течение 3—4 часов бензол с избытком хлористого тионила отгоняли, а оставшийся хлоргидрат ω-диалкиламиноалкилхлорида сразу же использовали для получения полиметилендиаминов.

Смесь 0,025 моля хлоргидрата ω-диалкиламиноалкилхлорида и 0,05 моля фурфурилалкиламина нагревали с обратным холодильником при 145—150° в течение 8—10 часов. После охлаждения содержимое колбы обрабатывали 10%-ным раствором едкого натра и продукт реакции экстрагировали эфиром. Эфирные экстракты высушивали над безводным сульфатом натрия. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме (таблица).

**Йодметилаты N-алкил-N-фурфурил-N',N'-диалкилполиметилендиаминов.** Запаянные ампулы содержащие 0,006 молей полиметилендиамина и раствор 0,015 молей йодистого метила в 20 мл абсолютного ацетона нагревали на водяной бане в течение 40—45 часов. Выделившийся осадок дийодметилата N-алкил-N-фурфурил-N',N'-диалкилполиметилендиамина отфильтровывали и на фильтре дважды промывали небольшими порциями (по 3—4 мл) абсолютного ацетона (таблица).

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 7 [1] 1967

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՖՈՒՐԱՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

XXXIV. ԲԱՌԱՏԵՂԱԿԱՎԱՍ ՄԻ ՔԱՆԻ ԳՈՒԼՄԵԹԻԼՅՈՒՄՆԵՐԻ ՍԻՔԻՑ

Ա. Լ. ՄԵՂՈՑԱՆ, Ա. Ե. ՍՈՒԲԻԱՍՅԱՆ և Հ. Ս. ՀԱՐՈՑԱՆ

**Ա մ փ ո փ ու լ մ**

Գանգլիալիտիկ և կուրարեանման հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով ֆուրֆուրիլալիլամինների և դիալիլամինալիլլըրրիդների քլորհիդրատների փոխազդեցությամբ սինթեզված են մի շարք N-ալիլիլ-N-ֆուրֆուրիլ-N',N'-դիալիլլպոլիմեթիլենդիամիններ:

Ելանյութ հանդիսացող ֆուրֆուրիլալիլամիններն ստացված են լիթիումի ալլումահիդրիդով ֆուրան-2-կարբոնաթթվի համապատասխան ածիդների վերականգնումով:

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. W. D. M. Paton, E. J. Zaimis, Pharmacol. Rev., 4, 219 (1959); Nature, 162, 810 (1948); W. D. M. Paton, Brit. Med. Bul., 8, 310 (1952).
2. D. D. Libman, D. L. Faln, R. Slack, J. Chem. Soc., 2305 (1952).
3. W. E. Rosen, V. P. Tochey, A. V. Shabice, J. Am. Chem. Soc., 79, 3167 (1957).

4. А. Л. Мнджоян, Н. А. Бабян, ДАН АрмССР, 17, 139 (1954); А. Л. Мнджоян, М. А. Калдрикян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 85 (1962); А. Л. Мнджоян, А. С. Азарян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 473 (1962).
5. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Синтезы гетероциклических соединений I, АН АрмССР, Ереван, 1956, стр. 68.
6. R. Meltrer, A. D. Lewis, J. A. King, J. Am. Chem. Soc., 77, 4062 (1955).
7. M. W. Bullcock, J. J. Hard, E. L. R. Stokstad, J. Am. Chem. Soc., 78, 3693 (1956).
8. A. Darnow, O. Nahmann, R. Oberkobush, C. A., 49, 9563g (1955).



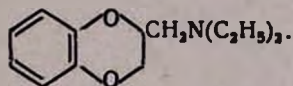
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА  
 ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОДИОКСАНА

III. НЕКОТОРЫЕ АМИДЫ И АМИНЫ РЯДА БЕНЗОДИОКСАНА  
 КАК ВОЗМОЖНЫЕ АДРЕНОЛИТИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

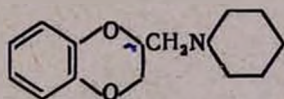
А. Л. МНДЖОЯН, В. Г. АФРИКЯН, Н. Г. НОНЕЗЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ,  
 А. С. АДЖИБЕКЯН и А. В. ПОГОСЯН

С целью исследования адrenoлитических свойств получены *N*-алкил-, бензил- и *n*-алкоксибензиламида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты и путем восстановления последних алюмогидридом лития соответствующие амины. Исследование симпатолитических и адrenoлитических свойств выявило наиболее высокую адrenoлитическую активность у йодметилатов пропил-, изопропил- и бутиламинопроизводных, а также у веществ, содержащих в *n*-алкоксибензильном остатке радикалы аналогичного строения. Четвертичные соли проявляют кратковременное симпатолитическое действие. Хлоридраты лишены этих свойств.

Фурно и Бове [1] сообщили об адrenoлитической активности 2-(диэтиламинотетил)-1,4-бензодиоксана (просимпал 883 F)



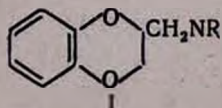
Полученный этими авторами второй препарат 2-(пиперидинотетил)-1,4-бензодиоксан (пиперокин 933F)



по данным Пронтой и Свена [2], введенный здоровым людям, получившим ранее адреналин, понижает кровяное давление до первоначального уровня. Фактически эти два препарата были первыми синтетическими веществами, которые обладали адreno-блокирующей активностью.

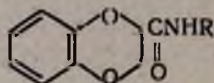
Разработанные ранее методы синтеза 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты и некоторых производных этого гетероцикла [3] позволили нам на основе доступных исходных продуктов продолжить работы в области синтеза амидов и аминов этого ряда с целью исследования их адrenoлитических свойств.

В настоящем сообщении описываются амины с общей формулой I, где радикал равен алкилу, бензилу и *n*-алкоксибензилу (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>), включая радикалы изостроения.



Взаимодействием хлорангидрида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты с *N*-моноалкил-, бензил- и *п*-алкоксибензиламинами получены соответствующие амиды (таблица 1), которые восстановлены алюмогидридом лития до аминов (таблица 2).

Таблица 1



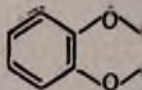
| R  | Выход, % | Т. пл., °С | Молекулярная формула                            | А н а л и з, % |            |          |            |          |            |
|--|----------|------------|---|----------------|------------|----------|------------|----------|------------|
|  |          |            |   | С              |            | Н        |            | N        |            |
|  |          |            |   | найде-но       | вычис-лено | найде-но | вычис-лено | найде-но | вычис-лено |
| CH <sub>3</sub>  | 98,2     | 111—112    | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> | 62,42          | 62,16      | 6,09     | 5,73       | 6,98     | 7,24       |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 93,5     | 71—73      | C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> | 63,83          | 63,75      | 6,07     | 6,32       | 6,67     | 6,76       |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 94,5     | 50—51      | C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> | 65,35          | 65,15      | 7,19     | 6,83       | 6,34     | 6,33       |
| <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 92,0     | 70—72      | C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> | 65,38          | 65,15      | 7,12     | 6,83       | 6,47     | 6,33       |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 93,0     | 45—47      | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> | 66,52          | 66,36      | 7,51     | 7,24       | 6,20     | 5,95       |
| <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 91,4     | 58—61      | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> | 65,69          | 66,36      | 7,00     | 7,24       | 6,21     | 5,95       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>  | 89,9     | 129—130    | C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> | 78,54          | 78,40      | 5,92     | 5,90       | 5,41     | 5,40       |
| CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>                           | 76,9     | 123—124    | C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> | 68,31          | 68,22      | 5,75     | 5,72       | 4,92     | 4,68       |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>             | 75,6     | 92—93      | C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub> | 69,50          | 69,22      | 6,23     | 6,13       | 4,72     | 4,46       |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>             | 74,1     | 89—90      | C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> | 69,72          | 69,76      | 6,47     | 6,46       | 4,07     | 4,24       |
| <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> | 72,9     | 85—86      | C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> | 69,68          | 69,76      | 6,59     | 6,46       | 4,20     | 4,24       |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>             | 66,7     | 94—95      | C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> | 70,25          | 70,36      | 6,77     | 6,78       | 4,33     | 4,13       |
| <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> | 76,4     | 73—74      | C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> | 70,39          | 70,36      | 6,73     | 6,78       | 4,35     | 4,13       |

Из алкиламинов, кроме новых бутил- и изобутилпроизводных, воспроизведено для сравнения несколько описанных в литературе, константы которых совпали с литературными данными. Марини-Беттоло и Бове [4] получили их от метил- до изо-пропиламинопроизводного из 2-хлорметил-1,4-бензодиоксана и соответствующих моноалкиламинов в автоклаве под давлением при 120°. Бензил- и *п*-алкоксибензиламинопроизводные получены с целью исследования влияния бензильного и *п*-алкоксибензильного остатков на аденолитическую активность соединений.

Необходимые для этой группы веществ исходные *п*-алкоксибензиламины получены, в свою очередь, аналогичным образом — восстановлением алюмогидридом лития незамещенных амидов соответствующих кислот. Последние получались пропуском аммиака в бензольные растворы хлорангидридов *п*-алкоксибензойных кислот. Выходы амидов достигали 90% теории, однако амины, ввиду хорошей растворимости в воде, давали выходы порядка 70—75% теории.

Ранее *п*-алкоксибензиламины [5] были синтезированы из *п*-алкоксибензилхлоридов путем нагревания их в автоклаве со спиртовым раствором аммиака при 50—110°. Сравнение этих двух методов выгодно отличает первый, который, помимо более высоких выходов, обеспечивает и чистоту аминов.





| R  | Выход, % | Т. кип.,<br>°C/мм | Молекулярная<br>формула                         | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ |     |
|--|----------|-------------------|---|------------|------------|-----|
| CH <sub>3</sub>  | 78,0     | 127—130/3         | C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> | 1,1152     | 1,5343     | 49, |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 80,9     | 120—122/3         | C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> | 1,0954     | 1,5355     | 54, |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 82,9     | 130—133/3         | C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> | 1,0647     | 1,5243     | 59, |
| <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 76,8     | 141—143/3         | C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> | 1,1006     | 1,5250     | 58, |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 84,2     | 145—147/5         | C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> | 1,0642     | 1,5226     | 63, |
| <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 72,0     | 153—155/3         | C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> | 1,0636     | 1,5218     | 64, |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>  | 84,3     | 176—177/2         | C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> | 1,1493     | 1,5818     | 74, |
| CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>                           | 75,3     | 220—222/2         | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> | 1,1807     | 1,5751     | 79, |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>             | 78,9     | 226—228/2         | C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> | 1,1492     | 1,5628     | 84, |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>             | 82,8     | 232—233/2         | C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> | 1,1367     | 1,5642     | 88, |
| <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> | 69,2     | 227—228/2         | C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> | 1,1119     | 1,5472     | 89, |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>             | 85,5     | 240—241/2         | C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> | 1,1228     | 1,5561     | 93, |
| <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> | 81,2     | 235—236/2         | C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> | 1,1030     | 1,5580     | 93, |

Таблица 2

CH<sub>3</sub>NHR

| MR <sub>D</sub> |           | А н а л и з, % |                |              |                |              |                | Т. пл. солей, °С |                 |                |
|-----------------|-----------|----------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|------------------|-----------------|----------------|
| найде-<br>но    | вычислено | С              |                | Н            |                | N            |                | хлор-<br>гидрат  | подме-<br>тилат | под-<br>этилат |
|                 |           | найде-<br>но   | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено | найде-<br>но | вычис-<br>лено |                  |                 |                |
| 98              | 49,47     | 67,86          | 67,50          | 7,33         | 7,31           | 8,07         | 7,81           | 162—164          | 131—133         | 177—180        |
| 85              | 54,08     | 68,53          | 68,38          | 7,69         | 7,82           | 7,59         | 7,24           | 165—167          | 124—125         | 155—157        |
| 67              | 58,70     | 69,79          | 69,54          | 8,39         | 8,27           | 7,00         | 6,75           | 187—188          | 165—167         | 184—186        |
| 79              | 58,70     | 69,80          | 69,54          | 7,81         | 8,27           | 6,90         | 6,75           | 184—186          | 115—116         | 211—212        |
| 48              | 63,32     | 75,53          | 75,98          | 8,74         | 8,65           | 5,98         | 6,32           | 212—214          | 119—122         | 189—190        |
| 43              | 63,32     | 75,86          | 75,98          | 8,75         | 8,65           | 6,57         | 6,32           | 155—157          | 196—198         | 205—206        |
| 04              | 73,57     | 75,38          | 75,26          | 6,78         | 6,71           | 5,33         | 5,48           | 185—186          | 195—196         | 176—178        |
| 87              | 79,83     | 71,90          | 71,55          | 6,75         | 6,69           | 4,87         | 4,91           | 170—172          | 198—200         | 202—204        |
| 17              | 84,45     | 72,33          | 72,22          | 7,31         | 7,07           | 4,81         | 4,67           | 178—179          | 151—152         | 181—182        |
| 64              | 89,07     | 72,95          | 72,81          | 7,51         | 7,39           | 4,49         | 4,47           | 160—161          | 174—176         | 150—152        |
| 24              | 89,07     | 72,77          | 72,81          | 7,48         | 7,39           | 4,66         | 4,47           | 166—167          | 186—187         | 203—204        |
| 87              | 93,69     | 73,41          | 73,36          | 7,68         | 7,69           | 4,21         | 4,27           | 165—166          | 184—185         | 195—196        |



В экспериментальной части приводится общий способ получения конечных амидов и аминов.

Симпатолитическое и адренолитическое действие аминов ряда бензодиоксана изучалось в опытах на наркотизированных кошках.

Регистрировались кровяное давление, дыхание и сокращение третьего века, вызванные раздражением электрическим током постганглионарного ствола шейного симпатического нерва и внутривенным введением адреналина в дозе 5 мг/кг. Препараты вводились внутривенно в дозе 5—20 мг/кг.

О симпатолитических и адренолитических свойствах препаратов судили также по их влиянию на сокращения семявыносящего протока крысы, вызванные трансмуральным раздражением электрическим током и адреналином в концентрации  $1 \cdot 10^{-6}$ . В этих опытах препараты испытывались на изолированных органах в концентрации  $1 \cdot 10^{-5}$ .

Установлено, что изученные соединения обладают значительной адренолитической активностью, резко уменьшают повышение кровяного давления и тонус третьего века кошки, а также сокращение изолированного семявыносящего протока крысы, наблюдаемое после введения адреналина. Адренолитическая активность максимально выражена у йодметилатов N-пропил-, изопропил- и бутиламинопроизводных, а также у *n*-алкоксипроизводных, содержащих в *n*-алкоксиостатке радикалы того же строения.

Четвертичные соли проявили кратковременно действующие симпатолитические свойства; хлоргидраты лишены этой активности.

### Экспериментальная часть

*Алкиламиды 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты.* В раствор 0,1 моля хлорангидрида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты в 100—150 мл абсолютного бензола при перемешивании и хорошем охлаждении пропускают метил- или этиламин до насыщения. Амины с тремя и более атомами С прикапывают из капельной воронки. Затем перемешивают пока смесь примет температуру комнаты, фильтруют, фильтрат промывают разбавленной соляной кислотой, водой, высушивают над прокаленным сульфатом натрия и отгоняют большую часть растворителя. После охлаждения алкиламид осаждается; его отсасывают и перекристаллизовывают из смеси бензол—петролейный эфир (1:2).

*Амиды *n*-алкоксибензойных кислот.* В бензольный раствор хлорангидрида *n*-алкоксибензойной кислоты при охлаждении льдом пропускают аммиак до полного осаждения амида. Фильтруют, переносят фильтр в стакан и, хорошо растирая, промывают горячей водой, повторяя эту операцию несколько раз, отсасывают и высушивают. Вещества, ввиду чистоты и четких температур плавления, без дополнительной очистки восстанавливают в соответствующий амин.

**n*-Алкоксибензиламин.* В круглодонную колбу помещают 0,25 моля алюмогидрида лития в 300 мл абсолютного эфира и понемногу, при перемешивании вносят кристаллический амид. По оконча-

нии нагревают на водяной бане 6—8 часов. После охлаждения избыток алюмогидрида лития разлагают 40—50 мл воды, отстаивают и сухой остаток экстрагируют в аппарате Сокслета абсолютным эфиром до полного извлечения амина. Соединенные эфирные экстракты высушивают над едким кали и перегоняют в вакууме. Перегонку аминов производят в токе азота во избежание карбонизации.

**Бензил- и *n*-алкоксибензиламида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты.** К бензольному раствору 0,1 моля хлорангидрида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты в 100—150 мл абсолютного бензола при перемешивании прикапывают раствор 0,15 моля бензил- или *n*-алкоксибензиламинов. Смесь кипятят 5—6 часов, промывают разбавленной соляной кислотой, водой, высушивают над прокаленным сульфатом натрия и отгоняют большую часть растворителя. По охлаждению отсасывают амид и перекристаллизовывают из смеси равных объемов бензола и петролейного эфира.

**2-(Алкил, бензил, *n*-алкоксибензиламинометил)-1,4-бензодиоксаны.** Восстановление амидов проводят алюмогидридом лития по описанию, данному для получения *n*-алкоксибензиламинов. По окончании прибавления амида смесь кипятят 8—10 часов и по охлаждении разлагают водой избыток алюмогидрида лития. Отсасывают, промывают осадок эфиром, высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

**Хлоргидраты аминов** осаждают из эфира. Выделившийся хлоргидрат отсасывают и промывают эфиром.

**Йодалкилаты аминов.** К эфирному раствору аминов в случае метилйодидов приливают йодистый метил—1:1,2, а в случае этилйодидов— йодистый этил—1:1,4. При стоянии выделяется осадок, который отсасывают и промывают эфиром.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 3 V 1967

### ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԵՆԶՈԴԻՕՔՍԱՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲԵՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

III. ԲԵՆԶՈԴԻՕՔՍԱՆԻ ՇԱՐՔԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆՆԵՐ ԵՎ ԱՄԻՆՆԵՐ ԻՐԲԵՎ ՀՆԱՐԱՎՈՐ  
ԱԴՐԵՆԱՎԻՏԻԿ ՆՅՈՒԹԵՐ

Ա. Լ. ՄՆԶՈՑԱՆ, Վ. Գ. ԱՅՐԻԿՅԱՆ, Ե. Գ. ՆՈՆԶՅԱՆ, Լ. Շ. ՊԻՋԱՆՈՎ, Ա. Ս. ՀԱԶԻԲԿՅԱՆ  
Ե Ա. Վ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ադրենալիտիկ հատկությունների ուսումնասիրության նպատակով ստացված են 2-(ալիլիլ, բենզիլիլ-, ալ-ալկոքսիբենզիլիլ)ամինամեթիլբենզոգոդիոքսանները 1,4-բենզոգոդիոքսան-2-կարբոնամեթիլի քլորանհիդրիդի և համապատասխան ամինների փոխազդմամբ ստացված են ամիններ (աղ. 1), որոնք ալլումա-հիդրիդի միջոցով վերականգնված են մինչև ամիններ (աղ. 2):



Սիմպատոլիտիկ և ադրենալիտիկ հատկութիւնները ուսումնասիրութիւնները ցույց տվեցին, որ ադրենալիտիկ ակտիվութիւնը օժտված են յոգմեթիլատներէց՝ պրոպիլ-, իզոպրոպիլ- և բուտիլամինաժանցիւնները, պ-ալկօքսի աժանցիւններէց՝ նրանք, որոնք ալկօքսի մնացորդում պարունակում են նույն ալս երեք ռադիկալները: Կարճատե սիմպատոլիտիկ ակտիվութիւն ցուցարարում են ստացված ամինները չորրորդալին ազերը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Fourneau, D. Bouet, C. r. soc. biol., 113, 388 (1933).
2. F. T. Prunty, H. Y. Swan, Lancet, 258, 759 (1950); [C. A., 44, 6523<sup>o</sup> (1950)].
3. Ա. Լ. Միճոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Լ. Յ. Կազարյան, Տ. Խ. Գեւորկյան, Ն. Է. Ակոյան, Լ. Խ. Խեչումյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 298 (1965).
4. G. V. Marini-Bettolo, D. Bouet, Gazz. chim. Ital., 83, 144 (1953).
5. Ա. Լ. Միճոյան, Ն. Ա. Բաբիյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 351 (1958).

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,  
СОДЕРЖАЩИХ ЕНОЛИЗИРУЮЩУЮСЯ  
КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУII. РЕАКЦИИ БРОММАЛЕИНОВОГО, ДИБРОММАЛЕИНОВОГО  
И МЕТИЛМАЛЕИНОВОГО ГИДРАЗИДОВ С ХЛОРАНГИДРИДАМИ  
НЕКОТОРЫХ СУЛЬФОКИСЛОТ

Г. А. ГАЛОЯН, С. Г. АГБАЛЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Изучено взаимодействие хлорангидридов некоторых сульфокислот с броммалеиновым, диброммалеиновым и метилмалеиновым гидразидами в щелочной среде. Показано, что последние вступают в реакцию в енольной форме, с образованием 2,3-дигидро-3-кето-5-бром-6-пиридазиниловых, 2,3-дигидро-3-кето-4,5-дибром-6-пиридазиниловых и 2,3-дигидро-3-кето-4-метил-6-пиридазиниловых эфиров сульфокислот.

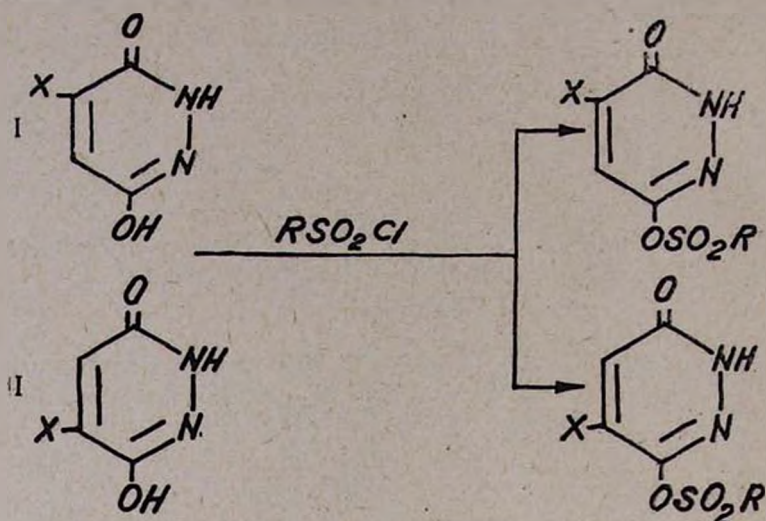
В предыдущем сообщении было показано, что при взаимодействии различных сульфохлоридов с гетероциклическими соединениями, содержащими енолизирующую карбонильную группу в щелочной среде — малеиновым и фенилмалеиновым гидразидами — последние вступают в реакцию в енольной форме, с образованием 2,3-дигидро-3-кето-6-пиридазинилового и 2,3-дигидро-2-фенил-3-кето-6-пиридазинилового эфиров сульфокислот соответственно, т. е. продуктов моно-О-ацилирования [1].

В настоящей работе преследовалась цель изучить влияние различных заместителей при двойной связи в молекуле гидразида на течение реакции гидразидов с сульфохлоридами. Образование сульфозэфиров было доказано элементарным анализом, данными ИК спектроскопии. Щелочным гидролизом показано, что реакция идет с образованием продуктов О-ацилирования. Спектральный анализ проведен на примере продукта конденсации *n*-толуолсульфохлорида с метилмалеиновым гидразидом.

В случае бром- и метилмалеиновых гидразидов енолизация может иметь место в  $\alpha$  или  $\gamma$ -положении к заместителю.

Известно, что в щелочной среде электроотрицательные группы в  $\alpha$ -положении к карбонилу (например: атомы галогенов) способствуют енолизации, электроположительные (алкил, алкокси...) препятствуют [2]. Следовательно, нужно полагать, что в случае  $X = Br$  имеем строение, соответствующее II, а в случае  $X = CH_3$  — I.

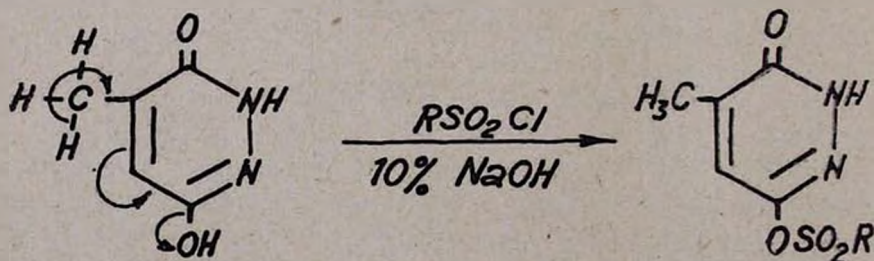




R = алкил, арил, аралкил.

На примере малеинового гидразида спектроскопическими измерениями показано, что степень енолизации циклических гидразидов настолько велика, что они и в кристаллическом состоянии существуют предпочтительно в оксипиридиновой форме [3]. Поэтому реакцию енольных форм циклических гидразидов с хлорангидридами сульфокислот можно рассматривать как частный случай реакции алкохолиза сульфохлоридов спиртами [4], являющейся реакцией нуклеофильного замещения (SN2). Таким образом, скорость и течение реакции циклических гидразидов с сульфохлоридами, в основном, будут определяться нуклеофильностью кислорода.

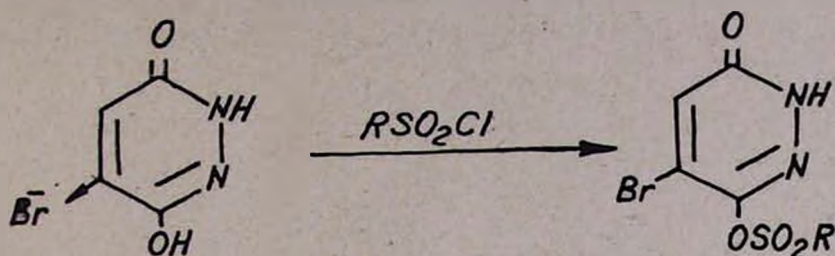
Вследствие электронодонорных свойств метильной группы нуклеофильность кислорода  $\beta$ -гидроксисила енола метилмалеинового гидразида должна быть выше, чем в случае малеинового гидразида. Действительно, наши опыты показали, что с метилмалеиновым гидразидом реакция протекает значительно быстрее и с лучшими выходами, чем с гидразидом малеиновой кислоты, с образованием соответствующих эфиров.



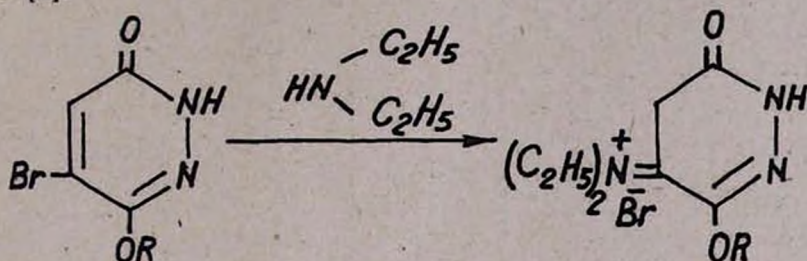
R =  $n-C_4H_9$ ,  $iso-C_3H_7$ ,  $C_6H_5$ ,  $C_6H_5CH_2$ ,  $CH_3C_6H_4$ ,  $ClC_6H_4$ .

Ацилирование броммалеинового гидразида происходит во много раз медленнее, чем гидразидов малеиновой и метилмалеиновой кис-

лот, что можно объяснить отрицательным индукционным влиянием атома брома, находящегося в  $\alpha$ -положении к гидроксильной группе, снижающим нуклеофильность кислорода.

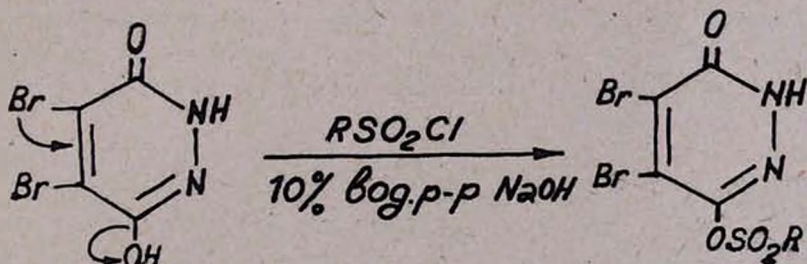


Подтверждением того, что бром в молекуле броммалеинового гидразида занимает  $\alpha$ -положение по отношению к оксигруппе, является тот факт, что гидразид и сульфозиды, синтезированные из него, легко взаимодействуют с диэтиламино подобно  $\beta$ -хлоркетонам [5].



$R = H, C_6H_5SO_2$ .

Повышенную активность диброммалеинового гидразида, наблюдавшуюся нами при ацилировании, легко объяснить эффектом сопряжения второго атома брома.



### Экспериментальная часть

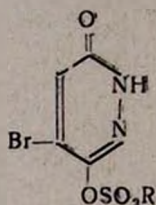
Броммалеиновый, диброммалеиновый и цитраконовый гидразиды получены взаимодействием соответствующих ангидридов с гидразин-сульфатом в водной среде.

Взаимодействие сульфохлоридов с гидразидом броммалеиновой кислоты. Смесь 4,8 г (0,025 моля) броммалеинового гидразида и



0,025 моля сульфохлорида в 10 мл 10%-ного водного раствора едкого натра кипятили при перемешивании в течение 30 часов. По окончании реакции осадок отфильтровывали, промывали водой. Кристаллы светло-коричневого цвета, перекристаллизовывали из водного спирта. Выходы и характеристика полученных сульфозэфиров приведены в таблице 1.

Таблица 1



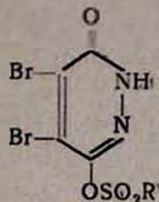
| R   | Молекулярная формула   | Выход, % | Т. пл., °C | А н а л и з, % |            |          |            |          |            |
|---|--|----------|------------|----------------|------------|----------|------------|----------|------------|
|   |  |          |            | S              |            | N        |            | Br       |            |
|   |  |          |            | найде-но       | вычис-лено | найде-но | вычис-лено | найде-но | вычис-лено |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>               | C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> BrS   | 77       | 215        | 10,00          | 10,28      | 9,25     | 9,00       | 26,00    | 25,72      |
| изо-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>            | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> BrS   | 59       | 230        | 9,62           | 9,84       | 8,38     | 8,61       | 24,93    | 24,65      |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> BrS   | 57       | 202        | 9,54           | 9,90       | 8,72     | 8,45       | 24,70    | 24,16      |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> | C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> BrS   | 59       | 228        | 9,00           | 9,27       | 8,04     | 8,11       | 22,60    | 23,21      |
| CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> BrS   | 60       | 220        | 8,88           | 9,27       | 8,56     | 8,11       | 23,38    | 23,21      |
| ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> BrClN <sub>2</sub> S | 76       | 133        | 6,89           | 7,19       | 6,65     | 6,27       | 35,60    | 35,90      |

**Взаимодействие сульфохлоридов с диброммалеиновым гидразидом.** Смесь 0,025 моля сульфохлорида, 6,6 г диброммалеинового гидразида в 10 мл 10%-ного водного раствора едкого натра перемешивалась при умеренном кипячении в течение 10—12 часов. Продукт реакции — кристаллы коричневого цвета, обрабатывали как в предыдущем случае. Выходы и характеристика полученных сульфозэфиров приведены в таблице 2.

**Взаимодействие сульфохлоридов с цитраконовым гидразидом.** Смесь 0,05 моля сульфохлорида и 6,3 г (0,05 моля) цитраконового гидразида в 20 мл 10%-ного водного раствора едкого натра кипятили в течение 10—12 часов. Получались бесцветные кристаллы, которые очищались перекристаллизацией из спирта. Выходы и характеристика полученных эфиров приведены в таблице 3.

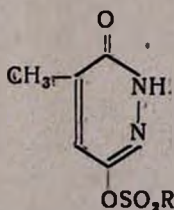
**Гидролиз 2,3-дигидро-5-бром-3-кето-6-пиридазинилового эфира бензолсульфонокислоты.** Смесь 1,3 г эфира бензолсульфонокислоты и 0,3 г едкого кали в 10 мл абсолютного этанола кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов. Осадок отфильтровали. Кристаллы представляют собой калиевую соль бензолсульфонокислоты (растворимы в воде, не плавятся до 300°). Выход соли 1 г (теоретическое коли-

Таблица 2



| R   | Молекулярная формула  | Выход, % | Т. пл., °C | А н а л и з, % |           |         |           |         |           |         |           |
|---|---|----------|------------|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
|   |   |          |            | S              |           | N       |           | Br      |           | Cl      |           |
|   |   |          |            | найдено        | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>               | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S  | 86       | 141        | 8,20           | 8,20      | 7,25    | 7,20      | 40,85   | 41,00     | —       | —         |
| изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>            | C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S  | 64       | 121        | 7,61           | 7,92      | 7,30    | 6,93      | 39,56   | 39,61     | —       | —         |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S  | 89       | 115        | 7,44           | 7,80      | 6,53    | 6,83      | 42,00   | 42,32     | —       | —         |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> | C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S  | 76       | 228        | 7,34           | 7,54      | 6,64    | 6,59      | 37,92   | 37,72     | —       | —         |
| CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S  | 87       | 79         | 8,00           | 7,54      | 6,30    | 6,59      | 37,52   | 37,72     | —       | —         |
| ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               | C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ClN <sub>2</sub> S | 76       | 133        | 6,79           | 7,19      | 6,37    | 6,27      | 35,60   | 35,93     | 8,30    | 7,92      |

Таблица 3



| R   | Молекулярная формула   | Выход, % | Т. пл., °C | А н а л и з, % |           |         |           |         |           |
|---|--|----------|------------|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
|   |  |          |            | S              |           | N       |           | Cl      |           |
|   |  |          |            | найдено        | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>               | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S   | 64       | 55         | 13,10          | 13,11     | 10,71   | 11,46     | —       | —         |
| изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>            | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S  | 65       | 65         | 12,60          | 12,35     | 11,04   | 10,82     | —       | —         |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S  | 83       | 143        | 12,43          | 12,03     | 10,57   | 10,52     | —       | —         |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S  | 75       | 155        | 11,07          | 11,47     | 10,06   | 10,00     | —       | —         |
| CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S  | 72       | 200        | 11,15          | 11,47     | 10,35   | 10,00     | —       | —         |
| ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               | C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> ClN <sub>2</sub> S | 98       | 147        | 10,25          | 10,06     | 8,88    | 9,01      | 11,90   | 11,80     |

чество 1,2 г). Фильтрат упарили; осели кристаллы, по температуре плавления (249°) соответствующие броммалеиновому гидразиду.

*Взаимодействие броммалеинового гидразида с диэтиламино.*  
К 1,2 г (0,01 моля) броммалеинового гидразида прибавили по каплям 2,2 г (0,03 моля) диэтиламина при комнатной температуре. При кратковременном нагревании на водяной бане осадок растворился, а при



охлаждении осели бесцветные кристаллы. Продукт реакции отфильтрован, промыт абсолютным этанолом, высушен в вакуум-эксикаторе. Выход 2,15 г, т. пл. 45—47°. Найдено %: Br 29,71.  $C_8H_{13}BrN_3O_2$ . Вычислено %: Br 30,41.

*Взаимодействие 2,3-дигидро-5-бром-3-кето-6-пиридазинилового эфира бензолсульфонокислоты с диэтиламиноом.* Из 1,9 г бензолсульфопроизводного броммалеинового гидразида получили 1,8 г белых кристаллов соответствующего диэтилиммоний производного с температурой плавления 38—40°. Найдено %: Br 20,32.  $C_{14}H_{16}BrN_3O_4S$ . Вычислено %: Br 19,64.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 17 V 1967

### ԷՆՈՒԱՑՎՈՂ ԿԱՐՐՈՆԻՆԻ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՎՆԵՐԸ

II. ԲՐՈՄՄԱԿԵՆԱԹԹՎԻ, ԴԻԲՐՈՄՄԱԿԵՆԱԹԹՎԻ ԵՎ ՄԵԹԻԼՄԱԿԵՆԱԹԹՎԻ ՀԻՌՐԱԶԻՂՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՎՆԵՐԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՍՈՒՂՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔՈՐԱՆԶԻՏԻՐԻՂՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Ա. ԳԱՂՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂԲԱՅԱՆ Ե Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո լ ը

Ներկա աշխատանքում նկարագրվում է սուլֆոթթուների քլորանհիդրիդների փոխազդեցությունը բրոմմալեինաթթվի, դիբրոմմալեինաթթվի և մեթիլմալեինաթթվի հիդրազիդների հետ հիմնալին միջավայրում:

Ցույց է տրված, որ ինչպես նախորդ հաղորդման մեջ նկարագրված մալեինաթթվի և N-ֆենիլմալեինաթթվի հիդրազիդների դեպքում նշված մալեինաթթվի հիդրազիդները այդ ռեակցիային մասնակցում են որպես մոնոէնոլ, առաջացնելով համապատասխանաբար 2,3-դիհիդրո-3-կետո-5-բրոմ-6-պիրիդազինիլին, 2,3-դիհիդրո-3-կետո-4,5-դիբրոմ-6-պիրիդազինիլին և 2,3-դիհիդրո-3-կետո-4-մեթիլ-6-պիրիդազինիլին էսթերներ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Галоян, С. Г. Агбалян, Г. Т. Есяян, Арм. хим. ж., 20, 531 (1967).
2. Т. Н. Темникова, „Курс теоретических основ органической химии“, Ленинград, стр. 552 (1962).
3. J. Druey, K. Meter, K. Eichenberger, Helv. Chim. Acta, 37, 121 (1954).
4. К. А. Зайц, В. Д. Ляшенко, ЖОХ, 3750 (1960).
5. Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 991.
6. Ю. А. Баксаков, Н. Н. Мельников, ЖОХ, 24, 1216 (1954).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 631.8+66.047+66.093.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ  
 И ДЕГИДРАТАЦИИ ФОСФОГИПСА

I. СУШКА И ДЕГИДРАТАЦИЯ ФОСФОГИПСА ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ\*

Г. О. ГРИГОРЯН и М. А. САФАРЯН

Изучена кинетика сушки и дегидратации фосфогипса в опытно-заводской вращающейся печи.

Исследованы температурный режим и содержание воды в фосфогипсе по длине печи, а также распределение полученного продукта на выходе из печи, в циклонах и промбашне, позволяющей определить производительность печи, когда в качестве продукта получается нерастворимый или растворимый ангидрит, а также полугидрат и двуводный гипс.

Установлено изменение содержания  $P_2O_5$  и фтора в фосфогипсе по длине печи. Предложена технологическая схема процесса.

При использовании фосфогипса, побочного продукта экстракционной фосфорной кислоты, взамен природного гипса или ангидрита, требуется его сушка или дегидратация [1, 2]. Однако, в литературе не приводятся технологические схемы и необходимые параметры для проектирования установок по его сушке и дегидратации.

В данной работе нами делается попытка пополнить этот пробел. Фосфогипс, полученный на Воскресенском химзаводе, в среднем имеет следующий химический состав.

Таблица 1

| CaO   | SO <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | F    | Нераствори-<br>мый осадок | H <sub>2</sub> O |
|-------|-----------------|-------------------------------|------|---------------------------|------------------|
| 24,34 | 35,73           | 0,78                          | 0,41 | 0,77                      | 38,09            |

В печь намечалось подавать фосфогипс в виде пасты. Поэтому, нами исследовалась зависимость удельного веса пасты от содержащейся в ней воды и возможность транспортировки ее центробежными насосами. Опыты проводились в лабораторных и опытно-заводских масштабах. Общее содержание воды в пасте определялось сушкой в сушилке до постоянного веса при температуре 350°C. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

\* В работе принимали участие инженеры А. В. Галстян и Х. Г. Сирунян.



Как следует из рисунка, при содержании воды в пасте до 55% зависимость удельного веса от содержания влаги имеет прямолинейный характер; дальнейшее уменьшение количества воды приводит к отклонению от этой зависимости.

Паста готовилась в бак-мешалке диаметром  $1,5 \times 1,5$  м (объем  $1,75$  м<sup>3</sup>), снабженной пропеллерной мешалкой диаметром  $0,5$  м и скоростью вращения  $120$  об/мин.; с помощью центробежного насоса ПН-4, производительностью  $80$  м<sup>3</sup>/час, обеспечивалась циркуляция пасты ( $\sim 30$  раз в час).

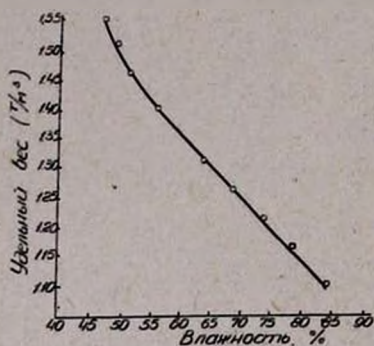


Рис. 1. Зависимость удельного веса пасты от содержания воды в ней.

Фосфогипс при хранении теряет воду; образующиеся при этом комки значительно увеличивали время приготовления пасты; при просеивании фосфогипса через сито  $1$  отв/см<sup>2</sup> производительность значительно увеличивалась и составила  $18$  м<sup>3</sup> пасты за смену. Поскольку агрегаты по сушке и дегидратации будут установлены в основном на заводах, производящих фосфогипс, то в сушильный агрегат поступит фосфогипс

прямо после фильтра с влажностью  $45-50\%$  и, следовательно, вышеуказанное затруднение будет устранено.

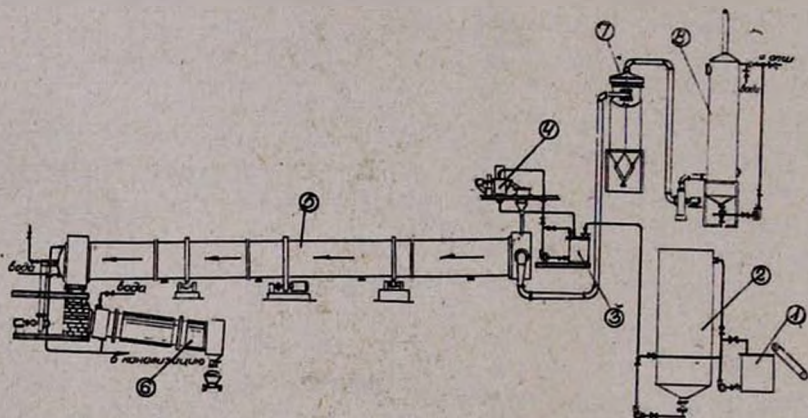


Рис. 2. Схема установки по сушке и дегидратации фосфогипса во вращающейся печи.

Сушка и дегидратация фосфогипса нами изучались в печи, как с цепной, так и без цепной завесы по следующей технологической схеме (рис. 2). Приготовленная в бак-мешалке (1) паста периодически направлялась в коррекционный бассейн (2) (объем  $100$  м<sup>3</sup>). Готовая паста из бассейна подавалась центробежным насосом в контактный чан печи (3), а оттуда ковшевым дозатором (4) в заранее подогретую печь (уклон печи  $3^\circ$ ), вращающуюся со скоростью  $1,7$  об/мин.

Готовый продукт из печи (5) через барабанный холодильник (6) (длина 9 м, диаметр 1,4 м, уклон 3°, скорость вращения 3 об/мин) подавался в вагонетки и после взвешивания загружался в бункер.

Печь приводилась в рабочее состояние в следующей последовательности: подключался хвостовой вентилятор, включался привод печи, после чего зажигался факел и в печь подавалась воздушно-газовая смесь. Для обеспечения устойчивого температурного режима печь на холостом ходу подогревалась в течение 8 часов. Скорость газа в печи составляла  $1,50 \div 1,83$  м/сек, отходящие газы, проходя через циклоны НИИОгаза (ЦЕ-24), со скоростью 11,7—14,0 м/сек поступали в промывные скруббера диаметром 2 м, высотой 9 м. Внутри аппарата расположены три сетки с живым сечением 24%. Скорость газа в скрубберах — 1,3—1,59 м/сек, плотность орошения — 1,8—2,0 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> час.

*Подбор технологического режима печи.* В производстве цемента с применением гипса явление смешивания цементной сырьевой смеси зависит не только от степени измельчения исходных материалов, но и от генезиса применяемого гипса. Смешивание сырьевой смеси приводит к серьезным затруднениям при ее выгрузке из бункеров, вследствие чего требуется установка пневматических плиток у конических частей бункеров или применение ручного труда.

В работе [1], проведенной в лабораторных условиях в статическом режиме с гипсом Нырковского месторождения, показано, что продукт сушки, образующийся при температуре 600—800° представляет собой нерастворимый ангидрит, характеризующийся минимальной гигроскопичностью, удовлетворительной сыпучестью и малой комкуемостью. При 300—400° получают растворимые гигроскопические ангидриты, быстро переходящие в полугидрат; температура в головке печи поддерживалась 780—800°.

С целью изучения температурного режима печи, а также кинетики сушки фосфогипса, позволяющей определить производительность печи при получении нерастворимого или растворимого ангидрита, а также полугидрата и двухводного гипса, на 5, 9, 16 и 26 метрах печи были сделаны отверстия для отбора проб и установлены термомпары. Количество пульпы, подаваемой в печь, изменялось от 1,5 м<sup>3</sup>/час до 4,2 м<sup>3</sup>/час (уд. вес—1,55, общее количество воды 48—51,5%).

В процессе опыта измерялись: температура подаваемого в печь газа, воздуха, пульпы, выходящего из печи ангидрита, отходящих газов, пыли из циклона, наружной части печи на 9,14 и 26 метрах, а также количество подаваемой в промыватель воды и степень ее мутности на выходе из аппарата. Замерялось количество подаваемой пасты, получаемого ангидрита, пыли из циклона и из промывателя, анализировались пробы, взятые из печи в точках отбора из циклонов, горячей головки печи и после холодильника, на содержание воды при температуре 85, 110, 350°, проводился анализ полученного про-



дукта после холодильника, из циклонов, ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_4$ , F, влага,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).  $\text{P}_2\text{O}_5$  определялось магниальным методом, фтор методом отгонки,  $\text{SO}_4$ —осаждением, Ca и Mg-комплексометрическим титрованием [3]. Технологический режим после установления фиксировался каждые полчаса.

Таблица 2

Материальный баланс ангидрита при работе печи с цепной завесой и расхода пульпы  $3,0 \text{ м}^3/\text{час}$

| расчетное | Количество ангидрита, кг |             |                |   |              | Несоответствие в материальном балансе | Унос из печи, % | Улавливание   |   | Примечание |
|-----------|--------------------------|-------------|----------------|---|--------------|---------------------------------------|-----------------|---------------|---|------------|
|           | из холодильника          | из циклонов | из промывателя | из холодильника, циклонов и промывателя | в циклоне, % |                                       |                 | в промывателе |   |            |
| 2230      | 1780                     | 230         |                | 2096,8                                  | 5,5          | 20,20                                 | 10,30           | 3,97          | Количество подаваемой пасты $3,0 \text{ м}^3/\text{час}$ , удельный вес $1,52 \text{ г/см}^3$ , содержание влаги 48—51,20%.<br>Измерения проводились после двух часов |            |
|           | 1790                     | 240         |                | 2116,8                                  | 5,3          | 19,80                                 | 10,80           |               |   |            |
|           | 1790                     | 235         |                | 2051,8                                  | 5,2          | 19,70                                 | 10,50           |               |   |            |
|           | 1750                     | 316         |                | 2152,8                                  | 3,5          | 21,60                                 | 14,20           |               |   |            |
|           | 1770                     | 220         | 86,8           | 2076,8                                  | 7,0          | 19,10                                 | 9,75            |               |   |            |
|           | 1780                     | 220         |                | 2086,8                                  | 6,2          | 20,00                                 | 9,75            |               |   |            |
|           | 1740                     | 270         |                | 2096,8                                  | 6,3          | 21,80                                 | 12,00           |               |   |            |
|           | 1740                     | 260         |                | 2086,8                                  | 6,3          | 21,80                                 | 11,70           |               |   |            |
|           | 1730                     | 280         |                | 2096,8                                  | 5,5          | 22,30                                 | 12,60           |               |   |            |
|           | 1780                     | 200         |                | 2066,8                                  | 7,2          | 20,20                                 | 9,00            |               |   |            |

В таблице 2 приведен материальный баланс печи при работе в течение 24 часов, подаче пульпы со скоростью  $3 \text{ м}^3/\text{час}$ . Как следует из приведенных данных, отклонения в материальном балансе составляют  $3,5\text{—}7,2\%$ ; при работе печи в течение более короткого времени (пять часов) неувязка в материальном балансе составила  $\sim 20\text{—}30\%$ . При работе печи без цепной завесы за указанный период в печи устанавливается устойчивый режим и отклонение в материальном балансе составляет  $2\text{—}5\%$ . Сравнительно быстрое установление режима при работе без цепной завесы объясняется быстрым движением фосфогипса в печи.

Во время опытов, в зависимости от количества подаваемой в печь пасты, расход газа изменялся от 240 до  $340 \text{ нм}^3/\text{час}$ , а воздуха, подаваемого в камеру горения—от 2900 до  $4100 \text{ нм}^3/\text{час}$ . Температура выходящего ангидрита колебалась от 450 до  $550^\circ\text{C}$ . На 5, 9, 14 и 26 метрах печи изменение температуры соответственно составляло 760—820; 680—780; 600—710 и 200— $350^\circ$ .

На рисунках 3 и 4 показана зависимость количества ангидрита, полученного из печи (кр. 1), в циклонах (кр. 2) и башне уловителя (кр. 3) от количества подаваемой в печь пасты. Как следовало ожидать, увеличение расхода пасты приводит к увеличению количества

ангидрита, получаемого из печи. Практически эта зависимость в условиях проведенных опытов имеет прямолинейный характер (кр. 1).

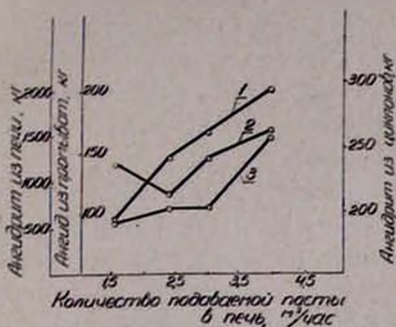


Рис. 3. Зависимость количества ангидрита, полученного из печи (1), из циклонов (2), из башни-уловителя (3), от количества подаваемой в печь пасты (с цепной завесой).

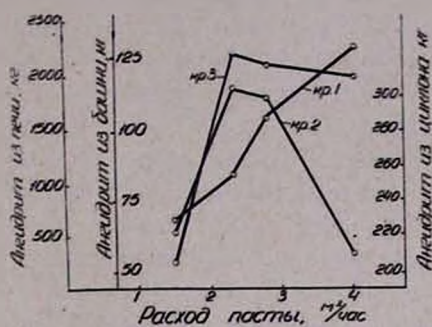


Рис. 4. Зависимость количества ангидрита, полученного после печи (кр. 1), в циклонах (кр. 2), в башне-уловителе (кр. 3) от количества подаваемой в печь пасты (без цепей).

При работе с цепной завесой увеличение количества подаваемой пасты от 1,5 до 2,34 м³/час приводит к уменьшению уноса (от 32 до 20%) (рис. 5, кр. 1), а следовательно и к уменьшению количества ангидрита в циклоне. Однако, количество ангидрита, улавливаемого в промывной башне, увеличивается на 35%, что объясняется дисперсностью продукта. При работе печи без цепной завесы с этими же показателями обнаруживается обратная картина—увеличение расхода пасты не приводит к уменьшению уноса (рис. 5, кр. 2). Так, если при работе с цепной завесой это изменение составляет при расходе пасты 1,5 и 2,35 м³/час, соответственно 36 и 19,8, то при работе без цепной завесы имеем 32 и 29,4%. При этом количество циклонного продукта сильно (~на 50%) увеличивается.

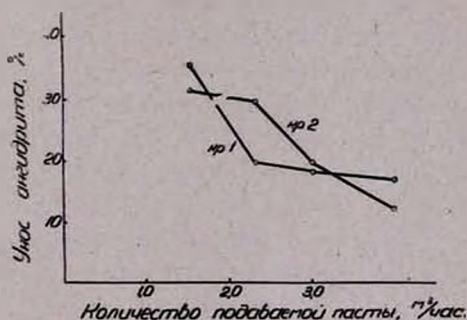


Рис. 5. Зависимость уноса ангидрита (%) из печи от количества подаваемой пасты при работе печи без цепной завесы (2) и с нею (1).

Полученные данные нами объясняются следующим образом. При работе с цепной завесой и увеличении расхода пасты определенное количество уносимого ангидрита задерживается цепями, что приводит к резкому снижению уноса. При работе же печи без цепной завесы уходящий с газами ангидрит, не встречая препятствий, выходит из печи. Поэтому в этом случае нет резкого уменьшения уноса ангидрита из печи при увеличении подачи пасты от 1,5 до 2,35 м³/час, и сильно увеличивается количество ангидрита из циклона и промывной



башни. Дальнейшее увеличение количества подаваемой пасты приводит к резкому уменьшению уноса из печи, а следовательно и количества ангидрита, получаемого из циклонов и промывной башни. Эти результаты нами объясняются тем, что увеличение количества подаваемой пасты приводит к увеличению количества пульпы в начале печи, создающей завесу, улавливающую ангидрит, отходящий с газами. Для создания аналогичных условий в печи с цепной завесой требуется сравнительно меньшее количество пульпы.

Увеличение расхода пасты от 2,34 до 4 м<sup>3</sup>/час при работе с цепной завесой не оказывает заметного влияния на степень улавливания, т. к. наличие цепной завесы и увеличение подачи пасты приводит к уменьшению живого сечения печи в цепной зоне, что увеличивает скорость газа и, следовательно, ухудшает условия возврата ангидрита в головку печи.

При отсутствии цепей скорость отходящих газов в цепной зоне низка; поэтому увеличение расхода пасты ведет к значительному уменьшению пылеуноса по сравнению с работой печи с цепной завесой (рис. 5).

*Ситовая характеристика фосфогипса и ангидрита.* Ситовой анализ ангидрита проводился мокрым способом, т. к. в сухом виде сито забивалось. Пробы обрабатывались водой на сите 0047 мм. Остаток высушивался при температуре 110°C, а затем просеивался на ситах от 1 до 0047 мм. Ситовой анализ фосфогипса, а также гранул ангидрита, полученных при работе печи без цепей, проводился сухим способом. Результаты замеров представлены в таблице 3. После сушки ангидрит получался весьма дисперсным (89,7—93,2% проходит сквозь сито 0047 мм). Гранулы, полученные при работе печи без цепей, при небольшом усилии рассыпались, размер гранул достигал—10 мм, причем процент крупной фракции колебался от 5 до 26%.

*Зависимость температурного режима от производительности печи.* Увеличение количества пасты, подаваемой в печь, при постоянной тепловой нагрузке и работе как с цепной завесой, рис. 6, кр. А, так и без нее, рис. 6, кр. Б, как и следовало ожидать, ведет к снижению температуры в зонах печи. При работе печи без цепной завесы снижение температуры в зонах при повышении производительности печи имеет практически прямолинейную зависимость, что объясняется тем, что при наличии цепной завесы создаются хорошие условия для компенсации тепла, а это приводит к понижению температуры отходящих газов и, следовательно, к повышению температуры материала в холодном конце печи.

*Изменение содержания фтора и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в образцах фосфогипса, взятых по длине печи.* Фосфогипс содержал P<sub>2</sub>O<sub>5,общ.</sub> 1,3%, из них 0,51% в виде H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Содержание фтора составляло до 0,7% (в пересчете на сухой фосфогипс). Изучалось изменение содержания фтора в фосфогипсе по длине печи. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица

## Ситовая характеристика исходного и высушенного фосфогипса

| Наименование проб | Размер сит, мм |   |   |   |   |   |     |     |     |      |     |     |     |      |      |       |
|-------------------|----------------|---|---|---|---|---|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|------|-------|
|                   | 10             | 7 | 5 | 3 | 2 | 1 | 085 | 063 | 040 | 0315 | 025 | 016 | 010 | 0074 | 0047 | —0017 |

## Остаток на сите, %

|  |   |   |   |   |   |      |       |       |       |      |      |       |      |      |      |       |
|--|---|---|---|---|---|------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|-------|
| Исходный фосфогипс                                       | — | — | — | — | — | 0,57 | 0,07  | 0,107 | 0,78  | 0,43 | 0,57 | 15,18 | 8,09 | 1,94 | 8,88 | 63,39 |
| Ангидрит из горячей головки вращающейся печи (с цепями)  | — | — | — | — | — | —    | следы | следы | следы | —    | 0,40 | 0,40  | 0,4  | 1,80 | 3,80 | 93,20 |
| Ангидрит из горячей головки вращающейся печи (без цепей) | — | — | — | — | — | 2,20 | 0,20  | следы | 0,40  | 0,40 | 0,20 | 0,90  | 0,60 | 2,00 | 3,40 | 89,70 |

## Ситовая характеристика гранул

|  |       |       |      |      |      |      |      |      |      |   |       |   |       |   |   |   |
|--|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|---|-------|---|-------|---|---|---|
| Ангидрит из горячей головки вращающейся печи (без цепей) | 4,86  | 4,86  | 3,28 | 5,76 | 2,28 | 1,64 | 0,54 | 0,99 | 1,44 | — | 14,32 | — | 59,83 | — | — | — |
| .  | 26,35 | 14,26 | 9,98 | 9,03 | 5,99 | 2,38 | 0,71 | 1,05 | 0,92 | — | 1,60  | — | 27,68 | — | — | — |



Таблица 4

Изменение содержания фтора в пробах фосфогипса,  
взятых по длине печи

| Место взятия пробы, м              | Исходное | 14  | 9    | 5    |
|------------------------------------|----------|-----|------|------|
| Температура места отбора пробы, °С | 20       | 660 | 760  | 760  |
| Содержание фтора, ‰                | 0,7      | 0,5 | 0,37 | 0,32 |

Как видно из приведенных данных, на 9-ом метре печи, когда фосфогипс в основном потерял воду (рис. 7), потери фтора составили 47,2‰, а на пятом метре—54,3‰, т. е. 50‰ первоначального фтора теряется в процессе сушки; на 26-ом метре ( $t=360^\circ$ ) фосфор в виде  $H_3PO_4$  отсутствует. Снижение содержания  $P_2O_5$  по длине печи не обнаружено. Так, если в исходном фосфогипсе  $P_2O_5$  содержится 1,3‰, то на 14, 9 и 5-ом метрах это количество практически не изменялось.

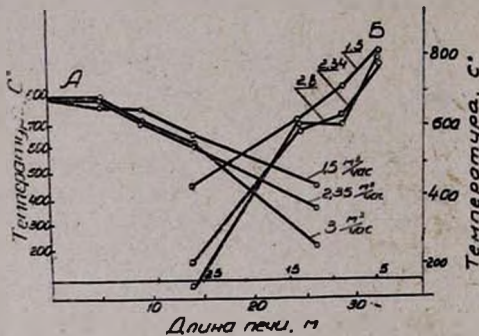


Рис. 6. Зависимость температурного режима по длине печи от производительности при работе с цепной завесой (А) и без цепной завесы (Б).

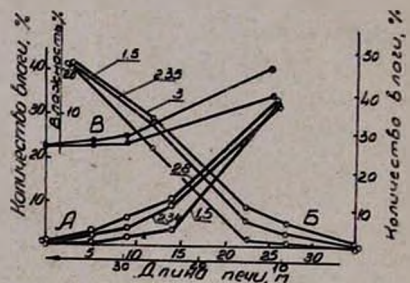


Рис. 7. Зависимость содержания воды (А и Б) и влажность (В) в фосфогипсе по длине печи от производительности печи при работе без цепной завесы и с цепной завесой.

Известно, что при  $213^\circ$   $2H_3PO_4$  теряет одну молекулу воды. Однако, как уже было сказано, это не приводит к уменьшению количества  $P_2O_5$  в ангидрите. Обнаружено, что с 26 метра по длине печи (температура  $300^\circ$ ) свободный  $P_2O_5$  отсутствует, появляется лимоннорастворимый  $P_2O_5$ , ~30‰ от общего  $P_2O_5$ .

Содержание воды в фосфогипсе при его сушке по длине печи в зависимости от ее производительности. При работе как с цепной завесой, так и без нее и при температуре холодной головки  $150-200^\circ$  и горячей головки до  $800^\circ$ , на 26-ом метре от горячей головки печи содержание воды в фосфогипсе составляло примерно 33‰. На 14-ом метре содержание воды сильно снизилось и составило при подаче в печь 2,8—3 м³/час пасты 9—11, а при 1,5 и 2,35 соответственно 3—9‰ и 3,3 и 8,37‰ при работе без цепной завесы, а при работе с цепной завесой—1,84 и 72‰. На 9-ом и 5-ом метрах содержание воды со-

ставляло: при работе с цепной завесой и расходе пульпы 1,5, 2,34, 2,8—3,0 м<sup>3</sup>/час — соответственно 0,886, 3,25, 6,26%, а при работе без цепной завесы—1,32, 3,57, 6,01%.

Содержание влаги (фосфогипс сушился при 110°) на 26-ом метре составляет при подаче пасты 1,5 м<sup>3</sup>/час — 12%, а при 3 м<sup>3</sup>/час — 22%, на 9 и 5-ом метрах лишь 1—3%, т. е. вся свободная влага фактически удалена.

Содержание влаги в фосфогипсе после холодильника при работе печи без цепей при производительности 1,5, 2,39, 3,0 и 4,0 м<sup>3</sup>/час соответственно составляло 0,18, 0,27, 0,32, 0,42, при работе с цепной завесой при производительности 1,5, 2,34, 2,8. 4.2—0,12, 0,30, 0,82, 2,22.

Как видно из данных, фосфогипс при работе с цепной завесой при подаче в печь пасты до 4,0 м<sup>3</sup>/час практически полностью дегидратировался. При работе без цепей аналогичный результат достигается при подаче пасты в количестве 3,0 м/час. Однако для определения производительности печи по нерастворенному ангидриту необходимо установление удельного веса, степени гидратации высушенного фосфогипса, а также проведение термографического, кристаллооптического и фазового рентгеноструктурного анализов, подтверждающих образование нерастворимого ангидрита, характеризующегося минимальной гигроскопичностью, удовлетворительной сыпучестью и малой комкуемостью. Результаты этих исследований будут приведены в следующем сообщении.

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 18 I 1967

**ՖՈՍՖՈԳԻՊՍԻ ՉՈՐԱՅՄԱՆ ԵՎ ԶՐԱԶՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

**I. ՖՈՍՖՈԳԻՊՍԻ ՉՈՐԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԶՐԱԶՐԿՈՒՄԸ ՊՏՏՎՈՂ ՎԱՌԱՐԱՆՈՒՄ**

**Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ԵՎ Մ. Ա. ՍԱՅԱՐՅԱՆ**

**Ա մ փ ո փ ու մ**

Ուսումնասիրված է ֆոսֆոգիպսի չորացումը և ջրազրկումը 35 մ երկարությամբ և 2,0 մ (աշխատողը 1,7 մ) տրամագիծ ունեցող պտտվող վառարանում, շղթաներով և առանց շղթաների աշխատելու պայմաններում: Ֆոսֆոգիպսը վառարան է տրվել մածիկի վիճակում, 48—50% ջրի պարունակությամբ: Ուսումնասիրված է վառարանի նյութական բալանսը և ջերմաստիճանային ռեժիմը՝ կախված վառարան տրվող մածիկի քանակից, ինչպես նաև H<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> և F քանակների փոփոխվելը վառարանի 5, 9 և 26-րդ մետրերում: Ստացված փորձնական տվյալների հիման վրա տրված է վառարանի աշխատանքի օպտիմալ ռեժիմը, ինչպես նաև անհիդրիտի ստացման տեխնոլոգիական սխեման:



## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Труды НИУИФА-а. Выпуск 160. Гипс и фосфогипс. Москва, 1958 г.
2. Труды НИУИФА-а. Выпуск 208. Аспирантские работы. Москва, 1965 г.
3. *Ф. Н. Кельмеч, Е. Б. Бруцкус, Р. Ж. Ошерович*, Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений, Москва, 1963 г.

## ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПИРОЛИЗНОГО АЦЕТИЛЕНА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА И ХЛОРОПРЕНА

### II. О РАСТВОРИМОСТИ ДИВИНИЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

А. С. ТАРХАНЯН, А. Н. ЛЮБИМОВА и А. К. ПОГОСЯН

Изучены закономерности процесса растворения дивинила в разбавленных и концентрированных солянокислых растворах хлористой меди в зависимости от их концентрации, парциального давления и температуры.

Приведены сравнительные кривые скорости растворения дивинила, метилацетилена, ацетилена и винилацетилена, характеризующие степень их превращения в указанных растворах.

С переходом производства хлоропренового каучука с карбидного ацетилена на ацетилен, получаемый пиролизом метана, которому присущи специфические примеси: метилацетилен, пропадиен, дивинил, диацетилен и другие соединения, ставится задача изучения превращений указанных веществ в каталитических растворах синтеза винилацетилена и хлоропрена.

В предыдущем сообщении [1] были показаны закономерности процесса растворения метилацетилена в разбавленных и концентрированных солянокислых растворах хлористой меди.

В данной работе приводятся результаты исследования растворимости другого компонента пиролизного ацетилена—дивинила в тех же растворах.

#### Экспериментальная часть

Процесс растворения, характеризующий комплексобразование ненасыщенных углеводородов с компонентами каталитического раствора, изучался в статических условиях. Схема прибора и методика опытов описаны в работе [2]. Для каждого опыта строилась кинетическая кривая: объем поглощенного дивинила в мл (ось ординат) и время в минутах (ось абсцисс). Величина растворимости ( $S$ ) определялась экстраполированием прямолинейного участка кривой до пересечения с осью ординат и пересчитывалась на число молей в 1000 г воды. Использовалась дивинил 98,6% чистоты.

*Растворимость дивинила в разбавленных солянокислых растворах хлористой меди и хлористого аммония.* Процесс растворения



дивинила был изучен в зависимости от его парциального давления, содержания хлористой меди и хлористого аммония и температуры.

Состав исследуемых растворов приведен в таблице 1.

Закономерность растворения дивинила, в зависимости от его парциального давления, определялась в растворе 4 при 60°. Парциальное давление варьировалось в интервале 200—800 мм рт. ст. путем соответствующего изменения общего давления в системе.

Таблица 1  
Состав исследуемых слабокислых растворов в молях на 1000 г воды, HCl — 0,2 моля

| №№ растворов | CuCl  | NH <sub>4</sub> Cl |
|--------------|-------|--------------------|
| 1            | 2,435 | 10,18              |
| 2            | 4,87  | 10,18              |
| 3            | 6,31  | 10,18              |
| 4            | 8,18  | 10,18              |
| 5            | 2,91  | 9,21               |
| 6            | 2,91  | 7,18               |
| 7            | 2,91  | 5,38               |

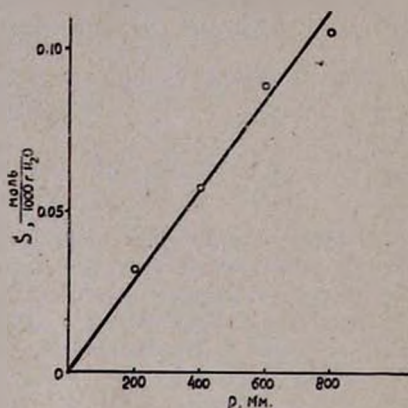


Рис. 1. Зависимость растворимости дивинила от его парциального давления в слабокислом растворе 4 при 80°.

Величина заданного парциального давления определялась по разности общего давления и давления паров воды над раствором 4 при 60°, равного 280 мм. Результаты опытов изображены на рисунке 1. Как показывает этот рисунок, растворимость дивинила в изученном интервале прямо пропорциональна его парциальному давлению.

Для нахождения зависимости растворимости дивинила от содержания хлористой меди испытаны растворы 1—4, в которых количество хлористой меди изменялось от 2,4 до 8,1 моля, при постоянных количествах хлористого аммония и хлористого водорода. Найденная зависимость изображена в логарифмических координатах на рисунке 2. По тангенсу угла наклона полученной прямой линии, равному двум, установлена квадратичная зависимость растворимости дивинила от содержания хлористой меди.

На рисунке 3 представлено изменение растворимости дивинила в зависимости от содержания хлористого аммония при 60° и 80°. Из рисунка 3 следует, что растворимость дивинила обратно пропорциональна содержанию хлористого аммония. Уменьшение растворимости с увеличением концентрации хлористого аммония, наблюдаемое также для ацетилена, винилацетилена [3] и метилацетилена [1], связано с явлением обратимого вытеснения хлор-ионов из купрохлоридных комплексов этими углеводородами при их растворении.

Влияние температуры на растворимость дивинила показано на рисунке 4. Найденная линейная зависимость логарифма растворимости

от величины, обратной абсолютной температуре, свидетельствует о нестойкости комплексного соединения дивинила с компонентами изучаемых растворов.

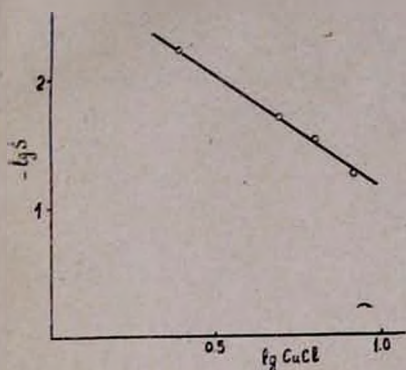


Рис. 2. Изменение растворимости дивинила в зависимости от содержания хлористой меди в слабокислом растворе при 60° и общем давлении 680 мм.

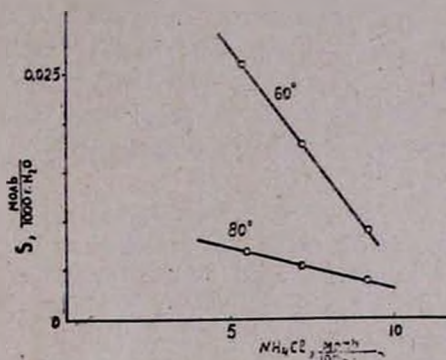


Рис. 3. Изменение растворимости дивинила в зависимости от содержания хлористого аммония при 60° и 80° и общем давлении 680 мм.

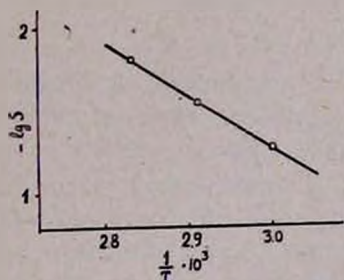


Рис. 4. Влияние температуры на растворимость дивинила в слабокислом растворе 4 и общем давлении 680 мм.

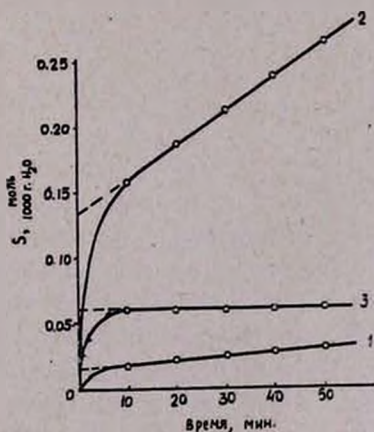


Рис. 5. Кривые скорости растворения: дивинила—1, ацетилена—2, метилацетилена—3 в слабокислом растворе 4 при 80° и общем давлении 680 мм.

На рисунке 5 приведены сравнительные кривые растворения дивинила (1), ацетилена (2) и метилацетилена (3) в растворе 4 при 80° и общем давлении 680 мм. Величина растворимости в указанных условиях для дивинила, ацетилена и метилацетилена составляет соответственно: 0,01616, 0,136 и 0,0603 моль/1000 г · Н<sub>2</sub>О.

Ранее было показано [3, 4], что прямолинейная часть кривых растворения углеводородов характеризует скорость их превращения в продукты димеризации, гидратации и гидрохлорирования. Как сле-



дует из рисунка 5, дивинил превращается со скоростью 0,00023 моль/мин, ацетилен — 0,0026 моль/мин, а метилацетилен не претерпевает заметных химических превращений в изученных условиях.

*Растворимость дивинила в концентрированных солянокислых растворах хлористой меди.* Процесс растворения был изучен в зависимости от двух факторов: парциального давления дивинила и содержания хлористой меди при температуре 50°. Состав исследуемых растворов приведен в таблице 2.

Таблица 2  
Состав сильноокислых растворов в молях на 1000 г воды, HCl—5,99 моля

| №№ растворов | CuCl  | FeCl <sub>2</sub> |
|--------------|-------|-------------------|
| 1            | 0     | 0,745             |
| 2            | 0,631 | 0,745             |
| 3            | 1,262 | 0,745             |
| 4            | 1,895 | 0,645             |
| 5            | 2,53  | 0,745             |

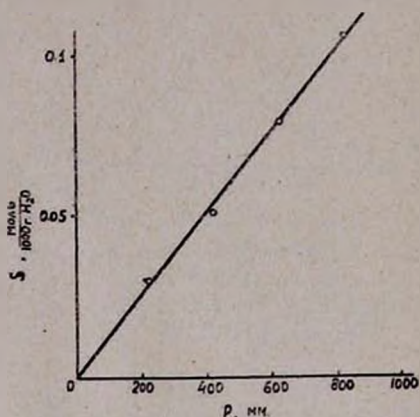


Рис. 6. Зависимость растворимости дивинила от его парциального давления в сильноокислом растворе 5 при 50°.

Влияние парциального давления дивинила на процесс его растворения было изучено в растворе 5 при 50°. Результаты, представленные на рисунке 6, показывают, что растворимость дивинила пропорциональна его парциальному давлению в диапазоне 220—820 мм рт. ст.

Изменение растворимости дивинила в зависимости от концентрации хлористой меди изображено на рисунке 7. Экспериментальные точки этого рисунка ложатся на прямую линию, что свидетельствует о прямо пропорциональной зависимости растворимости от содержания хлористой меди.

Как было показано выше, в слабокислых растворах характер зависимости растворимости дивинила от концентрации хлористой меди приближается ко второму порядку. Наблюдаемое различие порядка зависимости растворимости от концентрации хлористой меди в слабокислых и сильноокислых растворах, по-видимому, объясняется влиянием концентрации соляной кислоты на состояние ионов одновалентной меди и состав образующихся комплексов, которыми определяется величина растворимости. Явление изменения состава комплексов в зависимости от концентрации соляной кислоты было отмечено Долгопольским при изучении растворимости и комплексообразования винилацетилена с хлористой медью [5].

На рисунке 8 приведены сравнительные кривые скорости растворения дивинила, метилацетилена и винилацетилена в растворе 5 при общем давлении в системе 680 мм и температуре 50°. Как видно из этого рисунка, наибольшую растворимость имеет метилацетилен—0,252 моль/1000 г H<sub>2</sub>O. Величины растворимости дивинила и винилацетилена соизмеримы и соответственно равны 0,0627 и 0,0697 моль/1000 г H<sub>2</sub>O.

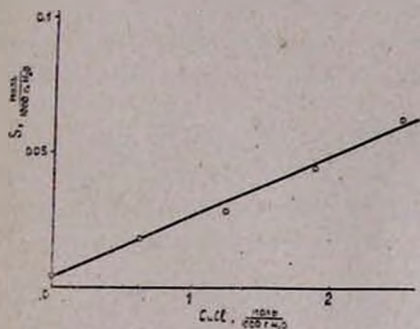


Рис. 7. Изменение растворимости дивинила в зависимости от содержания хлористой меди в сильноокислом растворе при 50° и общем давлении 680 мм.

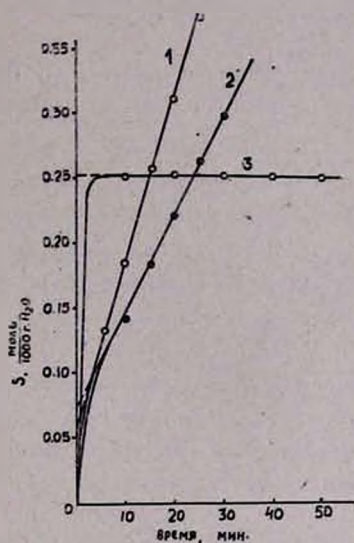


Рис. 8. Кривые скорости растворения: дивинила—1, винилацетилена—2 и метилацетилена—3 в сильноокислом растворе 5 при 50° и общем давлении 680 мм.

Кривые скорости растворения дивинила и винилацетилена по виду сходны между собой и отличаются от кривой скорости растворения метилацетилена. Кривая 3 показывает, что метилацетилен не претерпевает заметных химических превращений. С несравнимо большей скоростью идет превращение дивинила и винилацетилена. Скорость превращения дивинила и винилацетилена составляет соответственно 0,01096 и 0,0076 моль/мин.

Идентификация продуктов превращения дивинила в указанных условиях и изучение их влияния на свойства каучука составят предмет дальнейшего исследования.



ՊԻՐՈՒԼԻՋԱՑԻՆ ԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ԽԱՌՆՈՒԿՆԵՐԻ ՎԱՐՔԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՔՆՈՐԱՊՐԵՆԻ ԱՐՏԱԴՐԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

II. ՊՆՁԻ ՔՆՈՐԻԿԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԴԵՎԻՆԻԿ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

2. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ, Ա. Ն. ԼՅՈՒՐԻՄՈՎԱ և Ա. Դ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են պղնձի քլորիդի թուլլ և ուժեղ աղաթթվային լուծույթներում դիվինիլի լուծվելու պրոցեսի օրինաչափությունները՝ կախված լուծույթների բաղադրությունից, պարցիալ ճնշումից և շերմաստիճանից:

Գտնված է, որ դիվինիլի լուծելիությունն ուղիղ համեմատական է լուծույթում նրա պարցիալ ճնշմանը և հակադարձ համեմատական՝ ամոնիումի քլորիդի պարունակությանը:

Լուծելիության կարգն ըստ պղնձի քլորիդի թուլլ թթվային լուծույթներից ուժեղ թթվային լուծույթներին անցնելիս նվազում է երկուսից մինչև մեկ: Բերված են նշված լուծույթներում դիվինիլի, մեթիլացետիլենի, ացետիլենի և վինիլացետիլենի փոխարկման աստիճանը բնութագրող լուծվելու արագության համեմատական կորերը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, М. А. Осипова, М. В. Александрова, Арм. хим. ж., 20, 553 (1967).
2. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 398 (1964).
3. А. С. Тарханян, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1953.
4. Л. В. Хажакян, ДАН АрмССР, 24, 67 (1957); О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963, стр. 97—101,
5. И. М. Долгопольский, М. Х. Блюменталь, ЖОХ, 29, 2512 (1952).

## ВЛИЯНИЕ pH И ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРА НА АДсорбЦИЮ ЭМУЛЬГАТОРА СТЭК АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ

Д. П. АВЕТИСЯН, Н. Г. КАРАПЕТЯН и А. С. ТАРХАНЫАН

В статических условиях исследовано влияние температуры и pH раствора от 2,9 до 11,2 на адсорбцию СТЭК (натриевые соли нефтяных сульфокислот) на угле АГ.

Установлено, что изменение pH раствора приводит к незначительному изменению величины адсорбции СТЭК. Повышение температуры раствора в пределах 20—80° приводит к увеличению адсорбированного количества СТЭК, что объясняется наличием активированной адсорбции. Установлено, что адсорбция СТЭК на угле полностью обратима.

В предыдущем сообщении [1] было показано, что эмульгатор СТЭК из сточных вод можно выделить адсорбционным методом.

В качестве адсорбента был выбран уголь марки АГ. Изотермы адсорбции СТЭК на угле удовлетворительно описываются уравнением Фрейндлиха. Были найдены коэффициенты уравнения Фрейндлиха. При изучении адсорбции из разных растворителей было установлено, что наилучшим растворителем СТЭК является ацетон.

Целью настоящей работы было выяснение основных закономерностей влияния pH и температуры на адсорбцию СТЭК.

### Экспериментальная часть

СТЭК, как эмульгирующий агент, может попасть в сточные воды, имеющие разные pH, который является одним из факторов, влияющих на адсорбцию органических веществ.

Исследование адсорбционной способности угля АГ по отношению к СТЭК, в зависимости от pH раствора, проводилось путем снятия изотерм адсорбции. Для приготовления растворов СТЭК с различным значением pH, определенные его количества растворялись в соответствующих буферных растворах, в качестве которых применялась модифицированная универсальная буферная смесь (Бриттон и Робинсон) [2] с диапазоном значений pH от 1,8 до 11,9.

Вначале было проверено, меняется ли pH буферных растворов при растворении в них СТЭК и при введении только активированного угля (без СТЭК)?



Результаты этих экспериментов приведены в таблице 1. Как видно из приведенных данных, при растворении СТЭК в буферных растворах рН растворов не меняется. При введении в растворы активированного угля (без СТЭК) рН растворов меняется незначительно.

Таблица 1

Изменение рН буферных растворов от введения  
в них угля или СТЭК

| рН буферных растворов | рН буферных растворов с 1000 мг/л СТЭК | рН буферных растворов при введении в 100 мл 1 г угля (без СТЭК) |
|-----------------------|--|---|
| 2,12                  | 2,12                                   | 2,15  |
| 4,75                  | 4,75                                   | 4,90  |
| 6,40                  | 6,40                                   | 6,55  |
| 8,10                  | 7,97                                   | 8,03  |
| 9,25                  | 9,25                                   | 9,25  |

Для получения изотерм адсорбции СТЭК приготовленные буферные растворы по 100 мл с определенной концентрацией СТЭК—(Со) взбалтывались с 1 г промытого и высушенного угля АГ, и по установлении равновесия определялась конечная концентрация СТЭК (Ср) методом фотоколориметрирования. рН растворов определялся как до адсорбции после растворения СТЭК, так и после адсорбции. Результаты опытов представлены в таблице 2.

Из данных таблицы следует, что в кислых растворах СТЭК при рН от 2 до 7 после адсорбции происходит повышение значений рН, что сильно проявляется при сравнительно низких значениях рН. Это явление можно объяснить тем, что СТЭК, являясь щелочнометаллической солью органических кислот, адсорбируется частично гидролитически и в большей части молекулярно [3, 4].

При гидролитической адсорбции наблюдается избирательное извлечение аниона соли в сочетании с ионом водорода из воды, причем, в растворе освобождается эквивалентное количество гидроксильных ионов, за счет чего и происходит повышение рН раствора после адсорбции.

При значениях же рН исходного раствора СТЭК 9 и выше, как видно из таблицы, повышения рН не наблюдается, так как нарастание количества ОН-ионов в растворе останавливает процесс гидролитической адсорбции, и она протекает в основном молекулярно.

Из данных таблицы 2 видно, что адсорбированное количество СТЭК почти не зависит от рН раствора.

СТЭК является продуктом обработки щелочью газойлевого контакта, который содержит 50% нефтяных сульфокислот. Поэтому представлялось интересным изучение адсорбции самого газойлевого контакта из его водных растворов, имеющих различные значения рН. Эксперимент показал, что при адсорбции газойлевого контакта из

Таблица 2  
Зависимость адсорбции СТЭК от pH раствора

| pH раствора       |                      | Исходная<br>концентрация<br>СТЭК $C_0$ ,<br>мг/л | Равновесная<br>концентрация<br>$C_p$ ,<br>мг/л | Адсорбиро-<br>ванное ко-<br>личество<br>СТЭК, мг/г<br>угля |
|-------------------|----------------------|--|--|--|
| до адсорб-<br>ции | после ад-<br>сорбции |  |  |  |
| 2,89              | 4,1                  | 480  | 40   | 44,0   |
| 2,89              | 4,2                  | 768  | 212  | 55,6   |
| 2,89              | 4,12                 | 1040   | 300  | 74,0   |
| 2,89              | 4,22                 | 1660   | 640  | 102,0  |
| 2,89              | 4,32                 | 2000   | 910  | 109,0  |
| 5,2               | 5,92                 | 530  | 60   | 47,0   |
| 5,2               | 6,00                 | 840  | 172  | 66,8   |
| 5,2               | 5,98                 | 980  | 228  | 75,2   |
| 5,2               | 5,98                 | 1640   | 560  | 104,0  |
| 5,2               | 6,00                 | 2100   | 1008   | 109,2  |
| 7,2               | 7,5                  | 540  | 52   | 48,8   |
| 7,2               | 7,5                  | 820  | 136  | 68,4   |
| 7,2               | 7,5                  | 1075   | 228  | 84,7   |
| 7,2               | 7,5                  | 1600   | 530  | 107,0  |
| 7,2               | 7,5                  | 2000   | 882  | 111,8  |
| 9,2               | 9,2                  | 540  | 68   | 47,2   |
| 9,2               | 9,2                  | 824  | 188  | 63,6   |
| 9,2               | 9,2                  | 1050   | 216  | 83,4   |
| 9,2               | 9,2                  | 2560   | 520  | 104,0  |
| 9,2               | 9,2                  | 2000   | 890  | 111,0  |
| 11,0              | 11,0                 | 588  | 80   | 50,8   |
| 11,0              | 11,0                 | 880  | 220  | 66,0   |
| 11,0              | 11,0                 | 1170   | 280  | 89,0   |
| 11,0              | 11,0                 | 1660   | 600  | 106,0  |
| 11,0              | 11,0                 | 2400   | 1232   | 116,8  |

растворов с различными значениями pH, pH растворов после опыта не изменяется. Это объясняется тем, что газойлевый контакт, представляя собой смесь слабых кислот, адсорбируясь, не вызывает изменений концентрации OH-ионов в растворе. При этом адсорбированное количество газойлевого контакта так же, как и СТЭК, не зависит от pH раствора.

Влияние температуры на процесс адсорбции СТЭК на угле АГ изучалось в интервале температур 20—80°C, что соответствует реальным температурным колебаниям производственных сточных вод.

Эксперимент проводился в колбочках, снабженных обратным холодильником, и взбалтываемых на колбовстряхивателе с нагревательным устройством. Кривые изотерм адсорбции при температурах 20, 40, 60, 80° даны на рисунке 1. Как видно из рисунка, изотермы для высоких температур расположены выше изотерм для более низких, т. е. с повышением температуры адсорбция СТЭК увеличивается. Такое явление следует объяснить тем, что наряду с физической адсорбцией СТЭК, которая не требует энергии активации, протекает также активированная адсорбция, объясняемая наличием энергии активации взаимодействия СТЭК с поверхностью угля [3, 5]. С повышением температуры активированная адсорбция настолько усиливается,



что не только компенсирует уменьшение адсорбции СТЭК за счет физической адсорбции, но и приводит к увеличению общей адсорбции. Изобары адсорбции СТЭК на угле, представленные на рисунке 2, имеют характер кривых, типичных для [активированной адсорбции, которая охватывает изученный температурный интервал 20—80°.

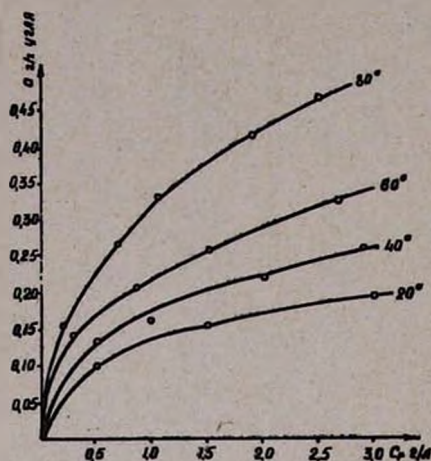


Рис. 1. Изотермы адсорбции СТЭК при разных температурах раствора.

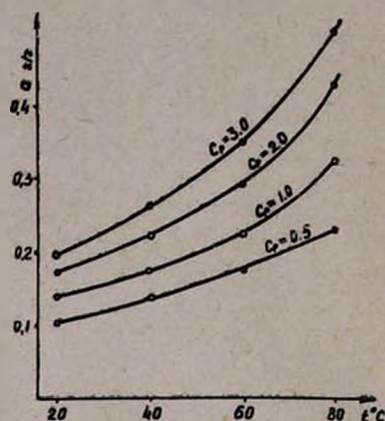


Рис. 2. Изобары адсорбции СТЭК на угле.

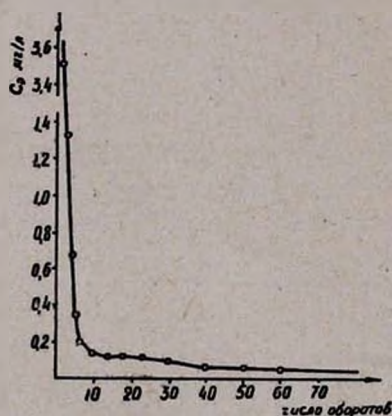


Рис. 3. Зависимость концентрации СТЭК в ацетоне от числа оборотов.

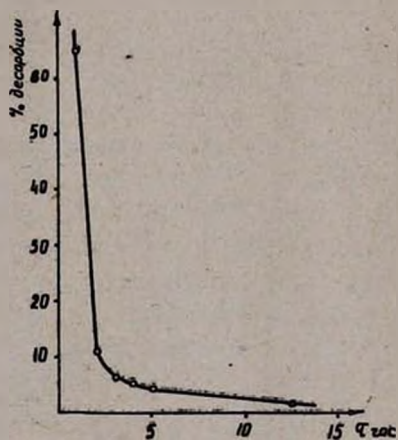


Рис. 4. Зависимость десорбированного количества СТЭК от времени десорбции.

В связи с наличием активированной адсорбции необходимо было выяснить, является ли адсорбция СТЭК полностью обратимой. Для выяснения этого вопроса десорбцию СТЭК проводили в аппарате Сокслета [6], снабженном краном в нижней части сливной петли для отбора пробы. С момента испарения растворителя (ацетона) регистрировали время каждого оборота ацетона и число оборотов. Перед на-

чалом каждого нового слива ацетона в испаритель отбирали пробу на анализ СТЭК.

На рисунке 3 представлена кривая спада концентрации СТЭК в ацетоне в зависимости от числа оборотов, при продолжительности одного оборота—7 минут. Кривая показывает, что основная часть СТЭК снимается с поверхности угля за 2—5 оборотов растворителя. Нижняя часть кривой асимптотически приближается к оси абсцисс.

Практически полная десорбция СТЭК осуществляется за 100—110 оборотов ацетона. Однако, как видно из рисунка 4, около 70% времени тратится на десорбирование последних 9—10% СТЭК. Это указывает на то, что адсорбция СТЭК на угле АГ практически полностью обратима.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 30 XI 1967

### ԼՈՒԾՈՒՅՅՔԻ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ Լ ՐՈՒ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԿՏԻՎԱՑՐԱՄ ԱՍՈՒԵՈՎ ՏՏՔ ԷՄՈՒԿԱՏՈՐԻ ԱԴՍՈՐԲՅԻԱՅԻ ՎՐԱ

Ջ. Փ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ե. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ Լ Հ. Ս. ԲԱՐԻԱՆՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ստատիկ պայմաններում հետազոտված է 2,9—11,2 արժեքով ՐՈՒ-ի ազդեցութիւնը ԱԳ ածուխով ՏՏՔ-ի (նաֆթալին սուլֆոթթուների նատրիումական աղերը) ադսորբցիայի վրա:

Հալոնաբերված է, որ թթու միջավայրում տեղի է ունենում ՏՏՔ-ի մասնակի հիդրոլիտիկ ադսորբցիա, որի հետևանքով լուծույթի ՐՈՒ-ը ադսորբցիայից հետո մեծանում է: ՐՈՒ-ի 9 և բարձր արժեքների դեպքում միջավայրի ՐՈՒ-ի փոփոխութիւնը չի նկատվում: Դտնված է, որ լուծույթի ՐՈՒ-ի փոփոխութիւնը հետևանքով ՏՏՔ-ի ադսորբցիայի մեծութիւնը փոփոխվում է աննկատելի:

Ջերմաստիճանը 20°-ից մինչև 80° բարձրացնելիս ՏՏՔ-ի ադսորբված քանակը մեծանում է, որը բացատրվում է ակտիվացված ադսորբցիայի առկայութիւնով:

Ածուխի վրա ՏՏՔ-ի ադսորբցիան լրիվ դարձելի է:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. П. Аветисян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Арм. хим. ж 21, (1968).
2. X. T. C. Бриттон, Водородные ионы, ОНТИ, Химтеорет, Ленинград, 1936, стр. 209.
3. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, Глав. ред. химической литературы, Ленинград, 1935.
4. Сборник статей «Исследования в области промышленного применения сорбентов», Изд. АН СССР, Москва, 1965, стр. 127.
5. С. З. Рогинский, ЖФХ, 5, 175 (1934); И. И. Иоффе, Л. М. Письмен, Инженерная химия гетерогенного катализа, «Химия», Москва, 1965 г.
6. Ю. В. Шостенко, Мед. пром. № 2, 35 (1955).



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.744.428+678.763.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ХЛОРОПРЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ В ЭМУЛЬСИИ

И. С. БОШНЯКОВ, Н. К. НАЗАР, Э. О. АЖАНДЖЯН,  
Р. К. ЖАМАГОРЦЯН и А. С. МАРГАРЯН

С целью синтеза новых полимеров нами исследована реакция совместной полимеризации хлоропрена с винилацетатом.

В литературе имеются описания сополимеров хлоропрена с олефинами, содержащими сопряженные двойные связи: метилметакрилатом [1], метакриловой кислотой [2] и др., но отсутствуют данные по относительным активностям для хлоропрена и олефинов, в которых не имеется сопряженных двойных связей—винилацетат, винилиденхлорид и др. Представляло интерес установление возможности получения сополимеров хлоропрена с этими мономерами.

Экспериментальная часть .

Для опытов применяли свежеперегнанные мономеры: хлоропрен с  $d_4^{20}$  0,9572,  $n_D^{20}$  1,4584; винилацетат с  $d_4^{20}$  0,9348,  $n_D^{20}$  1,3957.

Полимеризацию проводили в круглодонной колбе емкостью 3 л, с двумя тубусами, снабженной термометром, обратным холодильником и гидрозатвором. Соотношение мономеров в исходной смеси варьировали в широких пределах.

Состав водной эмульсии мономеров в весовых частях: хлоропрен 60—90, винилацетат 10—40, диизопропилксантогендисульфид 0,6, натриевые соли сульфированного газойлевого контакта 4, персульфат калия 0,5, вода 143.

Температуру полимеризации поддерживали на уровне  $40 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Об окончании полимеризации судили по повторяющемуся удельному весу латекса. После окончания полимеризации полимер высаживали из латекса добавлением концентрированного раствора NaCl и в растянутом виде тщательно промывали горячей водой до прекращения образования мути при добавлении  $\text{AgNO}_3$ . Сушку полимера производили в вакуум-сушильном шкафу при температуре  $50^\circ$ . В высушенных образцах полимера определяли содержание хлора по Карюсу. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

| Содержание винилацетата в исходной смеси мономеров (в вес. %) | Содержание хлора в полимере (в вес. %) |
|---|--|
| 0   | 39,4                                   |
| 20  | 39,2                                   |
| 30  | 38,9                                   |
| 40  | 39,1                                   |

Анализ приведенных в таблице данных показывает, что винилацетат не вступает в реакцию сополимеризации с хлоропреном.

Так как при определении хлора погрешность достигает значительной величины, что может привести к неправильному заключению о составе полученных полимеров, состав полимеров изучали также по их ИК спектрам.

Определение присутствия винилацетатных звеньев в полимере основывалось на обнаружении инфракрасных полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям группы  $C=O$  в винилацетате, лежащих в области  $1776\text{ см}^{-1}$  [3]. Так как после длительного хранения полихлоропрена (в особенности при высокой температуре) в его ИК спектре также появляется полоса поглощения в этой области вследствие образования карбонильных групп при окислении полимера [4], для испытания брали только свежеприготовленные образцы полимера. ИК спектры полимеров были сняты на спектрофотометре ИКС-14 в растворе  $CCl_4$ .

На рисунках 1, 2, 3 приведены спектры полимера, полученного при совместной полимеризации хлоропрена с винилацетатом (при соотношении мономеров 60:40) и гомополимеров хлоропрена и винилацетата. При рассмотрении их видно, что спектр полимера, полученного путем совместной полимеризации хлоропрена с винилацетатом, идентичен спектру гомополимера хлоропрена и не имеет характерной полосы поглощения в области  $1776\text{ см}^{-1}$ , присущей спектру гомополимера винилацетата (рисунки 1, 2, 3).

Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что при совместной полимеризации в эмульсии с инициаторами, действующими по радикальному механизму, винилацетат не вступает в реакцию сополимеризации с хлоропреном и не образует в этих условиях гомополимера. Гомополимер винилацетата не образуется даже при повышении температуры до  $65^\circ$  и уменьшении доли хлоропрена в исходной смеси мономеров до  $5\%$ .

Таким образом, эта пара мономеров относится к случаю, когда один радикал (радикал хлоропрена  $M_1$ ) больше склонен взаимодействовать с одноименным „своим“ мономером ( $M_1$ ), а второй радикал (радикал винилацетата  $M_2$ ), наоборот, склонен взаимодействовать с неоднотипным „чужим“ мономером—хлоропреном [5]. В результате



получается полимер, состоящий почти исключительно из полихлоропрена.

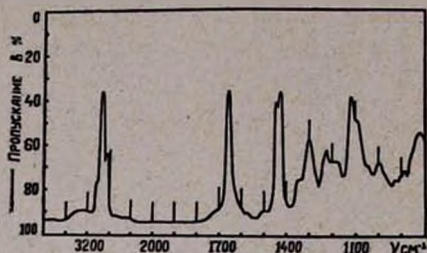


Рис. 1. ИК спектр полимера, полученного при полимеризации смеси хлоропрена с винилацетатом.

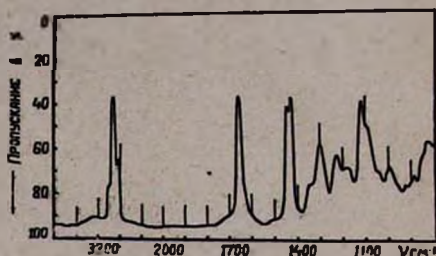


Рис. 2. ИК спектр гомополимера хлоропрена.

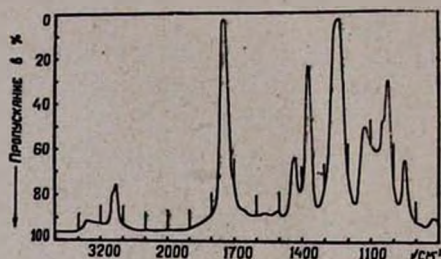


Рис. 3. ИК спектр гомополимера винилацетата.

Следует отметить, что при увеличении доли винилацетата в исходной смеси мономеров выше 50%, наблюдается расслаивание эмульсии после прекращения механического перемешивания и образование гомополимера винилацетата. Это происходит в результате полимеризации винилацетата в гомогенной массе. Полимер винилацетата, набухший в своем мономере, располагается под слоем хлоропренового латекса.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 22 III 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Елисева, Н. Г. Каралетян, И. С. Бошняков, А. С. Маргарян, *Высокомолекулярная химия*, 7, 497 (1965); *Лакокрас. матер.* № 3, 15 (1965).
2. Н. Г. Каралетян, И. С. Бошняков, А. С. Маргарян, А. А. Кенкулян, С. Г. Жамкочян, *Научно-техн. сб. ГНТК* № 3, 16, Ереван (1962).
3. Л. Беллами, *„Инфракрасные спектры сложных молекул“*. ИЛ, Москва, 1963, стр. 262.
4. Н. М. Кочарян, М. Е. Мовсесян, К. А. Асланян, *ДАН АрмССР*, 38, № 1, 23 (1964); И. Кеслер, В. Матыска, Я. Полачек, *„Международный симпозиум по макромолекулярной химии“*. Доклады и авторефераты. Москва, 1960 г.
5. В. В. Коршак, *„Методы высокомолекулярной органической химии“*, т. I, стр. 298, АН СССР, 1953.

**ԸՅՊԿԱՆՈՒՐ և ՖԻԳԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻԱ**

- Ա. Ա. Մարգարյան — Հիզրօբուլի խմբի ազդեցութիւնը ֆտորբերիլիումական ալակհինբերի ազդեցութեան կառուցութեան վրա . . . . . 459
- Ա. Հ. Ալլաշչան, Ա. Շ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Մանտիկյան — Հիզրման խառն ազտորբցիոն կատալիզատորների ուսումնասիրութիւն: XII. Pd—Ag կատալիզատորները ալումինիումի օքսիդի վրա . . . . . 463

**ԱՅՈՐԳԱՆՔԱԿԱՆ և ԳՆԱՎԻՍԻԿ ԲԻՄԻԱ**

- Ա. Գ. Բարսեղյան, Ա. Ս. Իսախանյան, Մ. Գ. Մանվելյան — Զրէ ինը մօլեկուլ սկարունակող նաստիումի մետասիլիկատի բյուրեղացման կինետիկայի ուսումնասիրութիւնը: II. . . . . 467

**ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻԱ**

- Հ. Վ. Մովսիսյան, Գ. Ա. Զուխաշչան, Ա. Ա. Ալեքսանյան — Ացետիլենային միացութիւնների հիզրման հետազոտութիւն: III. Զերմատտիւնի և ջրածնի պարպիլակ կնշման ազդեցութիւնը դիմեթիլէթիլիկալըինտիլ հիզրման արագութեան և սեկեկաթիւթի վրա Pd/CaCO<sub>3</sub> կատալիզատորի ներկայութեամբ . . . . . 474
- Հ. Վ. Մովսիսյան, Գ. Ա. Զուխաշչան, Ռ. Ս. Հարոյան, Ի. Բ. Կարապետյան — Ացետիլենային միացութիւնների հիզրման հետազոտութիւն: IV. Բուտիլ-2-դիոլ, 4-ի հիզրումը պալլադիումի կատալիզատորի ներկայութեամբ . . . . . 483
- Ա. Ի. Խրիստիան — ՀՄՄ-ի վայրէջքի բնութագրեր . . . . . 490
- Մ. Գ. Զալիճյան, Օ. Հ. Սարգսյան, Վ. Ս. Հարաբոյան, Մ. Տ. Գաճոյան — Ն-Հակտոնների սինթէզ: III. 3-Ալիլ-6-մեթիլ-3,4-գիհիզրո-2-պիրոնների կոնդենսացիան բենզոլի հետ, ալումինիումի քլորիդի ներկայութեամբ . . . . . 497
- Ա. Լ. Մեջրյան, Ա. Ն. Սուրիսյան, Հ. Ա. Հարոյան — Հետազոտութիւններ ֆուրանի ածանցյալների բնագաղափարում: XXXIV. Մի քանի քառատեսակալիպիտ պոլիմեթիլէնդիմեթիլների սինթէզը . . . . . 502
- Ա. Լ. Մեջրյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Ն. Գ. Նոնեգյան, Ա. Շ. Պիրջանով, Ա. Ս. Հաջիբեկյան, Ա. Վ. Պողոսյան — Հետազոտութիւններ բենզոլի օքսիդացիայի ածանցյալների սինթէզի բնագաղափարում: III. Բենզոլի օքսիդացիայի ջրաբերի մի քանի ամիդներ և ամիններ իբրև հնարավոր ազդեցիկութիւն նյութեր . . . . . 509
- Գ. Ա. Գալոյան, Մ. Գ. Աղբալյան, Հ. Տ. Ստայան — Ընդունացող կարբոնիլ խումբը պունակող հետազոտիլիկ միացութիւնների սեպտիկացիան: II. Բրոմալիլիտի սինթէզի, դիբրոմալիլիտի սինթէզի և մեթիլալիլիտի սինթէզի հիզրման գործընթացների սեպտիկացիան մի քանի սուլֆոթիոլների քլորանհիդրիդների հետ . . . . . 515

**ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱ**

- Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Ա. Սաֆարյան — Ֆոսֆորիլիտի չորացման և ջրազրկման պրոցեսի ուսումնասիրութիւն: I. Ֆոսֆորիլիտի չորացումը և ջրազրկումը պատճառ վառարանում . . . . . 521
- Հ. Ս. Թարխանյան, Ա. Ն. Լյուբիմովա, Ա. Ղ. Պողոսյան — Գերոլիզային ացետիլենի խառնուկների վարքը վինիլացետիլենի և քլորապրենի արտադրական սինթէզի կատալիտիկ լուծուիլիտի մասին: II. Գզնմի քլորիդի ջրային լուծուիլիտների և դիմեթիլի լուծուիլիտի մասին . . . . . 531
- Զ. Փ. Ավետիսյան, Ն. Գ. Կարապետյան, Հ. Ս. Թարխանյան — Լուծուիլիտի ջրածնի արտադրման և pH-ի ազդեցութիւնը ակտիվացրած ածուխով CTՅK էմուլզատորի ազտորբցիայի վրա . . . . . 537

**ԿԱՐՑ ԽԱՂՈՐԳՈՒՄՆԵՐ**

- Ս. Ս. Բոշնյակով, Ն. Կ. Նազար, Է. Հ. Ամանյան, Ռ. Վ. Ժամազորյան, Ա. Ս. Մարգարյան — Վինիլացետատի հետ քլորապրենի համատեղ պոլիմերիզացիայի ուսումնասիրումը էմուլսիայի մեջ . . . . . 543



# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

|  |     |
|--|-----|
| <i>А. А. Маргарян</i> — Влияние ОН-групп на радиационную устойчивость фторберилятных стекол . . . . .  | 459 |
| <i>А. А. Алячуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян</i> — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. XII. Pd -Ag катализаторы на окиси алюминия . . . . . | 463 |

## Неорганическая и аналитическая химия

|  |     |
|--|-----|
| <i>С. Г. Бабалин, С. С. Исаханян, М. Г. Манвелян</i> — Исследование кинетики кристаллизации девятиводного метасиликата натрия. II. . . . . | 467 |
|--|-----|

## Органическая химия

|  |     |
|--|-----|
| <i>Г. В. Мовсисян, Г. А. Чухаджян, А. А. Алексанян</i> — Исследование гидрирования ацетиленовых соединений. III. Влияние температуры и парциального давления водорода на скорость и селективность гидрирования диметилаэтилкарбинола на палладиевом катализаторе . . . . . | 474 |
| <i>Г. В. Мовсисян, Г. А. Чухаджян, Р. С. Ароян, И. Б. Карапетян</i> — Исследование гидрирования ацетиленовых соединений. IV. Гидрирование бутин-2-диола-1,4 на палладиевом катализаторе . . . . .  | 482 |
| <i>А. И. Хримлян</i> — Эфирные масла дикорастущей длиннолистной мяты Армянской ССР . . . . .   | 490 |
| <i>М. Г. Залинян, О. А. Саркисян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян</i> — Синтез $\delta$ -лактонов. III. Конденсация 3-алкил-6-метил-3,4-дигидро-2-пиранов с бензолом в присутствии хлористого алюминия . . . . .  | 497 |
| <i>А. Л. Мнджоян, А. Н. Сукиасян, А. А. Ароян</i> — Исследования в области производных фурана. XXXIV. Синтез некоторых тетразамещенных полиметилендиаминов . . . . .   | 502 |
| <i>А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Н. Г. Нонезян, Л. Ш. Пирджанов, А. С. Аджибекян, А. В. Погосян</i> — Исследования в области синтеза производных бензодиоксана. III. Некоторые амиды и амины ряда бензодиоксана как возможные адренолитические вещества . . . . .          | 509 |
| <i>Г. А. Галоян, С. Г. Агбалян, Г. Т. Есян</i> — Реакции гетероциклических соединений, содержащих енолизирующую карбонильную группу. II. Реакции броммалеинового, диброммалеинового и метилмалеинового гидразидов с хлорангидридами некоторых сульфокислот . . . . .       | 515 |

## Химическая технология

|  |     |
|--|-----|
| <i>Г. О. Григорян, М. А. Сафарян</i> — Исследование процесса сушки и дегидратации фосфогипса. I. Сушка и дегидратация фосфогипса во вращающейся печи . . . . .   | 521 |
| <i>А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, А. К. Погосян</i> — Поведение примесей пиролизного ацетилена в каталитических растворах промышленного синтеза винилацетилена и хлоропрена. II. О растворимости дивинила в водных растворах хлористой меди . . . . . | 531 |
| <i>Д. П. Аветисян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян</i> — Влияние pH и температуры раствора на адсорбцию эмульгатора СТЭК активированным углем . . . . .  | 537 |

## Краткие сообщения

|  |     |
|--|-----|
| <i>И. С. Бошняков, И. К. Назар, Э. О. Ажанджян, Р. К. Жамагорцян, А. С. Маргарян</i> — Исследование совместной полимеризации хлоропрена с винилацетатом в эмульсии . . . . . | 542 |
|--|-----|

