

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆՈՒՄԻ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Ե Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ծ Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Ա. Ա. Ալչուզյան, 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. Մելքոնյան, Հ. Հ. Զալթիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (*պատ. բարտուղար*), Տ. Վ. Քրմոյան

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. Вартанян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелаян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Гатевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), О. А. Чалтыкян

Старший редактор А. А. Давтян

Խմբագրութան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24
Адрес редакции: Ереван, Барикамутьян, 24

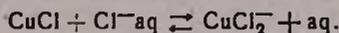
ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.934+546.56

ОБ ОТСУТСТВИИ ГИДРАТАЦИИ АНИОНА CuCl_2^-

А. С. ТАРХАНЫН

При растворении хлористой меди в водном растворе хлористого аммония давление паров воды увеличивается, а поверхностное натяжение раствора уменьшается. В присутствии хлористой меди растворимость хлористого аммония в воде увеличивается в ~ 2 раза. При разбавлении концентрированного водного раствора хлористой меди и хлористого аммония водой хлористая медь почти полностью выпадает в осадок. Эти четыре явления описываются и объясняются обратной реакцией:



Нерастворимая в воде хлористая медь растворяется в присутствии хлоридов путем образования растворимого негидратированного аниона — CuCl_2^- .

Водные растворы хлористой меди применяются как катализаторы в производстве винилацетилена по Ньюленду [1], хлоропрена [2] и большого количества других продуктов органического синтеза [3]. Поэтому всесторонние исследования состава водных растворов хлористой меди имеют практическое и теоретическое значение.

Растворимость хлористой меди в воде ничтожно мала — $4,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 25° [4]. Она увеличивается в присутствии различных хлоридов, способных диссоциировать в водном растворе с выделением хлор-ионов. С увеличением концентрации хлорида увеличивается и растворимость хлористой меди, причем вдоль кривой насыщения хлористой медью отношение $\text{CuCl}_2^-/\text{MeCl}$ возрастает (до некоторой степени по параболическому закону) до определенного предела, характерного для данного хлорида. Например, в присутствии хлористого аммония растворимость хлористой меди достигает 9,7 моля на 1000 г воды [5].

Большую растворимость хлористой меди в воде в присутствии хлоридов объясняют [4, 6] образованием растворимых комплексных анионов CuCl_2^- и CuCl_3^{2-} , определенных косвенным путем.

Нами [7] был использован медный электрод как индикатор для замера изменения концентрации „свободных“ хлор-ионов в водном растворе хлористой меди и хлористого аммония, для чего по экспериментальным данным была составлена номограмма, приведенная на рисунке, где по оси абсцисс отложена концентрация хлористого аммония, а по оси ординат — ЭДС пары медный электрод в испытуемом растворе и насыщенный каломельный электрод при 60° . Медный электрод в исследуемых растворах являлся отрицательным полюсом.

С повышением концентрации хлористого аммония, как и следовало ожидать, потенциал медного электрода уменьшался, что было обусловлено связыванием в комплексном соединении „свободных“ ионов меди.

Непрерывные линии 1, 2, 3, 4 и 5 на номограмме показывают зависимость ЭДС двух электродов от концентрации хлористого аммония при постоянных концентра-

циях хлористой меди 4,5,6,7 и 8 молей соответственно, а пунктирные линии—ЭДС для постоянной разности концентраций хлористого аммония и хлористой меди.

По номограмме видно, что с повышением концентрации солей, если $m\text{NH}_4\text{Cl} - n\text{CuCl}_2 = \text{const}$, то и потенциал медного электрода стремится к постоянной величине, являясь функцией концентрации „свободных“ хлор-ионов. Отсюда вывод, что в исследованной области концентраций комплексное соединение хлористой меди в водном растворе хлористого аммония соответствует аниону $-\text{CuCl}_2^-$.

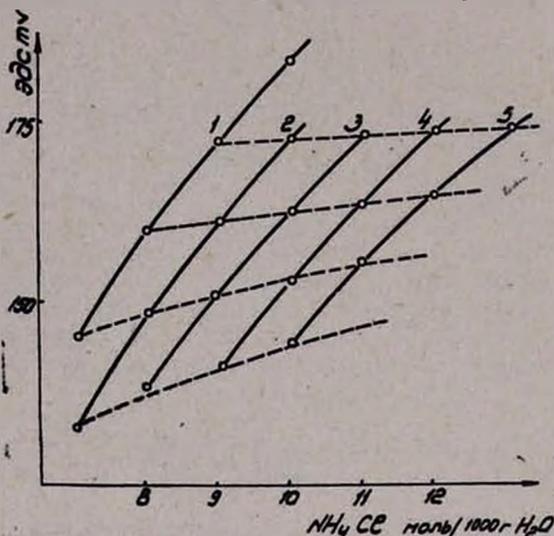


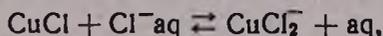
Рис. Изменение ЭДС медного и каломельного электродов в водных растворах хлористой меди и хлористого аммония.

В настоящей работе основное внимание уделяется гидратационным явлениям. Для практических целей мы определили давление паров воды над водными растворами хлористой меди и хлористого аммония. Результаты сведены в таблицу.

Таблица

Состав раствора, моли				Давление паров воды, мм рт. ст.		
H ₂ O	NH ₄ Cl	HCl	CuCl ₂	40°	60°	80°
вода				55,3	149,4	355,1
55,5	10			36	100	240
55,5	10		4	39	110	264
55,5	10		6	42	116	276
55,5	10		8	44	120	281
55,5	8		4	43	117	278
41,6	10		4	37	102	249
55,5	9	1	4	38	106	257
55,5	9	1	8	41	113	271
55,5	8	2	4	37	104	251
55,5	8	2	8	40	109	263

Как видно из приведенных данных, хлористый аммоний, как и следовало ожидать, резко снижает давление паров воды. Однако, с повышением концентрации хлористой меди (при постоянстве хлористого аммония) давление паров воды вместо того чтобы еще более уменьшиться, увеличивается. Это аномальное явление мы связали с двумя другими явлениями, которые не получили теоретического объяснения. При разбавлении концентрированного водного раствора хлористой меди и хлористого аммония хлористая медь почти полностью выпадает в осадок. Растворимость хлористого аммония в 1000 г воды при 20° составляет 6,95 молей; в присутствии хлористой меди при взаимном насыщении растворимость хлористого аммония повышается до 12,5 молей. Эти три экспериментальных факта хорошо описываются одной обратимой химической реакцией:



т. е. хлористая медь, взаимодействуя с гидратированным хлор-ионом, образует негидратированный анион — CuCl_2^- с выделением „свободной“ воды.

Эта реакция подтверждается и другим экспериментальным фактом. Как известно, сильные электролиты повышают поверхностное натяжение воды. При растворении хлористого аммония в воде до насыщения поверхностное натяжение раствора оказалось на 18% больше, чем у чистой воды. После добавления в такой раствор хлористой меди до насыщения поверхностное натяжение уменьшилось на 7% по сравнению с раствором хлористого аммония. Все эти явления наблюдаются и в случае растворения хлористой меди в водных растворах других хлоридов.

Приведенное нами уравнение растворимости хлористой меди путем комплексообразования в водных растворах других хлоридов-аддендов позволяет сделать следующие выводы. С повышением концентрации данного хлорида-адденда растворимость хлористой меди должна возрастать по параболическому закону, так как при этом уменьшается и концентрация „свободной“ воды, вследствие гидратации катиона-адденда, что и наблюдается экспериментально [5, 6]. При низких концентрациях хлоридов, чем более гидратирован катион данного хлорида, тем больше должна быть растворимость хлористой меди. Чем более гидратирован катион адденда, тем меньше прирост растворимости адденда в воде в присутствии хлористой меди при взаимном насыщении.

Растворимость хлористой меди в водных растворах различных хлоридов, а также наблюдаемые закономерности растворимости и превращений ацетилена и его однозамещенных производных в этих растворах согласуются с приведенным химизмом и указывают на доминирующее влияние гидратационных явлений в этой области [8].

Детализация этих вопросов будет предметом последующих публикаций.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 20 XII 1966

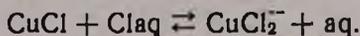
CuCl₂-ԱՆԻՈՆԻ ՀԻՐԻԱՏԱՑՄԱՆ ԲԱՑԱԿԱՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Հ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո Վ մ

Ամոնիումի քլորիդի շրային լուծույթում պղնձի քլորիդ լուծելիս շրային գոլորշիների ճնշումը մեծանում է, իսկ լուծույթի մակերևութային լարվածությունը — փոքրանում: Պղնձի քլորիդի ներկայությամբ ամոնիումի քլորիդի լուծելիությունը շրում մեծանում է ~ 2 անգամ:

Պղնձի քլորիդի և ամոնիումի քլորիդի շրային կոնցենտրիկ լուծույթը շրով նստրացնելիս պղնձի քլորիդը գրեթե լրիվ անցնում է նստվածք: Այս շրոս երկվույթներն արտահայտվում և բացատրվում են հետևյալ դարձելի ռեակցիայով.



Ջրում շուծվող պղնձի քլորիդը լուծելի է դառնում քլորիդների ներկայությամբ, որոնց միջոցով առաջանում է լուծելի, չհիդրատացված CuCl₂⁻ անիոն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. A. Niewland, W. S. Calcott, F. B. Downing, A. S. Carter, J. Am. Chem. Soc., 53, 4197 (1931).
2. W. H. Carothers, J. Williams, A. Collins, J. Kirby, J. Am. Chem. Soc., 53, 4203 (1931).
3. А. Л. Клебанский, Л. Г. Цюрих, И. М. Долгопольский, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 189 (1935); Ю. Ньюланд, Р. Фогтл, Химия ацетилен, ИЛ, Москва, 1947; О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963.
4. G. Bodländer, Ztorbeck. Z. anorg. Chem., 31, 458 (1902).
5. И. С. Морозов, Г. В. Уставщикова, Изв. АН СССР, ОХН, 451 (1944).
6. St. v. Nagy Szabo, Zoltan Szabo, Z. phys. Chem., 166, 228 (1933); Kiang-Shy Shang, Ja The Sha. [C., 1, 3260 (1935)]; О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР, 8, № 2, стр. 63 (1946).
7. А. С. Тарханян, Кандидатская диссертация, Ленинградский университет (1953).
8. А. С. Тарханян, Э. М. Азаян, „Каталитические реакции в жидкой фазе“, Изд-во „Наука“ Казахской ССР, Алма-Ата, 1967, стр. 508.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.59+547.86

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗОЛОТА (III) С НЕКОТОРЫМИ
 ТИАЗИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

В. М. ТАРАЯН и Д. А. МИКАЕЛЯН

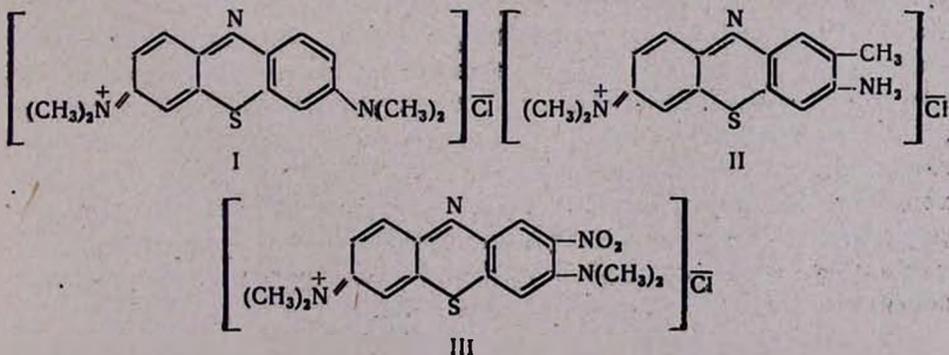
Изучено взаимодействие золота(III) с тремя красителями тиазинового ряда: метиленовым голубым, толуидиновым голубым и метиленовым зеленым.

Установлено, что $AuCl_4^-$ -ион взаимодействует с указанными красителями в молярном отношении 1:1. Образующиеся соединения экстрагируются смесью дихлорэтана с трихлорэтиленом (1:1).

Ранее различными авторами были предложены экстракционно-фотометрические методы определения золота(III) некоторыми основными красителями: метиловым фиолетовым [1], кристаллическим фиолетовым [2] и родамином В [3].

Литературные данные о применении для указанной цели основных красителей тиазинового ряда почти отсутствуют. Сравнительно часто используемый для экстракционно-фотометрических определений основной краситель тиазинового ряда — метиленовый голубой образует с некоторыми анионными комплексами экстрагируемые дихлорэтаном ассоциаты. Из солянокислой среды дихлорэтан одновременно с определяемыми соединениями в заметной мере экстрагирует и простую соль красителя, что сильно повышает оптическую плотность холостого опыта и мешает определению. По-видимому, этим следует объяснить, что при определении золота(III) метиленовым голубым в качестве экстрагента был предложен хлороформ [4].

Данная статья посвящена изучению возможностей применения некоторых тиазиновых красителей для экстракционно-фотометрического определения золота(III). В качестве таковых были исследованы: метиленовый голубой I, толуидиновый голубой II и метиленовый зеленый III.



Опыты показали, что все три красителя взаимодействуют с AuCl_4^- -ионом в солянокислой среде.

Экспериментальная часть

Растворы красителей готовили растворением точной навески красителя в соответствующем объеме воды, раствор золота(III)—растворением х. ч. золота в царской водке с последующей денитрацией. Нормальность этого раствора устанавливали меркуроредуктометрически с потенциометрической индикацией конечной точки титрования [5]. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-4А. Объем водной фазы составлял 10 мл, объем органической—10 мл. В качестве экстрагента применяли различные органические растворители: дихлорэтан, трихлорэтилен, бензол и др. Среда во всех опытах была солянокислой. Из указанной среды дихлорэтаном хорошо экстрагируются как сами красители, так и их соединения с золотом(III); бензол и трихлорэтилен не экстрагируют ни красители, ни их соединения с золотом. Смесь дихлорэтана с трихлорэтиленом (1:1) оказалась наиболее подходящим экстрагентом, поскольку этой смесью сами красители практически не экстрагируются, а образующиеся соединения красителей с золотом(III) при однократной экстракции переходят полностью в экстракт и сообщают ему достаточно высокую оптическую плотность.

На рисунках 1, 2 и 3 приведены спектры поглощения указанных экстрактов красителей и их соединений с AuCl_4^- -ионом ($\text{pH} \approx 1,0$).

Из приведенных кривых следует, что для экстрактов ассоциата AuCl_4^- с метиленовым голубым, а также экстракта самого красителя максимум светопоглощения отмечается при 655—660 нм. На спектрах экстрактов толуидинового голубого и его соединения с AuCl_4^- -ионом максимум светопоглощения наблюдается почти при той же длине волны (660 нм). Максимумы светопоглощения экстрактов метиленового зеленого и его соединения с золотом(III) заметно отличаются друг от друга (570 и 655 нм).

Для выяснения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость величины оптической плотности экстрактов от pH водной фазы. Заданное значение pH создавалось добавлением соляной кислоты и контролировалось потенциометрически. Для этого в делительную воронку помещали 2,0 мл раствора золота, содержащего 10 мкг золота и добавлением соляной кислоты создавали требуемое значение pH. Затем прибавляли 0,5 мл 0,1%-ного раствора красителя, разбавляли водой до 10 мл и взбалтывали 2—3 минуты с 10 мл смеси дихлорэтан—трихлорэтилен (1:1). После разделения фаз измеряли оптическую плотность экстрактов при длине волны, соответствующей максимуму светопоглощения исследуемого соединения. Раствором сравнения служил экстракт того же красителя.

Из приведенных на рисунке 4 данных следует, что оптимальная кислотность при экстракции ассоциата золота(III) с метиленовым голубым и метиленовым зеленым рН 1,0, а для толуидинового голубого 0,5 и HCl.

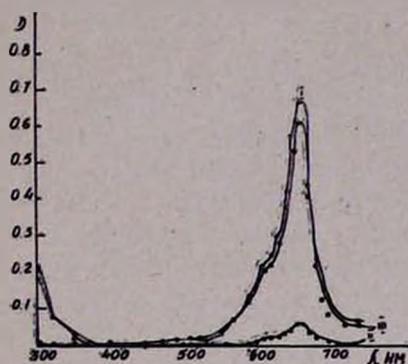


Рис. 1. Кривые светопоглощения дихлорэтан — трихлорэтиленовых экстрактов. Соединения $AuCl_4^-$ -иона: I — с метиленовым голубым и II — $6,26 \cdot 10^{-4}$ М раствора метиленового голубого по отношению к экстрагенту; III — дифференциальная кривая (рН 1,0, $l=10$ мм).

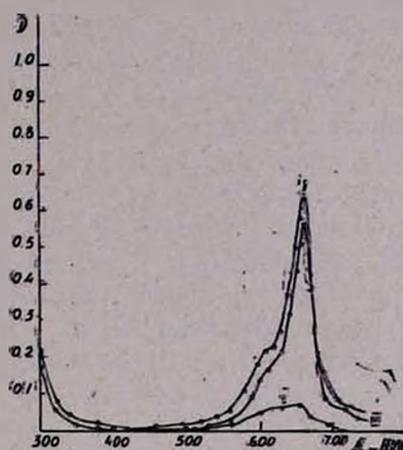


Рис. 2. Кривые светопоглощения дихлорэтан — трихлорэтиленовых экстрактов. Соединения $AuCl_4^-$ -иона: I — с толуидиновым голубым и II — $1,63 \cdot 10^{-3}$ М раствора толуидинового голубого по отношению к экстрагенту; III — дифференциальная кривая (в 0,5 N HCl, $l=10$ мм).

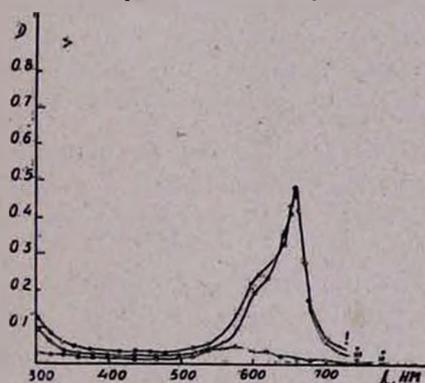


Рис. 3. Кривые светопоглощения дихлорэтан — трихлорэтиленовых экстрактов. Соединения $AuCl_4^-$ -иона: I — с метиленовым зеленым и II — $5,4 \cdot 10^{-4}$ М раствора метиленового зеленого по отношению к экстрагенту; III — дифференциальная кривая (рН 1,0, $l=10$ мм).

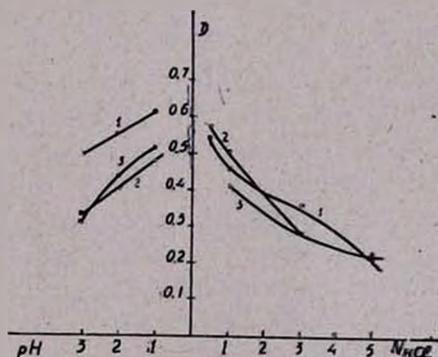


Рис. 4. Оптическая плотность дихлорэтан — трихлорэтиленовых экстрактов в зависимости от кислотности водной фазы (среда солянокислая). Соединения $AuCl_4^-$ -иона: I — с метиленовым голубым, 2 — с толуидиновым голубым и 3 — с метиленовым зеленым, по отношению к экстракту красителя ($l=10$ мм).

При изменении кислотности в указанных на графиках интервалах, максимум на кривых светопоглощения не смещается, что указы-

вает на образование только одного соединения. Достаточно высокие коэффициенты распределения исследуемых соединений между органической и водной фазами позволили ограничиться однократной экстракцией. Для практически полного извлечения AuCl_4^- и достижения постоянного значения оптической плотности достаточно применять 8-кратный избыток метиленового голубого или метиленового зеленого и 35-кратный избыток толуидинового голубого.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в широком интервале концентраций (рис. 5).

Калибровочный график был построен в следующих условиях: к водному раствору, содержащему золото (1—20 $\mu\text{кг}$), добавляли необходимое количество соляной кислоты и 10 мл 0,02%-ного метиленового голубого или метиленового зеленого, в случае с толуидиновым голубым—1,0 мл 0,1%-ного раствора. Затем встряхивали 2—3 минуты с 10 мл вышеупомянутой экстрагирующей смеси. Экстракты отделяли в сухие пробирки и через 5—10 минут измеряли их оптическую плотность в 1,0 мл кюветах по отношению к экстракту „глухого опыта“.

Кажущийся коэффициент молярного светопоглощения экстрактов соединения AuCl_4^- с метиленовым голубым, рассчитанный на основании соответствующего калибровочного графика, равен 120000, для соединения с толуидиновым голубым—112000, а для соединения с метиленовым зеленым—90000. Окраска указанных экстрактов очень устойчива и сохраняется без изменения несколько дней.

Все три красителя взаимодействуют с AuCl_4^- -ионом в молярном отношении 1:1, что было установлено следующими тремя методами.

а) *Метод изомолярных серий*. Молярное отношение было установлено при суммарных молярных концентрациях компонентов: $1,27 \cdot 10^{-4}$, $2,54 \cdot 10^{-4}$ для метиленового голубого и $1,27 \cdot 10^{-4}$, $2,54 \cdot 10^{-4}$, $3,81 \cdot 10^{-4}$ М для метиленового зеленого. В случае с толуидиновым голубым, оптическая плотность изменялась незакономерно, вследствие чего пришлось ограничиться данными, полученными нижеописанными двумя методами (рис. 6).

б) *Метод сдвига равновесия*. Были использованы результаты зависимости экстракции от концентрации красителей. Полученные данные были проанализированы методом, аналогичным методу сдвига равновесия. В логарифмических координатах зависимость образования исследуемых соединений от концентрации красителя носит линейный характер и тангенс угла наклона прямой близок к единице (рис. 7).

в) *Препаративный метод [6]*. Определялось отношение концентрации AuCl_4^- -иона и основного красителя в органической фазе после выпаривания соответствующего экстракта на водяной бане досуха. Остаток растворяли в воде, разбавляли в 25 мл колбе до метки и по предварительно заготовленному графику (для водных растворов красителя) находили содержание красителя, перешедшего в органиче-

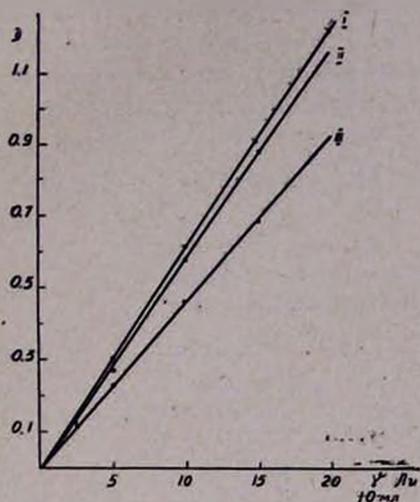


Рис. 5. Зависимость оптической плотности экстрактов (дихлорэтан—трихлорэтилен) от концентрации соединения $AuCl_4^-$ -иона с красителем: I—метиленовым голубым; II—толуидиновым голубым; III—метиленовым зеленым ($l=10$ мм).

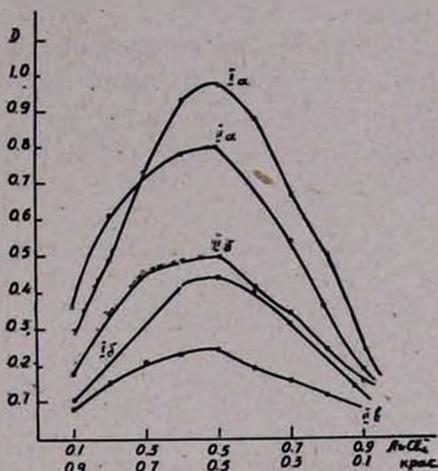


Рис. 6. Определение состава соединения $AuCl_4^-$ -иона: I (а, б) — с метиленовым голубым; II (а, б, в) — с метиленовым зеленым методом изомольярных серий.

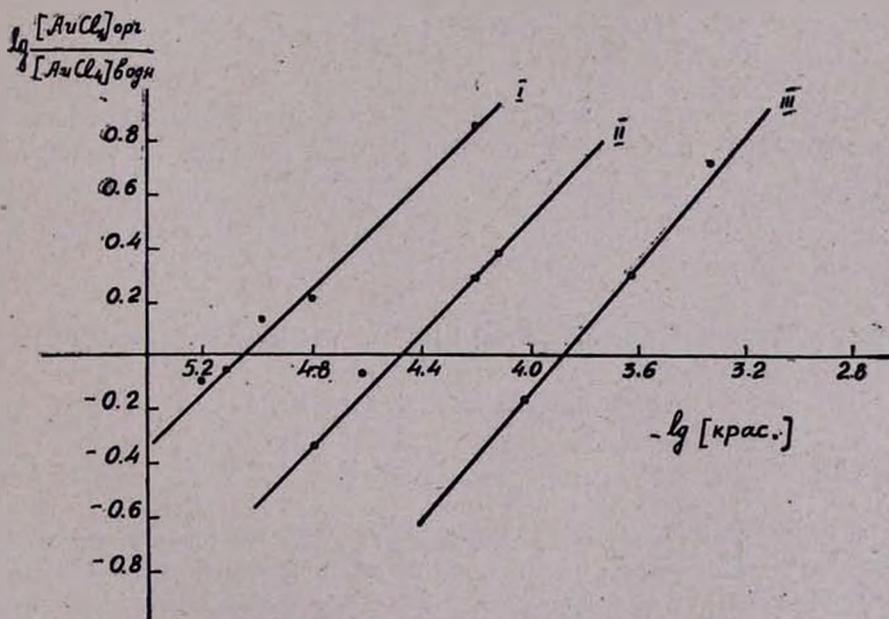


Рис. 7. Логарифмический график зависимости образования ассоциата золота (III) от концентрации красителя: I—метиленового голубого; II—толуидинового голубого; III—метиленового зеленого. $[AuCl_4^-]_{орг.}$ — концентрация $AuCl_4^-$ -иона или красителя в органической фазе; $[AuCl_4^-]_{водн}$ — концентрация $AuCl_4^-$ -иона в водной фазе; [крас.] — равновесная концентрация красителя в водной фазе.

скую фазу, с учетом поправки на его экстрагируемость в холостом опыте.

В условиях образования комплекса $AuCl_4^-$ с вышеперечисленными реагентами изучено также влияние некоторых сопутствующих ионов, а именно: SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ионов на точность определения золота(III). Результаты приведены в таблице.

Таблица

Влияние некоторых сопутствующих ионов на точность определения золота(III) экстракционно-фотометрическим методом (10 мкг золота).

Добавлено	Найдено, мкг		
	метиловым голубым	толуидиновым голубым	метиловым зеленым
130 мкг Se	9,95	—	10,10
120 мкг Se	—	9,95	—
110 мкг Te	—	9,90	10,15
100 мкг Te	9,95	—	—
8 мг Cu	9,95	9,90	—
12 мг Cu	—	—	9,95
50 мг Zn	10,05	10,10	10,00
50 мг Pb	10,05	9,95	9,90
50 мг Fe	10,00	10,10	10,00

Полученные результаты послужили для разработки чувствительных экстракционно-фотометрических методов определения золота.

Ереванский государственный
университет

Поступило 26 III 1968

ՈՍԿՈՒ (III) ՓՈԽԱԶՂԻՅՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԵՐԻ ԶԵՏ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ ԵՎ Զ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է $AuCl_4^-$ -իոնի փոխազդեցությունը թիազինային շարքի 3 ներկերի՝ մեթիլենային կապույտի, տոլուիդինային կապույտի և մեթիլենային կանաչի հետ շատ շատատվել է, որ $AuCl_4^-$ -իոնը փոխազդում է վերոհիշյալ ներկերի հետ 1:1 մոլային հարաբերությամբ: Առաջացած միացություններն էկստրակցվում են դիզոլորէթանի և տրիզոլորէթիլենի խառնուրդով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *L. Ducret, H. Mauret*, *Analyt. chim. Acta*, 21, 74 (1959).
2. *И. А. Блум, А. Ульянова*. Труды Казахского научно-исслед. ин-та минерального сырья, вып. 3, (1960), стр. 289.
3. *B. J. Mac-Nulty, L. D. Wolland*, *Analyt. chim. Acta*, 13, 154 (1955); *H. Onishi*, *Microchim. Acta*, 1959, 9.
4. *Н. Ганчев, Б. Атанасова*, *ЖАХ*, 22, 274 (1967).
5. *В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян*, *Зав. лаб.*, 18, 1066 (1952).
6. *F. Culkin, J. P. Riley*, *Analit. chim. Acta*, 24, 413 (1961).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.955+547.385.2

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

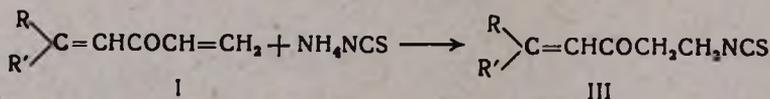
XVIII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ РОДАНИСТОГО ВОДОРОДА
 К β,β -ДИАЛКИЛДИВИНИЛ- И β,β -ДИАЛКИЛВИНИЛ- β' -МЕТОКСИЭТИЛКЕТОНАМ
 В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Р. М. ХАЧАТРЯН, С. К. ПИРЕНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Показано, что β,β -диалкилдивинил- I и β,β -диалкилвинил- β' -метоксиэтилкетоны II присоединяют роданистый водород в присутствии серной кислоты с образованием β,β -диалкилвинил- β' -изотиоцианэтилкетонов III и β,β -диалкил- β' -изотиоцианэтил- β' -метоксиэтилкетонов IV, соответственно. Отщеплением метанола от метоксизотиоцианкетонов IV получены соответствующие β,β -диалкил- β' -изотиоцианэтилвинилкетоны V. Гидрированием метоксикетонов II получены соответствующие насыщенные метоксикетоны VI, которые, при взаимодействии с роданистым водородом образуют β,β -диалкилэтил- β' -изотиоцианэтилкетоны VII.

Известно, что дивинилкетоны и отвечающие им β -метоксикетоны присоединяют амины [1], спирты [2], формальдегид [3], мочевины [4] с образованием кетонов с различными функциональными группами. Известно также, что роданистый водород присоединяется к винилкетонам в присутствии серной или соляной кислоты [5].

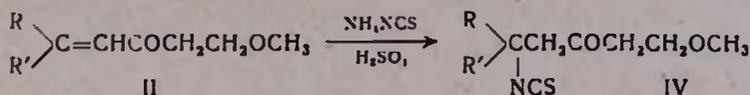
В настоящей статье описываются результаты исследований по изучению порядка и направленности присоединения роданистого водорода к дивинил- I и β -метоксивинилкетонам II. Оказалось, что при комнатной температуре, в присутствии серной кислоты роданистый водород присоединяется исключительно по незамещенной винильной группе дивинилкетона I.



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

Строение β -изотиоцианэтилвинилкетонов III доказано с помощью ИК спектров: обнаружены интенсивные полосы поглощения в области валентных колебаний сопряженной карбонильной группы (1690 см^{-1}) с замещенной двойной связью (1630 см^{-1}), изотиоциановой группы (1210 см^{-1}); не найдены частоты, характерные для незамещенной винильной группы.

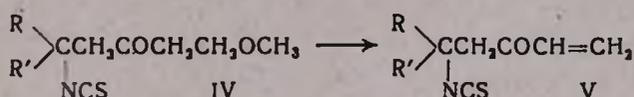
Аналогичным образом протекает реакция присоединения роданистого водорода к β,β -диалкилвинил- β' -метоксиэтилкетонам II. Однако, в данном случае, присоединение роданистого водорода происходит к замещенной винильной группе метоксикетона II с образованием соответствующих β -изотиоцианэтил- β' -метоксиэтилкетонов IV.



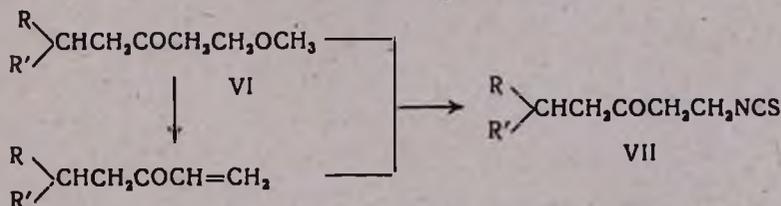
В ИК спектрах кетонов IV обнаружены полосы поглощения карбонильной (1710 см^{-1}), эфирной ($980, 1100, 1200 \text{ см}^{-1}$) и изотиоциановой (2100 см^{-1}) групп.

Наличие изотиоциановой группы в синтезированных кетонах подтверждено также качественной реакцией с аммиачным раствором азотнокислого серебра в спирте (образование сульфида серебра).

При перегонке β -метоксиизотиоцианкетонов IV, в присутствии *п*-толуолсульфокислоты отщепляется одна молекула метанола с образованием ожидаемых β,β -диалкил- β -изотиоцианэтилвинилкетонов V.



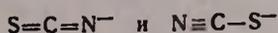
Интересно отметить, что роданистый водород к непредельному изотиоцианкетону V в аналогичных условиях неспособен присоединяться. Нам не удалось получить соответствующие насыщенные изотиоцианкетоны VII гидрированием не насыщенных изотиоцианкетонов III над Pt-катализатором, при нормальных условиях. Синтез кетонов VII осуществлен присоединением роданистого водорода к насыщенным метоксикетонам VI [6]. В вышеописанных условиях эта реакция протекает с осмолением, а в эфирном растворе—успешно.



Строение кетонов VII доказано спектральным методом. В ИК спектрах обнаружены частоты, характерные для карбонильной (1715 см^{-1}) и изотиоциановой (2100 см^{-1}) групп.

Реакция присоединения роданистого водорода к приведенным кетонам, по-видимому, происходит путем нуклеофильной атаки β -углеродного атома α,β -непредельного кетона отрицательно заряженным концом диполя аниона $S=C=N^-$. В результате этого, в качестве продуктов реакции получают соответствующие изотиоцианкетоны, а не изомерные им тиоцианкетоны, образование которых можно было бы

ожидать, исходя из возможности существования двух изомерных форм роданистого водорода.



Не исключена также возможность образования сначала тиоцианкетон, которые в дальнейшем изомеризуются в соответствующие изотиоцианкетон. Эта изомеризация, по-видимому, облегчается наличием в β -положении сильно поляризованной карбонильной группы. Такой изомеризации может способствовать и высокая температура перегонки.

Экспериментальная часть

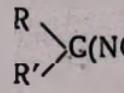
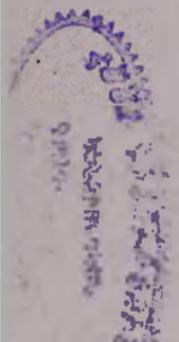
Присоединение роданистого водорода. Смесь 30%-ной серной кислоты, соответствующего кетона и роданистого аммония перемешивалась при 20° в течение требуемого времени. Затем органический слой отделялся, экстрагировался эфиром, нейтрализовался поташом и высушивался сульфатом магния. При перегонке эфирного экстракта получался соответствующий изотиоцианкетон. Условия опытов и количества исходных кетон, роданистого аммония, серной кислоты, а также выходы полученных веществ приведены в таблице 1. Некоторые константы полученных β, β -диалкилвинил- β' -изотиоцианэтил — III, β, β -диалкилизотиоцианэтил- β' -метоксиэтил — IV и β, β -диалкилэтил- β' -изотиоцианэтилкетон VII приведены в таблицах 2, 3 и 4 соответственно.

Таблица I

Исходный кетон	Количество исходного кетона, моли	Количество NH_4NCS , моли	Количество 30%-ной H_2SO_4 , г	Растворитель (эфир), мл	Продолжительность реакции, часы	Выход полученного вещества.	
						г	%
I R=R'=CH ₃	0,15	0,15	26	—	6,5	13,5	53,25
R=CH ₃ , R'=C ₂ H ₅	0,032	0,05	5	—	6	2,4	40,00
R=R'=C ₂ H ₅	0,029	0,058	6	—	14	3,5	61,30
R и R'=(CH ₂) ₅ —	0,18	0,25	30	—	18	13,0	34,55
R и R'=(CH ₂) ₅ —	0,19	0,27	30	—	35	20,0	49,50
II R=R'=CH ₃	0,16	0,06	10	—	5	6,4	53,87
R=CH ₃ , R'=C ₂ H ₅	0,11	0,15	25	—	11	14,2	60,60
R=R'=C ₂ H ₅	0,072	0,10	10	—	8	7,7	46,46
R и R'=(CH ₂) ₅ —	0,033	0,04	4	—	20	4,5	56,67
VI R=R'=CH ₃	0,023	0,06	8	20	27	3,6	61,85
R=CH ₃ , R'=C ₂ H ₅	0,054	0,11	10	20	21	4,5	45,22
R=R'=C ₂ H ₅	0,034	0,07	9	20	14	3,1	44,66
R и R'=(CH ₂) ₅ —	0,037	0,075	10	20	33	4,0	50,63



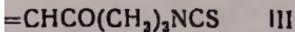
R	R'	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}
CH ₃	CH ₃	128 - 130/2	C ₈ H ₁₁ NOS	1,0920
CH ₃	C ₂ H ₅	118-119/1	C ₉ H ₁₃ NOS	1,0748
C ₂ H ₅	C ₃ H ₅	125-126/1	C ₁₀ H ₁₅ NOS	1,0712
Пентаметилен		138-140/1	C ₁₁ H ₁₅ NOS	1,1098



CH ₃	CH ₃	125-127/3	C ₉ H ₁₅ NO ₂ S	1,1053
CH ₃	C ₂ H ₅	134-136/4	C ₁₀ H ₁₇ NO ₂ S	1,0894
С Н	С Н	124 - 125/1.5	C ₉ H ₁₅ NO ₂ S	1,0526

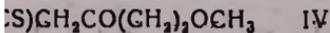
DA-10964.

Таблица 2

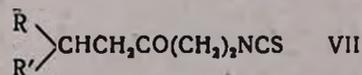


n_D^{20}	MR _D		А н а л и з. %					
	найдено	вычислено	найдено			вычислено		
			С	Н	N	С	Н	N
1,5252	47,45	46,64	56,90	6,21	8,03	56,80	6,50	8,28
1,5115	51,05	51,03	58,97	7,44	7,89	59,01	7,10	7,65
1,5100	55,02	55,65	60,84	8,06	7,27	60,91	7,61	7,10
1,5300	58,16	58,07	63,18	7,16	6,82	63,11	7,18	6,70

Таблица 3

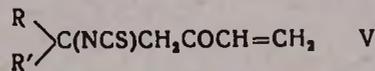


1,5032	53,77	53,36	53,80	7,38	6,82	53,73	7,46	6,96
1,5050	58,54	57,76	55,59	8,26	6,52	55,81	7,90	6,51
1,5022	64,21	62,60	57,40	8,00	6,41	57,64	8,29	6,11
1,5200	64,80	65,26	59,58	7,60	6,08	59,75	7,88	5,81



R	R'	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з, %					
						найденно	вычислено	найденно			вычислено		
								С	Н	N	С	Н	N
CH ₃	CH ₃	105—106/2	C ₈ H ₁₃ NOS	1,0442	1,4900	47,35	47,10	56,22	7,89	8,02	56,14	7,60	8,18
CH ₃	C ₂ H ₅	115—117/2	C ₉ H ₁₅ NOS	1,0251	1,4881	52,01	51,72	58,10	8,00	7,88	58,38	8,11	7,57
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	119—120/1,5	C ₁₀ H ₁₇ NOS	1,0350	1,4860	55,20	56,12	60,33	8,28	7,07	60,30	8,54	7,03
Пентаметилен		141—142/2	C ₁₁ H ₁₇ NOS	1,0808	1,5152	58,89	58,76	62,57	8,19	6,62	62,56	8,06	6,03

Таблица 5



R	R'	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	Выход, %	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з, %					
							найденно	вычислено	найденно			вычислено		
									С	Н	N	С	Н	N
CH ₃	CH ₃	115—116/2	C ₈ H ₁₁ NOS	66,5	1,0800	1,5251	47,95	46,64	56,49	6,73	8,17	56,80	6,50	8,28
CH ₃	C ₂ H ₅	122—123/2	C ₉ H ₁₃ NOS	58,2	1,0600	1,5161	52,15	51,26	58,95	7,00	7,50	59,01	7,10	7,65
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	125—126/2	C ₁₀ H ₁₅ NOS	54,9	1,0592	1,5137	55,96	55,65	60,57	7,95	7,50	60,91	7,61	7,10
Пентаметилен		142—143/3	C ₁₁ H ₁₅ NOS	67,3	1,1095	1,5300	57,90	58,07	62,88	7,00	6,46	63,11	7,18	6,70

Отщепление метанола от метоксиизотиоцианкетонров. Отщепление метанола проводилось при перегонке в небольшом вакууме метоксиизотиоцианкетонров IV с *n*-толуолсульфокислотой. Некоторые константы полученных β,β-диалкил-β-изотиоцианэтилвинилкетонров V приведены в таблице 5.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 XII 1967

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XVIII. ՌՈՂԱՆԱԶՐԱԾՆԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ β,β-ԴԻԱԿԻԼԴԻՎԻՆԻԼ- եվ β,β-ԴԻԱԿԻԼՎԻՆԻԼ-β'-ՄԵԹՕՐՍԻԼԹԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻՆ ԾՄԲՐԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ռ. Մ. ԿԱԶԱՏՐՅԱՆ, Ս. Կ. ՓԻՐԵՆՅԱՆ եվ Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Աշխատանքում ցույց է տրված, որ β,β-դիալկիլդիվինիլ- I, β,β-դիալկիլվինիլ-β'-մեթօքսիկետոնները II, ծծմբական թթվի ներկայությամբ ռոդանաչրածին են միացնում, առաջացնելով համապատասխանաբար β,β-դիալկիլվինիլ-β'-իզոթիոցիանէթիլ- III և β,β-դիալկիլ-β'-իզոթիոցիան -β-մեթօքսիէթիլկետոններ IV: Վերջիններից մեթանոլ պոկելով ստացվել են համապատասխան β,β-դիալկիլ-β-իզոթիոցիանէթիլվինիլկետոններ V: Մեթօքսիկետոնները II քլ-կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելով ստացվել են համապատասխան մեթօքսիկետոնները VI: Վերջինները ռոդանաչրածին հետ առաջացնում են β,β-դիալկիլէթիլ-β'-իզոթիոցիանէթիլկետոններ VII:

Ռեակցիայի պայմաններն ու ստացված միացությունների որոշ հաստատությունները բերված են 1—5 աղյուսակներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, А. Х. Хоменко, Изв. АН СССР, ОХН, 1944, 137; И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 314.
2. И. Н. Назаров, В. М. Романов, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 453.
3. С. А. Вартамян, С. К. Пиреян, Р. В. Токмаджян, Арм. хим. ж., 19, 643 (1966).
4. С. А. Вартамян, С. К. Пиреян, Р. М. Хачатрян, Арм. хим. ж., 21, 177 (1968).
5. Пат. США 2.395.453 [С. А., 40, 3467 (1946)]: R. A. Mathes, F. D. Stewart, F. Swedish, Jr, J. Am. Chem. Soc., 70, 1452 (1948); Б. В. Унковский, Л. А. Игнатова, М. М. Донская, М. Г. Зайцева, Проблемы орг. синтеза, Изд. „Наука“, Москва, 1965, стр. 202.
6. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 552.

СИНТЕЗ ГЕРБИЦИДОВ

ЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ О- α -N-АЦЕТИЛАМИНО- β,β,β -ТРИХЛОРЭТИЛ-ГЛИКОЛЕВЫХ КИСЛОТ

В. В. ДОВЛАТЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

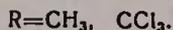
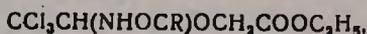
В качестве возможных гербицидов группы О-замещенных производных гликолевой кислоты синтезированы этиловые эфиры О- α -N-ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолевых кислот. Синтез этих соединений осуществлен цианметилированием полученных ранее α,β,β,β -тетрахлорэтиламидов карбоновых кислот с последующим превращением полученных О- α -N-ацетиламино- β,β,β -трихлорэтоксиацетонитрилов в намеченные продукты. Строение последних доказано встречным синтезом.

Из числа полученных соединений в качестве гербицида определенный интерес представляет О- α -N-ацетиламино- β,β,β -трихлорэтоксиацетонитрил, который подавляет рост злаков и практически не влияет на развитие бобов.

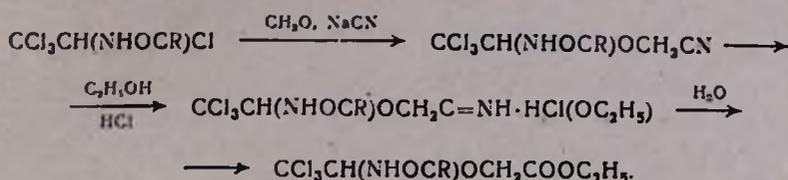
Высокая гербицидная активность препаратов типа 2,4-Д, фактически являющихся О-галоидарилгликолевыми кислотами, указывает на то, что О-замещенные производные гликолевой кислоты могут представить определенный интерес, в качестве средств борьбы с сорной растительностью.

С учетом этого и с целью получения гербицидных препаратов повышенной активности, нами ранее были получены этиловые эфиры О-арилоксиацетилгликолевых кислот, из которых этиловый эфир О-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты (препарат 50) нашел практическое применение в борьбе с двудольными сорняками в посевах зерновых культур [1].

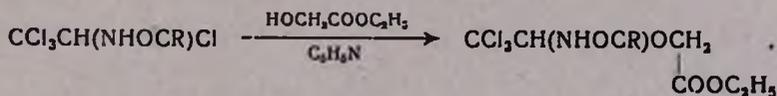
В настоящей статье описываются синтез и результаты предварительных испытаний этиловых эфиров О- α -N-ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолевых кислот общей формулы:



В качестве исходных продуктов для синтеза необходимых эфиров, были взяты α,β,β,β -тетрахлорэтиламиды карбоновых кислот. Было установлено, что указанные хлориды под действием смеси формальдегида и цианистого натрия, подобно хлорангидридам кислот, образуют ожидаемые нитрилы. Последние под действием этилового спирта и хлористого водорода легко переходят в соответствующие хлористоводородные соли иминоэфиров, которые затем, разлагаясь водой, дают этиловые эфиры О- α -N-ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолевых кислот:



Строение полученных соединений было доказано их встречным синтезом—взаимодействием исходных хлоридов с этилгликолятом в присутствии пиридина:



Физиологическая активность этих соединений изучалась на фоне ранее синтезированных гербицидов— α -окси- β,β,β -трихлорэтиламидов уксусной и трихлоруксусной кислот.

По предварительным данным наиболее высокую гербицидную активность проявляют промежуточные O - α - N -ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолонитрилы.

Особенно нужно отметить O - α - N -ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолонитрил, который по сравнению с этиловым эфиром O - α - N -трихлорацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолевой кислоты содержит на одну CCl_3CO токсифорную группу меньше, но в дозах 6 и 12 мг/кг воздушно-сухой почвы полностью уничтожает пшеницу и овсюг. Доза 3 мг/кг препарата также оказала фототоксическое действие: при этом накопление зеленой массы пшеницы было подавлено на 60, овсюга — на 50 и кукурузы — на 77,3%.

Эти предварительные данные были подтверждены новым опытом, где гербицидная активность O - α - N -ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолонитрила изучалась на фоне α -окси- β,β,β -трихлорэтилацетамида. Выяснилось, что O - α - N -ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолонитрил по гербицидной активности превосходит α -окси- β,β,β -трихлорэтилацетамид (см. табл.).

Данные таблицы свидетельствуют также, что O - α - N -ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолонитрил, в отличие от α -окси- β,β,β -трихлорацетамида, практически не влияет на рост и развитие гороха, следовательно, в перспективе он может быть применен в качестве противозлакового гербицида в посевах бобовых.

Таблица

Действие O - α - N -ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолонитрила и α -окси- β,β,β -трихлорацетамида на растения

Соединения	Доза препарата, мг/кг	Кукуруза	Горох	Пшеница	Овсюг
Контроль	—	100	100	100	100
$\text{CH}_3\text{CONHCCHCl}_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{OCH}_2\text{CN}$	3	52,5	102,8	—	35,5
	6	30,0	108,3	—	16,0
	12	5,0	97,2	—	—
$\text{CH}_3\text{CONHC}(\text{OH})\text{CCl}_3$	3	65,0	77,7	42,3	34,2
	6	45,0	61,1	23,5	31,6
	12	37,5	75,0	—	23,7

Экспериментальная часть

О-α-N-Ацетиламино-β,β,β-трихлорэтилгликолонитрил. В минимальном количестве воды растворяют 3,2 г (0,065 моля) цианистого натрия и при охлаждении ледяной водой по каплям приливают 5,1 г (0,068 моля) 40%-ного формалина. Продолжая перемешивание и охлаждение, маленькими порциями добавляют 13,5 г (0,060 моля) α,β,β,β-тетрахлорэтилацетамида, перемешивают еще час и отсасывают продукт реакции. Выход 12,4 г (86,77%), т. пл. 116—118°. Найдено %: N 11,56. $C_8H_7O_2N_2Cl_3$. Вычислено %: N 11,40.

Аналогичным путем получен *О-α-N-трихлорацетиламино-β,β,β-трихлорэтилгликолонитрил.* Выход 81,6% теории, т. пл. 72—73°. Найдено %: N 7,90. $C_8H_4O_2N_2Cl_6$. Вычислено %: N 8,00.

Солянокислая соль О-α-N-ацетиламино-β,β,β-трихлорэтоксиацетиламиноэтилового эфира. Через смесь 7,0 г (0,028 моля) *О-α-N-ацетиламино-β,β,β-трихлорэтилгликолонитрила* с 25 мл абсолютного эфира и 1,5 г (0,032 моля) абсолютного этилового спирта, при охлаждении льдом и солью, пропускают сухой ток хлористого водорода до насыщения и смесь оставляют на ночь. На следующий день продукт реакции отфильтровывают и несколько раз промывают абсолютным эфиром. Выход 7,3 г (71,4%), т. разл. 99—101°.

Аналогичным путем получают солянокислую соль *О-α-N-трихлорацетиламино-β,β,β-трихлорэтоксиминоэтилового эфира.* Выход 77,7%, т. разл. 102—104°.

Этиловый эфир О-α-N-ацетиламино-β,β,β-трихлорэтилгликолевой кислоты. 11,0 г (0,033 моля) солянокислой соли *О-α-N-ацетиламино-β,β,β-трихлорэтоксиацетиламиноэтилового эфира* перемешивают с 15 мл воды и оставляют при комнатной температуре в течение 2 часов. Выпадает белый осадок этилового эфира *О-α-N-ацетиламино-β,β,β-трихлорэтилгликолевой кислоты*, который отфильтровывают. Выход 7 г (71,4%), т. пл. 72—74°. Найдено %: N 5,00. $C_8H_{12}O_4NCl_3$. Вычислено %: N 4,82.

Аналогичным путем получен этиловый эфир *О-α-N-трихлорацетиламино-β,β,β-трихлорэтилгликолевой кислоты.* Выход 91,7%, т. пл. 59—61°. Найдено %: N 4,04. $C_8H_6O_4NCl_6$. Вычислено %: N 3,73%.

Армянский сельскохозяйственный институт

Поступило 8 VI 1967

ՀԵՐՔԻՑԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Օ-α-N-ԱՅԵՏԻԼԱՄԻՆԱ-β,β,β-ՏՐԻ-ԲԼՈՐԷԹԻԼԳԼԻԿՈԼԱԲԹՈՒՆԵՐԻ ԷԹԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ ԵՎ Կ. Ա. ԷԼԼԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Գլխավորաթիվի Օ-տեղակալված ածանցյալների շարքից սինթեզվել են որպես հնարավոր հերթիցիդներ՝ Օ-α-N-ացետիլամինա-β,β,β-տրիքլորէթիլ-

դիկոլաթթուների էթիլէսթերներ: Սինթեզն իրականացվել է նախապես ստացված կարրոնական թթուների α, β, β -տետրաքլորէթիլամիդների ցիանմեթիլման ճանապարհով ստացված $O-\alpha-N$ -ացետիլամինա- β, β -տրիքլորէթիլգլիկոլանիտրիլները վերը նշված միացութիւնների փոխարկելով: Վերջիններիս կառուցվածքը հաստատված է հանդիպակած սինթեզով:

Ստացված միացութիւններից որպես հերբիցիդ որոշակի հետաքրքրութիւն է ներկայացնում $O-\alpha-N$ -ացետիլամինա- β, β -տրիքլորէթիլգլիկոլանիտրիլը, որը ճնշում է հացազգիների աճը և գործնականորեն չի ազդում լորագգիների վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

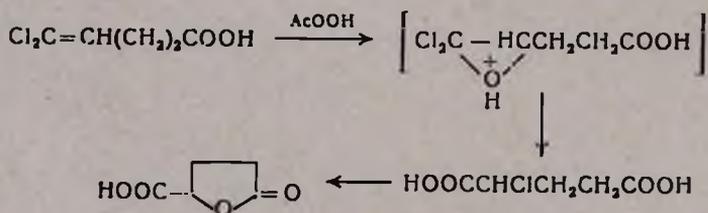
1. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Авторское свидетельство № 755023/23—4, от 11/XII—1961 г.; Авторское свидетельство № 755029/28—4 от 13/VI—1962 г.; Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 475 (1963).

СОПРЯЖЕННОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ
 РЕАГЕНТОВ К ЗАМЕЩЕННЫМ γ,γ -ДИХЛОРАЛЛИЛ-
 УКСУСНЫМ КИСЛОТАМ

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

В концентрированной серной кислоте хлор и бром сопряженно присоединяются к алкил- γ,γ -дихлораллилуксусным кислотам с образованием α -алкил- γ -бутиролактон- γ -карбоновых кислот. В этих условиях йод не присоединяется, что соответствует более низкой электрофильности йода; при этом образуются α -алкилглутаровые кислоты. В уксусной кислоте хлор и бром с алкил- γ,γ -дихлораллилуксусными кислотами дают продукты присоединения галогена по двойной связи. В серной кислоте пропиал- γ,γ -дихлораллилуксусная кислота с формальдегидом образует α -оксиметил- α' -пропилглутаровую кислоту.

В предыдущих сообщениях нами показано, что при окислении надуксусной кислотой соединений, содержащих группировку $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-$, основными продуктами реакции являются хлоркарбоновые кислоты. Если в γ -положении относительно этой группировки есть карбоксильная группа, то образуются γ -лактонокислоты [1]. Недавно нами было установлено, что лактонизация происходит не из промежуточного эпоксидного соединения, как предполагали раньше [2]; сначала дихлорэпоксидное соединение перегруппировывается в замещенную α -хлорглутаровую кислоту, циклизующуюся в лактонокислоту:



Этот факт побудил нас исследовать „сопряженное присоединение“ галогенов к замещенным γ,γ -дихлораллилуксусным кислотам в присутствии концентрированной серной кислоты, предполагая, что это приведет к получению замещенных α -галогенглутаровых кислот и соответствующих лактонокислот [1].

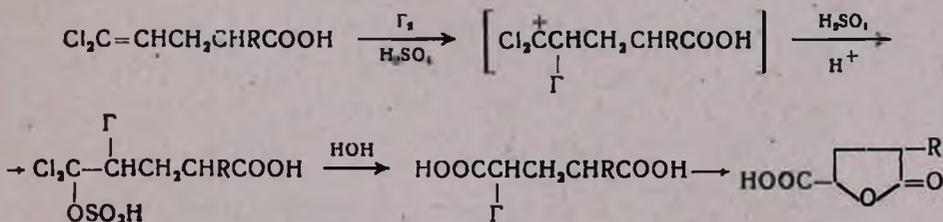
Реакция „сопряженного присоединения“ хлора к гемдихлорвиниловым соединениям в серной кислоте, приводящая к α -хлоркислотам, разработана Несмеяновым, Фрейдлиной и сотрудниками [3] и неоднократно использовалась другими исследователями; в частности было показано, что γ,γ -дихлораллилуксусная кислота в серной кислоте, присоединяя хлор, превращается с очень хорошим выходом в α -хлорглутаровую кислоту [4].

Ранее мы сообщили о получении лактонокислот при реакции брома с замещенными γ,γ -дихлораллилуксусными кислотами в серной кислоте [5]. В настоящей работе мы задались целью исследовать „сопряженное присоединение“ других галогенов для нахождения новых вариантов получения замещенных бутиролактон- γ -карбоновых кислот. Вопросами синтеза бутиролактон- γ -карбоновой кислоты и ее C-замещенных занимались многие авторы [6]. Это главным образом обусловлено тем, что γ -лактонокислоты используются как исходные вещества в синтезе глутаминовых кислот. Мы установили, что в серной кислоте хлор и бром „сопряженно присоединяются“ к замещенным γ,γ -дихлораллилуксусным кислотам; при этом, получают замещенные γ -лактонокислоты [1] с выходами 85–95%. В случае йода не имеет места „сопряженное присоединение“; по-видимому, в этом находит свое отражение влияние силы атакующего электрофила на характер процесса „сопряженного присоединения“; при этом с хорошими выходами образуются продукты присоединения серной кислоты и их дальнейшего превращения — α -замещенные глутаровые кислоты.

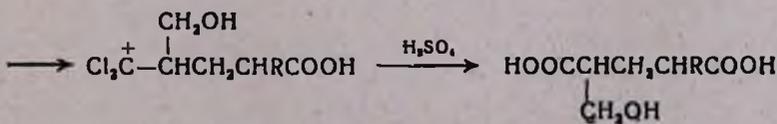
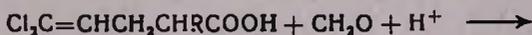
Присоединение галогенов в уксусной кислоте протекает не „сопряженно“; образуются продукты присоединения галогенов (Cl, Br) по двойной связи, идентичные продуктам, полученным в среде четыреххлористого углерода, которые при длительном нагревании с разбавленным раствором едкого натра превращаются в лактонокислоты.

Исследована также реакция формальдегида с пропил- γ,γ -дихлораллилуксусной кислотой в среде концентрированной серной кислоты, что дало возможность оценить зависимость „сопряженного присоединения“ от электрофильности второго компонента (галогена и формальдегида).

„Сопряженное присоединение“ галогенов по кратной связи в серной кислоте протекает по схеме:



а формальдегида

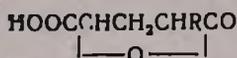


Экспериментальная часть

Хлорирование алкил- γ,γ -дихлораллилуksусных кислот (α -алкил- γ -бутиролактон- γ -карбоновые кислоты). Через смесь 0,5 моля алкил- γ,γ -дихлораллилуksусной кислоты и 20 мл серной кислоты пропускают хлор при 15° до прекращения выделения хлористого водорода. Затем смесь выливают в 50 мл ледяной воды, выделившийся органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки присоединяют к основному слою, при охлаждении промывают разбавленным раствором соды, затем водой. После сушки и отгонки эфира продукт перегоняют в вакууме, и получают α -алкил- γ -бутиролактон- γ -карбоновые кислоты [1]. Выходы α -алкил- γ -бутиролактон- γ -карбоновых кислот, их температуры кипения и плавления приведены в таблице.

Бромирование алкил- γ,γ -дихлораллилуksусных кислот в серной кислоте (α -алкил- γ -бутиролактонов- γ -карбоновые кислоты). К смеси 0,05 моля алкил- γ,γ -дихлораллилуksусной кислоты и 20 мл серной кислоты при 15° по каплям добавляют 0,05 моля брома и при комнатной температуре перемешивают до прекращения выделения галогеноводорода. Затем смесь выливают в 50 мл ледяной воды, экстрагируют эфиром, промывают разбавленным раствором соды, потом водой. После сушки и отгонки эфира продукт перегоняют в вакууме. Данные приведены в таблице.

Таблица



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	Растворитель для перекри- сталлизации
C ₂ H ₅	80 (85)	168—172/4	91—92	Бензол
n-C ₃ H ₇	78 (86)	178—185/4	84—86	CCl ₄
n-C ₄ H ₉	88 (92)	175—178/4	107—108	Бензол
i-C ₃ H ₇	83 (88)	173—175/3	101—102	Бензол

* В скобках указаны выходы лактонокислот, полученных бромированием.

В аналогичных условиях алкил- γ,γ -дихлораллилуksусные кислоты с йодом не вступают в реакцию „сопряженного присоединения“. При этом протекает лишь „сернокислотный гидролиз“ и с очень хорошими выходами образуются α -алкилглутаровые кислоты. Так, из γ,γ -дихлораллилуksусной кислоты получают глутаровую кислоту с выходом 76%, т. пл. 97° [7], из пропил- γ,γ -дихлораллилуksусной кислоты—пропилглутаровую кислоту (94%) с т. пл. 67—68° [8]. Во всех случаях йод возвращается количественно.

Хлорирование изоамил- γ,γ -дихлораллилуксусной кислоты в среде тетрахлорметана. Через раствор 25 г изоамил- γ,γ -дихлораллилуксусной кислоты в 50 мл четыреххлористого углерода пропускают хлор до насыщения и на следующий день отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 2-изоамил-4,5,5,5-тетрахлорпентановой кислоты 24,13 г (73%), т. кип. 185—8°/3 мм, n_D^{20} 1,5110. Найдено %: Cl 45,14. $C_{10}H_{16}Cl_4O_2$. Вычислено %: Cl 45,08.

Аналогичные данные получены при присоединении хлора к изоамил- γ,γ -дихлораллилуксусной кислоте в среде уксусной кислоты. При гидролизе 2-изоамил-4,5,5,5-тетрахлорпентановой кислоты концентрированной азотной кислотой получена α -изоамил- γ -бутиролактон- γ -карбоновая кислота с т. пл. 102° [1].

Бромирование бутил- γ,γ -дихлораллилуксусной кислоты в среде уксусной кислоты. Раствор 12 г бутил- γ,γ -дихлораллилуксусной кислоты и 4,48 г брома в 40 мл уксусной кислоты при комнатной температуре перемешивают до обесцвечивания. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 2-бутил-4,5-дибром-5,5-дихлорпентановой кислоты 14 г (68,6%), т. кип. 196—8°/3 мм, n_D^{20} 1,5198

Аналогичные данные получены при бромировании в четыреххлористом углероде; выход 83%.

При действии на 2-бутил-4,5-дибром-5,5-дихлорпентановую кислоту концентрированной серной кислотой получают α -бутил- γ -бутиролактон- γ -карбоновую кислоту с т. пл. 106° [1].

2-Изоамил-4,5-дибром-5,5-дихлорпентановая кислота. Получают аналогично предыдущей, из изоамил- γ,γ -дихлораллилуксусной кислоты и брома в четыреххлористом углероде. Выход 88%, т. кип. 186—190°/2 мм, n_D^{20} 1,5156.

При кипячении 2-изоамил-4,5-дибром-5,5-дихлорпентановой кислоты с раствором едкого натра (1:2) с 74%-ным выходом получают α -изоамил- γ -бутиролактон- γ -карбоновую кислоту с т. пл. 103° [1].

α -Оксиметил- α' -пропилглутаровая кислота. 8 г параформальдегида при слабом нагревании растворяют в 15 мл концентрированной серной кислоты, охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 10 г пропил- γ,γ -дихлораллилуксусной кислоты и перемешивают при этой температуре (в начале температура постепенно поднимается до 43°) 3 дня, после чего нагревают при 40—45° 10 часов; все время наблюдается выделение хлористого водорода. Полученную массу выливают в 20 мл ледяной воды, органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки присоединяют к основному слою, при охлаждении промывают разбавленным раствором соды, затем водой и перегоняют в вакууме. Получают 7,8 г (80,7%) α -оксиметил- α' -пропилглутаровой кислоты, т. кип. 188—190°/2 мм; n_D^{20} 1,4810, d_4^{20} 1,2009. M_{R_D} найдено 48,32, вычислено 47,96. Найдено %: C 53,10, H 8,27. $C_9H_{16}O_3$. Вычислено %: C 52,94, H 7,84. В ИК спектре поглощения имеются полосы при 1740 cm^{-1} , характерная для C=O группы

в δ -лактонах, при 1710 см^{-1} — для $\text{C}=\text{O}$ кислотах и 3610 см^{-1} — для OH в спиртах.

Ереванский государственный
университет

Поступило 6 VII 1967

ԷԼԵԿՏՐՈՑԻԼ ՌԵՍԳՆԱՆՏՆԵՐԻ ԶՈՒԳՈՐԴՎԱԾ ՄԻԱՑՈՒՄ
ՏՆՂԱԿԱԼՎԱԾ γ, γ -ԴԻՔԼՈՐԱԼԻԼՔԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆՆԵՐԻՆ

Լ. Ա. ՄԱՀԱԿՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ և Վ. Մ. ՇԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Խիտ ծծմբական թթվի միջավայրում քլորը և բրոմը ալկիլ- γ, γ -դի-քլորալիլքացախաթթուների հետ առաջացնում են զուգորդած միացման պրոդուկտների փոխարկման արդյունք՝ α -ալկիլ- γ -բուտիրակտոն- γ -կարբոնաթթուներ: Նույն պայմաններում լողը ռեակցիայի մեջ չի մտնում, որը ըստ երևույթին պետք է բացատրել լողի ալկիլի փոքր էլեկտրոֆիլությամբ: Այս դեպքում լավ ելքերով ստացվում են α -ալկիլզլուտարաթթուներ: Գացախաթթվի և տետրաքլորածխածնի միջավայրում քլորը և բրոմը ալկիլ- γ, γ -դի-քլորալիլքացախաթթուների հետ տալիս են միացման պրոդուկտներ:

Ծծմբական թթվում պրոպիլ- γ, γ -դիքլորալիլքացախաթթուն ֆորմալդեհիդի հետ առաջացնում է α -օքսիմեթիլ- α' -պրոպիլզլուտարաթթու:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, ЖОРХ, 2 1793 (1966); Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, М. Т. Дангян, ЖОРХ, 4, 1588 (1968).
2. В. А. Гарибян, Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 19, 812 (1966).
3. А. Н. Несмянов, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина, ДАН СССР, 103, 1029 (1955).
4. Японский пат. 2460 (1965); РЖХ, 1966, 24Н27П; Пат. США, 3256325 (1966); РЖХ 1967, 17Н66П.
5. Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 19, 815 (1966).
6. Японский пат. 333165 (1958); [С. А., 53, 6091 (1959)]; Пат. США, 2,833,786; [С. А., 52, 14664 (1958)]; Пат. США, 2,962,528; [С. А., 55, 7295 (1961)]; Сп. Такаэсу, J. Chem. Soc. Japan, 84, 191, A14 (1963).
7. Сл. орг. соед., ИЛ, т. II, Москва, 1949, стр. 120.
8. Сл. орг. соед., ИЛ, т. III, Москва, 1949, стр. 528.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

III. СИНТЕЗ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ 8,8-ДИХЛОРОКТЕН-7 И 10,10-ДИХЛОРДЕЦЕН-9-ОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ В β' -ЗАМЕЩЕННЫЕ α -ХЛОРПРОБКОВЫЕ И -СЕБАЦИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

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

По Арндту—Айстерту из 2-замещенных 7,7-дихлоргептен-6- и 9,9-дихлорнонен-8-овых кислот синтезированы 3-замещенные 8,8-дихлороктен-7- и 10,10-дихлордецен-9-овые кислоты и их этиловые эфиры.

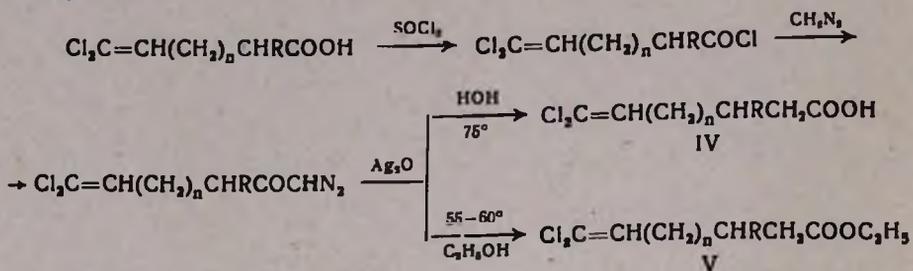
Окислением последних перекисью водорода в уксусном ангидриде получены β' -замещенные α -хлорпробковые и себациновые кислоты и их ω -моноэтиловые эфиры соответственно.

В предыдущих работах нами показано, что карбоновые кислоты, имеющие $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}$ -группировку и их этиловые эфиры при окислении перекисью водорода в уксусном ангидриде с хорошими выходами превращаются в α -хлордикарбоновые кислоты и их моноэтиловые эфиры соответственно [1]. Исключение из этого правила составляют только замещенные γ, γ -дихлораллилуксусные кислоты; кислоты, содержащие в γ -положении к дихлорвинильной группе карбоксильную группу, превращаются в α -замещенные γ -бутиролактон- γ -карбоновые кислоты [2]. По этому, очень простому методу, нами синтезированы α' -замещенные- α -хлорпимелиновые и -азелаиновые кислоты и их ω -моноэтиловые эфиры, которые были успешно применены в синтезе α' -замещенных α -аминопимелиновых и -азелаиновых кислот [3].

В настоящей работе мы осуществили синтез других замещенных кислот, с четным числом углеродных атомов, а именно β' -замещенных α -хлорпробковых и -себациновых кислот. Этой цели достигли путем удлинения цепи полученных ранее 2-замещенных 7,7-дихлоргептен-6- и 2-замещенных 9,9-дихлорнонен-8-овых кислот [4] на CH_2 группу по реакции Арндта-Айстерта [5].

В данном случае возникал вопрос, не будет ли diazometan взаимодействовать с двойной связью дихлорвинильной группы аналогично фторзамещенным олефинам? [6]. Однако опыты показали, что основным продуктом реакции хлорангидридов вышеуказанных кислот является следующий гомолог и двойная связь заметно не затрагивается; выход основных продуктов, как правило, не превышает 60—65%, при проведении реакции в водной среде, но лучшие выходы (70—85%) получаются при проведении реакции в спиртовом растворе.

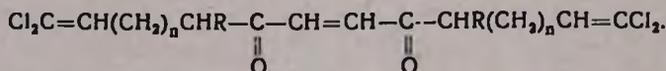
Таким образом, из 2-замещенных 7,7-дихлоргептен-6- и 2-замещенных 9,9-дихлорнонен-8-овых кислот получены 3-замещенные 8,8-дихлороктен-7- и 3-замещенные 10,10-дихлордецен-9-овые кислоты и их этиловые эфиры. Проведенные реакции можно выразить следующей схемой:



$n=3,5$, IV R=H; $n=3$ Va R=H, Vb R=C₄H₉; $n=5$ Vv R=H, Vg R=C₃H₇.

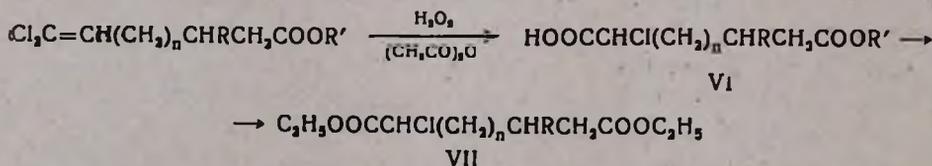
Из них известна [7] кислота IV R=H.

Во всех случаях при перегонке хвостовых фракций получается 10—20% высококипящих продуктов. По данным элементарного анализа и ИК спектров поглощения (в спектре имеются полосы поглощения: 1735 см⁻¹, характерная для С=О группы в сопряжении, 1622 см⁻¹, характерная для —СН=СCl₂ группы) эти вещества, по-видимому, представляют собой продукты димеризации промежуточных карбенов строения:



Наличие карбонильной группы доказано получением 2,4-динитрофенилгидразонов.

Окислением IV и V по методу, описанному нами ранее [1], с хорошими выходами получены соединения, в которых дихлорвинильная группа замещена —СНClCOOH группой.



$n=3$ VIa R=H, R'=H; $n=5$ VIg R=H, R'=H;
 VIб R=H, R'=C₂H₅; VIд R=H, R'=C₂H₅;
 VIв R=C₄H₉, R'=C₂H₅; VIе R=C₃H₇, R'=C₂H₅.

Для обеспечения удовлетворительных выходов VIб и VIд, нужно сильно уменьшить количество воды в реакционной смеси; этого можно достичь добавлением большого избытка уксусного ангидрида; иначе вместо моноэфира получается дикарбоновая кислота.

Экспериментальная часть

Диазометан получен из нитрозометилмочевины по прописи [8]. Исходные 2-замещенные 7,7-дихлоргептен-6- и 2-замещенные 9,9-дихлорнонен-8-овые кислоты получены малоновым синтезом [4]. Хлорангидриды тех же кислот получены при помощи тионилхлорида.

Хлорангидрид 7,7-дихлоргептен-6-овой кислоты имеет т. кип. $93-94\frac{1}{2}$ мм, n_D^{20} 1,4910, d_4^{20} 1,2844; MR_D найдено 48,58, $C_7H_5Cl_3O$ вычислено 48,52.

Хлорангидрид 2-бутил-7,7-дихлоргептен-6-овой кислоты имеет т. кип. $128-130\frac{1}{3}$ мм, n_D^{20} 1,4825, d_4^{20} 1,2153; MR_D найдено 67,2, $C_{11}H_{17}Cl_3O$ вычислено 66,92.

Хлорангидрид 9,9-дихлорнонен-8-овой кислоты имеет т. кип. $120-121\frac{1}{3}$ мм, n_D^{20} 1,4867, d_4^{20} 1,2071; MR_D найдено 57,97, $C_9H_{13}Cl_3O$ вычислено 57,92.

Хлорангидрид 2-пропил-9,9-дихлорнонен-8-овой кислоты имеет т. кип. $138-139\frac{1}{3}$ мм, n_D^{20} 1,4832, d_4^{20} 1,4517; MR_D найдено 71,62, $C_{12}H_{18}Cl_3O$ вычислено 71,52.

8,8-Дихлороктен-7-овая кислота. Эфирный раствор 21,5 г хлорангидрида 7,7-дихлоргептен-6-овой кислоты при 0° медленно прибавляют к 400 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 30,9 г нитрозометилмочевины. В ходе реакции выпадает масса мелких, плохо оформленных кристаллов. После прибавления хлорангидрида реакционную смесь оставляют стоять при комнатной температуре 1 час. Эфир и избыток диазометана отгоняют при комнатной температуре под уменьшенным давлением. Оставшуюся густую массу желтого цвета (диазокетон) растворяют в 320 мл диоксана и медленно, при перемешивании прибавляют при 75° к суспензии 11 г свежесажженной окиси серебра в 400 мл водного раствора 17,4 г тиосульфата натрия. После бурного выделения азота оставляют на 2 часа при той же температуре, затем фильтруют, прозрачный фильтрат подкисляют разбавленной азотной кислотой и экстрагируют эфиром. Из эфирного экстракта обработкой 10%-ным раствором едкого натра отделяют кислые продукты, щелочной раствор подкисляют соляной кислотой и экстрагируют хлороформом. После отгонки хлороформа остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 8,8-дихлороктен-7-овой кислоты $139-140\frac{1}{3}$ мм, выход—13,7 г (65,2%), n_D^{20} 1,4858, d_4^{20} 1,2114; MR_D найдено 49,98, вычислено 49,95. Найдено %: С 45,54, Н 5,69, Cl 33,68. $C_8H_{12}Cl_2O_2$. Вычислено %: С 45,50, Н 5,68; Cl 33,65.

По литературным данным [7], т. кип. $128-129\frac{1}{1}$ мм, n_D^{20} 1,4859, d_4^{20} 1,2120.

Фракционированием эфирного раствора в вакууме получают 3,1 г вещества с т. кип. $218-220\frac{1}{3}$ мм, n_D^{20} 1,5148, d_4^{20} 1,2248; MR_D найдено 94,98, вычислено 95,90. Найдено %: С 49,82, Н 5,19, Cl 36,92, $C_{10}H_{20}Cl_4O_2$. Вычислено %: С 49,74, Н 5,18, Cl 36,78. В ИК спектре обнаружены: 1735 см^{-1} характерная полоса поглощения сопряженной $C=O$ группы, 1622 см^{-1} характерная для $-HC=CCl_2$ группы.

бис-2,4-Динитрофенилгидразон. т. пл. 152° (спирт). Найдено %: С 45,16, Н 3,84, Cl 19,20, N 15,29. $C_{28}H_{18}Cl_4NO_8$. Вычислено %: С 45,04, Н 3,75, Cl 19,34, N 15,13. По этим данным вещество охарактеризовано как 1,1,16,16-тетрахлоргексадекатриен-1,8,15-дион-7,10.

Аналогичным образом из 24,9 г хлорангидрида 9,9-дихлорнонен-8-овой кислоты получено 15 г (62,8%) 10,10-дихлордецен-9-овой кислоты, т. кип. $144-145^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4828, d_4^{20} 1,1516; MR_D найдено 59,22, вычислено 59,18. Найдено %: С 50,83, Н 6,71, Cl 29,74. $C_{10}H_{16}Cl_2O_2$. Вычислено %: С 50,60; Н 6,69, Cl 29,70.

Попытка перегонки эфирного экстракта привела к сильному разложению.

Этиловый эфир 8,8-дихлороктен-7-овой кислоты получают медленным прибавлением суспензии 2,7 г окиси серебра в 50 мл спирта к 280 мл спиртового раствора 20 г диазокетона (полученного из диазометана и хлорангидрида 7,7-дихлоргептен-6-овой кислоты) при перемешивании и температуре $55-60^{\circ}$, затем добавляют около 0,5 г животного угля, кипятят 2 часа, фильтруют горячий раствор, спирт удаляют, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию кипящую при $104-105^{\circ}/3$ мм. Выход 18,2 г (83,3%), n_D^{20} 1,4738, d_4^{20} 1,1308; MR_D найдено 59,36, вычислено 59,30. Найдено %: С 50,25, Н 6,81, Cl 29,82. $C_{16}H_{16}Cl_2O_2$. Вычислено %: С 50,20, Н 6,69, Cl 29,70.

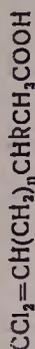
Аналогично получены и другие этиловые эфиры, данные о которых приведены в таблице 1.

α -Хлорпробковая кислота. Смесь 21,1 г (0,1 моля) 8,8-дихлороктен-7-овой кислоты, или 23,92 г (0,1 моля) ее этилового эфира, 50—75 мл уксусного ангидрида и 45 мл 30%-ного пергидрола при перемешивании нагревают при $50-70^{\circ}$ до прекращения обесцвечивания индикатора — метилрота или метилоранжа (30—35 часов). Отгоняют уксусную кислоту, а кристаллический остаток перекристаллизуют из хлороформа. Выход α -хлорпробковой кислоты 15,6 г (75%), т. пл. $98-99^{\circ}$. Найдено %: С 46,8, Н 6,26, Cl 17,08. $C_8H_{13}ClO_4$. Вычислено %: С 46,04, Н 6,23, Cl 17,02. Литературные данные [9]: т. пл. $98-99^{\circ}$.

Аналогичным образом получена α -хлорсебациновая кислота. Взято: 11,9 г (0,05 моля) 10,10-дихлордецен-9-овой кислоты или 13,4 г (0,05 моля) ее этилового эфира, 45—55 мл уксусного ангидрида и 25 мл 30%-ного пергидрола. Выход α -хлорсебациновой кислоты 9,8 г (82,4%), т. пл. 128° (хлороформ—эфир). Найдено %: С 50,79, Н 7,21, Cl 15,05. $C_{10}H_{17}ClO_4$. Вычислено %: С 50,74, Н 7,18, Cl 15,01.

Моноэтиловые эфиры β' -замещенных α -хлорпробковых и -себациновых кислот. Опыты проводились аналогично предыдущему. Берут 0,1 моля этилового эфира 3-замещенной 8,8-дихлороктен-7 или 10,10-дихлордецен-9-овой кислоты, 150—175 мл уксусного ангидрида и 45 мл 30%-ной перекиси водорода. Константы приведены в таблице 2.

Таблица 1



n	R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ, %					
							найдено	вычислено	C		H		Cl	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
3	H	C ₁₀ H ₁₈ Cl ₂ O ₂	83,3	104—105/3	1,4738	1,1125	59,24	59,30	50,26	50,20	6,72	6,69	29,81	29,70
3	C ₄ H ₉	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₂ O ₂	71,4	130—131/3	1,4698	1,0556	77,42	77,50	56,92	56,95	8,18	8,13	24,15	24,06
5	H	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₂ O ₂	80,0	131—132/3	1,4712	1,0878	68,42	68,30	54,02	53,93	7,51	7,49	26,62	26,59
5	C ₃ H ₇	C ₁₅ H ₂₆ Cl ₂ O ₂	70,7	168—170/4	1,4678	1,0548	82,14	82,10	58,34	58,25	8,47	8,41	23,05	22,97

Таблица 2



n	R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ, %					
							найдено	вычислено	C		H		Cl	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
3	H	C ₁₀ H ₁₇ ClO ₄	48,2	176—180/3	1,4748	1,1780	56,49	56,457	50,77	50,74	7,42	7,40	15,12	15,01
3	C ₄ H ₉	C ₁₄ H ₂₅ ClO ₄	53,8	188—191/3	1,4762	1,0983	75,12	74,12	57,48	57,48	8,56	8,54	12,18	12,13
5	H	C ₁₂ H ₂₁ ClO ₄	45,6	186—189/3	1,4724	1,1273	65,74	65,69	54,85	54,81	7,98	7,93	13,44	13,42
5	C ₃ H ₇	C ₁₅ H ₂₇ ClO ₄	57,2	196—200/3	1,4736	1,0825	79,63	79,55	58,17	58,72	8,84	8,80	11,62	11,58

C₂H₂OOSn(Si(CH₃)_n)_nSnRCH₂SOOS₂C₂H₅

Таблица 3

п	R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °C/мм	D ₂₀ ^ж	d ₂₀ ^ж	MRD		Анализ, %					
							найдено	вычислено	C		H		Si	
3	H	C ₁₂ H ₁₂ O ₄	94,6	128—132/3	1,4562	1,0908	65,92	65,80	54,49	54,44	7,98	7,94	13,62	13,42
3	C ₄ H ₆	C ₁₆ H ₁₆ O ₄	93,2	151—153/3	1,4592	1,0391	84,32	84,28	60,62	60,0	9,74	9,48	11,82	11,76
5	H	C ₁₄ H ₁₅ O ₄	92,5	158—162/3	1,4584	1,0624	75,04	75,16	57,65	57,43	8,72	8,54	12,28	12,13
5	C ₂ H ₄	C ₁₂ H ₁₁ O ₄	90,8	191—192/4	1,4596	1,0270	88,90	88,12	61,12	60,98	9,32	9,26	10,82	10,61

Диэтиловые эфиры β' -замещенных α -хлорпробокковых и -себаценовых кислот VII. Получены из VIa-e через хлорангидриды при помощи тионилхлорида. Константы приведены в таблице 3.

Ереванский государственный университет

Поступило 25 X 1967

ՄՈԼԵԿՈՒԼՅԱՐ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

III. 3-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 8,8-ԴԻՔԼՈՐՕՎՏԵՆ-7- ԵՎ 3-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 10,10-ԴԻՔԼՈՐԴԵՑԵՆ-9-ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՈՒ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ β' -ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ α -ՔԼՈՐՊՑԱՆԱ- ԵՎ -ՍԵՐԱՑԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ

Լ. Ա. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ ԵՎ Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է 3-տեղակալված 8,8-դիքլոր-օկտեն-7- և 10,10-դիքլորդեցեն-9-թթուների և նրանց էսթերների ստացումը 7,7-դիքլորհեպտեն-6- և 9,9-դիքլորնոնեն-8-թթուների քլորանհիդրիդներից Արնդտ-Այստերտի ռեակցիայով: Որպես կողմնակի պրոդուկտներ անջատվել են նաև դիկետոններ, որոնք հանդիսանում են դիազոկետոնի դիմերիզացիայի արդյունք:

Դիկետոնների ստրուկտուրան հաստատվել է ինչպես ֆիզիկո-քիմիական հաստատունների, այնպես էլ կլանման սպեկտրների միջոցով: Ստացված թթուների և նրանց էսթերների օքսիդացումից քացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում պերհիդրոլով ստացվել են համապատասխան α -քլոր- β' -տեղակալված խցանա- և -սերացինաթթուները և նրանց համապատասխան մոնոէթիլէսթերները, իսկ վերջիններիս էսթերիֆիկացումից՝ համապատասխան դիէթիլէսթերները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 1951 (1967).
2. Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, ЖОРХ, 2, 1793 (1966).
3. Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 828, 893 (1967).
4. Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 372 (1967).
5. F. Arndt, В. Elstert, Ber., 68, 204 (1935); 69, 1805 (1936); Новые методы препаративной органической химии, ИЛ, 1950, стр. 133.
6. И. Л. Кнунянц, Г. Я. Петрова, Изв. АН СССР, серия хим., 1967, 71.
7. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 40.
8. Общий практикум по органической химии, Москва, 1965, стр. 532.
9. А. Н. Несмеянов, В. И. Кост, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, 103, 1029 (1955).

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ β-МЕРКАПТОЭТИЛАМИНА

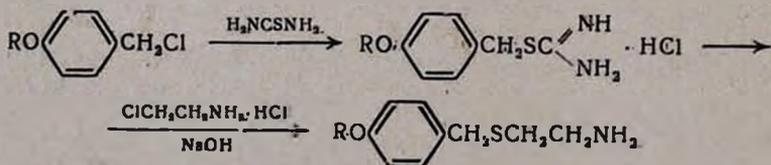
А. А. АРОЯН и Т. Р. ОВСЕПЯН

Синтезирован ряд производных β-меркаптоэтиламина с целью исследования их защитных свойств против радиации. Исходя из этих аминов синтезированы N-[β-(4-алкоксибензилмеркапто)-этил]-N'-фенилтиомочевины и β-(4-алкоксибензилмеркапто)-этилгуанидины, представляющие интерес в качестве возможных противотуберкулезных и гипотензивных веществ.

Самыми эффективными средствами против лучевой болезни в настоящее время являются β-меркаптоэтиламин (меркамин) и вещества, инициирующие кислородную недостаточность [1]. При изыскании путей химической защиты против радиации большой интерес представляют также производные β-меркаптоэтиламина.

Известны некоторые пути синтеза производных 2-меркаптоэтиламина [2]. Общепринятым методом получения S-замещенных производных β-меркаптоэтиламина является взаимодействие натрий- или калиймеркаптитов с β-аминоэтилхлоридом. Однако этот метод имеет ряд недостатков, связанных с токсичностью и неприятным запахом меркаптанов, а также с неустойчивостью аминоэтилхлорида.

Ранее были разработаны способы получения S-замещенных кислот, аминоэфиров и нитрилов, исходя из хлористоводородных солей S-замещенной изотиомочевины [3]. В продолжении этих работ нами была предпринята разработка нового способа получения S-(4-алкоксибензилзамещенных) производных β-меркаптоэтиламина [4], устраняющего вышеуказанные недостатки и обеспечивающего высокие выходы конечных продуктов. В качестве исходных продуктов применялись хлористоводородные соли S-(4-алкоксибензил)изотиомочевины [5] и аминоэтилхлоридхлоргидрат — доступные и весьма устойчивые соединения. Реакция проводилась в водноспиртовом растворе согласно приведенной схеме.



R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, *изо*-C₃H₇, C₄H₉, *изо*-C₄H₉, C₅H₁₁, *изо*-C₅H₁₁.

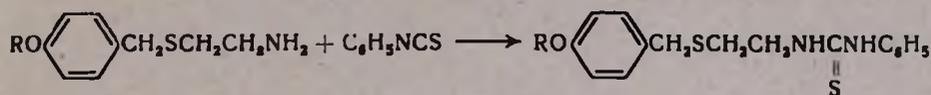
β-(4-Алкоксибензилмеркапто)-этиламины быстро карбонизируются на воздухе; поэтому анализировались их хлоргидраты.

Полученные первичные амины применены в синтезе соединений, представляющих интерес для фармакологических исследований.

Известно, что серусодержащие противотуберкулезные препараты имеют два ароматических остатка, связанных с атомами азота тиомочевины, и атомы водорода при азоте тиомочевины. Алкоксильная группа, введенная в бензольное кольцо, благоприятствует противотуберкулезной активности [6].

Было интересно проследить изменение противотуберкулезных свойств такого рода соединений, у которых расстояние между азотом тиомочевины и алкоксифенильной группой удлиняется введением метилмеркаптоэтильной группы. Исходя из этого, нами были синтезированы производные тиомочевины, содержащие фенильную группу у одного атома азота и 4-алкоксибензилмеркаптоэтильную группу у второго атома тиомочевины.

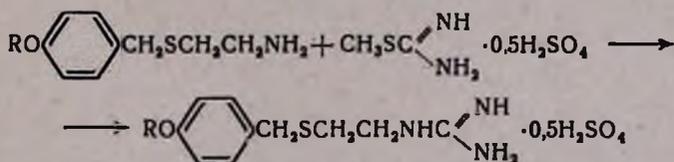
N-[β-(4-Алкоксиметилмеркапто)-этил]-N'-фенилтиомочевины получены взаимодействием β-(4-алкоксибензилмеркапто)-этиламина с фенилизотиоцианатом.



R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, *изо*-C₃H₇, C₄H₉, *изо*-C₄H₉, C₅H₁₁, *изо*-C₅H₁₁.

4-Алкоксибензилмеркаптоэтиламина использованы также для получения веществ с возможной симпатолитической активностью—производных гуанидина. В патентной литературе известно соединение этой структуры, которое блокирует периферическую симпатическую нервную систему [7].

Исходя из β-(4-алкоксибензилмеркапто)-этиламина и S-метил-изотиомочевины получены гуанидины, в которых меркаптоэтильная

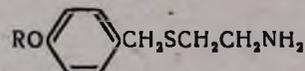


группа отделена от фенильного радикала метиленовой группой.

Сульфаты β-(4-алкоксибензилмеркапто)-этилгуанидинов устойчивые кристаллические вещества с высокими температурами плавления.

Сделана попытка получения трехзамещенных гуанидинов с различными заместителями у атомов азота. С этой целью взаимодействием N-[β-(4-метоксибензилмеркапто)-этил]-N'-фенилтиомочевины с йодистым метилом был получен йодгидрат S-метил-N-[β-(4-алкоксибензилмеркапто)-этил]-N'-фенилизотиомочевины. Однако дальнейшее взаимодействие полученного соединения с первичными аминами (метиламин, этиламин) не привело к определенным соединениям. В результате получались маслообразные вещества, которые при обработке или длительном стоянии не закристаллизовались. Опыты в этом направлении продолжаются.

Таблица 1



R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Молекулярная формула хлоргидрата	Т. пл. хлоргидрата, °С	Анализ хлоргидрата, %					
										N		S		Cl	
						найдено	вычислено			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	71,4	152—154/1	C ₁₀ H ₁₅ NOS	1,1127	1,5732	58,41	57,93	C ₁₀ H ₁₆ CINOS	165—167	6,12	5,98	14,33	13,71	15,64	15,17
C ₂ H ₅	86,7	153—155/0,5	C ₁₁ H ₁₇ NOS	1,0802	1,5648	63,72	62,55	C ₁₁ H ₁₈ CINOS	215—217	5,67	5,65	12,52	12,94	14,73	14,31
C ₃ H ₇	57,5	164—166/1	C ₁₂ H ₁₉ NOS	1,0705	1,5568	68,36	67,17	C ₁₂ H ₂₀ CINOS	210—212	5,60	5,35	11,92	12,25	13,97	13,55
изо-C ₃ H ₇	60,1	160—165/1	C ₁₂ H ₁₉ NOS	1,0703	1,5556	67,59	67,17	C ₁₂ H ₂₀ CINOS	228—230	5,47	5,35	12,01	12,25	14,05	13,55
C ₄ H ₉	76,2	165—167/0,5	C ₁₃ H ₂₁ NOS	1,0419	1,5503	73,18	71,79	C ₁₃ H ₂₂ CINOS	251—253	5,00	5,08	12,07	11,62	13,10	12,85
изо-C ₄ H ₉	72,5	158—160/0,5	C ₁₃ H ₂₁ NOS	1,0406	1,5452	72,64	71,79	C ₁₃ H ₂₂ CINOS	243—244	4,88	5,08	12,02	11,62	12,90	12,85
C ₅ H ₁₁	63,6	171—172/0,5	C ₁₄ H ₂₃ NOS	1,0538	1,5552	77,14	76,41	C ₁₄ H ₂₄ CINOS	242—244	4,67	4,83	10,57	11,06	11,87	12,24
изо-C ₅ H ₁₁	69,2	171—173/0,5	C ₁₄ H ₂₃ NOS	1,0289	1,5438	77,75	76,41	C ₁₄ H ₂₄ CINOS	220—221	5,11	4,83	11,33	11,06	12,76	12,24

Экспериментальная часть

β -(Алкоксибензилмеркапто)-этиламин. К раствору 0,1 моля хлористоводородной соли S-(4-алкоксибензил)-изотиомочевины в 50 мл этанола при нагревании и перемешивании прикапывают раствор 0,5 моля едкого натра в 200 мл 50%-ного этанола. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 0,15 моля хлоргидрата β -аминоэтилхлорида и продолжают перемешивание 2 часа при комнатной температуре и 4 часа при нагревании на водяной бане. Отгоняют этанол, маслянистый слой экстрагируют эфиром, эфирный экстракт высушивают сульфатом натрия и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме.

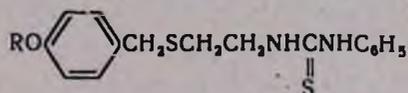
Хлоргидраты β -(4-алкоксибензилмеркапто)-этиламина получены обработкой эфирных растворов аминов эфирным раствором хлористого водорода; перекристаллизованы из этанола.

Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы приведены в таблице 1.

N-[β -(4-Алкоксибензилмеркапто)-этил]-N'-фенилтиомочевина. К теплomu раствору 0,01 моля фенилизотиоцианата в 10 мл этанола добавляют 0,01 моля β -(4-алкоксибензилмеркапто)-этиламина в 10 мл этанола и кипятят 2 часа. По охлаждении растирают стеклянной палочкой, выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола.

Выходы, данные элементарного анализа и физико-химические константы приведены в таблице 2.

Таблица 2



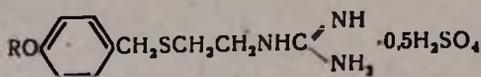
R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	65,1	103—104	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ OS ₂	8,24	8,43	19,63	19,30
C ₂ H ₅	96,5	88—89	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ OS ₂	8,01	8,09	18,54	18,51
C ₃ H ₇	63,2	97—98	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ OS ₂	8,01	7,77	17,96	17,79
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	74,9	70—71	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ OS ₂	8,08	7,77	17,75	17,79
C ₄ H ₉	70,9	98—99	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ OS ₂	7,60	7,48	17,35	17,12
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	95,2	64—65	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ OS ₂	7,95	7,48	16,77	17,12
C ₅ H ₁₁	80,4	87—88	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ OS ₂	7,35	7,21	16,84	16,50
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	71,0	126—127	C ₂₁ H ₂₇ N ₂ OS ₂	7,18	7,21	16,35	16,50

Сульфаты β -(4-алкоксибензилмеркапто)-этилгуанидинов. Смесь 0,02 моля β -(4-алкоксибензилмеркапто)-этиламина в 15 мл этилового спирта и 0,02 моля сульфата S-метилизотиомочевины в 10 мл воды

кипятят в течение 8 часов. Отгоняют растворитель, к остатку добавляют 30 мл бензола и снова отгоняют. То же самое повторяют до полного удаления воды. Оставшееся твердое вещество перекристаллизовывают из этанола.

Выходы, данные элементарного анализа и физико-химические константы приведены в таблице 3.

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	79,8	215—217	C ₁₁ H ₁₇ N ₃ OS·0,5H ₂ SO ₄	14,22	14,56	16,40	16,67
C ₂ H ₅	76,9	161—162	C ₁₂ H ₁₉ N ₃ OS·0,5H ₂ SO ₄	14,21	13,90	15,48	15,91
C ₃ H ₇	56,5	230—233	C ₁₃ H ₂₁ N ₃ OS·0,5H ₂ SO ₄	13,64	13,27	14,96	15,20
изо-C ₃ H ₇	64,7	222—224	C ₁₃ H ₂₁ N ₃ OS·0,5H ₂ SO ₄	13,40	13,27	14,88	15,20
C ₄ H ₉	81,3	236—238	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ OS·0,5H ₂ SO ₄	12,31	12,72	14,19	14,55
изо-C ₄ H ₉	80,4	225—227	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ OS·0,5H ₂ SO ₄	12,43	12,72	14,52	14,55
C ₅ H ₁₁	77,3	231—233	C ₁₅ H ₂₅ N ₃ OS·0,5H ₂ SO ₄	12,29	12,20	14,30	13,96
изо-C ₅ H ₁₁	84,2	232—234	C ₁₅ H ₂₅ N ₃ OS·0,5H ₂ SO ₄	12,50	12,20	13,64	13,96

Йодгидрат S-метил-N-[β-(4-метоксибензилмеркапто)-этил]-N'-фенилизотиомочевины. Смесь 2,3 г N-[β-(4-метоксибензилмеркапто)-этил]-N'-фенилтиомочевины в 15 мл безводного этанола и 1,14 г йодистого метила в 5 мл безводного этанола кипятят 6 часов. Растворитель отгоняют, оставшееся масло обрабатывают безводным эфиром. Образовавшееся кристаллическое вещество отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола. Выход 2,3 г (74,2%), т. пл. 115—116°. Найдено %: S 14,11; J 28,14. C₁₈H₂₃N₃OS₂. Вычислено %: S 14,37; J 28,43.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 22 XI 1967

β-ՄԵՐԿԱՊՏԱԷԹԻԼԱՄԻՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ ԵՎ Ք. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

β-Մերկապտաէթիլամինը և նրա ածանցյալները հետաքրքրութուն են ներկայացնում իրրև ճառագայթային հիվանդութիւն դեմ քիմիական պաշտպանութիւն ապահով միջոցներ: Ելնելով դրանից, մենք մշակել ենք β-մեր-

կապտաէթիլամինի ծծմբի ատոմի մոտ տեղակալված ածանցյալների սինթեզի նոր մեթոդ, որը հնարավորութուն է տալիս β -(4-ալկոքսիբենզիլմերկապտա)էթիլամիններ սինթեզել հիմնալին միջավայրում, ելնելով քլորջրածնական S-(4-ալկոքսիբենզիլ)թիոմիզանյութից և β -ամինաէթիլքլորիդի քլորհիդրատից, Ստացված առաջնային ամիններն օգտագործել ենք թիոմիզանյութի և գուանիդինի մի շարք ածանցյալների սինթեզի համար, որոնք համապատասխանորեն կարող են կիրառվել հակապալարախտային և սիմպատոլիտիկ փորձարկումների համար:

N - [β - 4 - Ալկոքսիբենզիլմերկապտա)էթիլ] - N' - ֆենիլթիոմիզանյութերն ստացել ենք ֆենիլիզոթիոցիտանատի և β -(4-ալկոքսիբենզիլմերկապտա)էթիլամինների փոխներգործութամբ, իսկ նույն ամինների և S-մեթիլիզոթիոմիզանյութի սուլֆատի փոխներգործութամբ ստացվել են N-[β -(4-ալկոքսիբենզիլմերկապտա)էթիլ]-գուանիդիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Бирюков, „Восстановительные и компенсаторные процессы при лучевой болезни“, Ленинград, 1959, стр. 185.
2. F. J. Carroll, H. M. Duckson, M. E. Wolf, J. Org. Chem., 30, 33 (1965); A. F. Ferrins, O. Le Roy Solerni, R. A. Schutz, J. Med. Chem., 9, 391 (1966); E. Khe-doury, V. Grublvanskas, O. M. Friedman, J. Med. Chem., 10, 472 (1967).
3. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 45 (1958); ДАН АрмССР, 27, 101 (1958); Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 63 (1959).
4. А. А. Ароян, Т. Р. Овсеян, Авторское свидетельство № 202122 (1967).
5. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 63 (1959).
6. М. Н. Шукина, ЖВХО, 10, 637 (1965).
7. Английский патент, 1.018.450 (1966); [С. А., 64, 12604d (1966)].

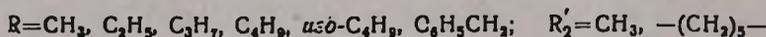
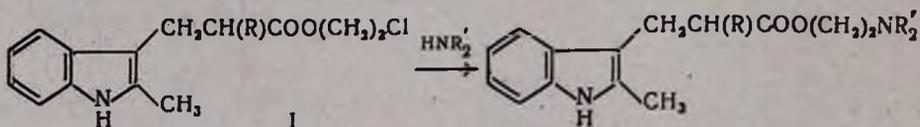
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛА

β-(ДИМЕТИЛАМИНО-, N-ПИПЕРИДИНО)ЭТИЛОВЫЕ И β-ДИЭТИЛ-АМИНОЭТОКСИЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ 1-АЛКИЛ-2-(2'-МЕТИЛ-3'-ИНДОЛИЛ)ПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

Г. Л. ПАПАЯН, Л. С. ГАЛСТЯН и С. М. ДАВТЯН

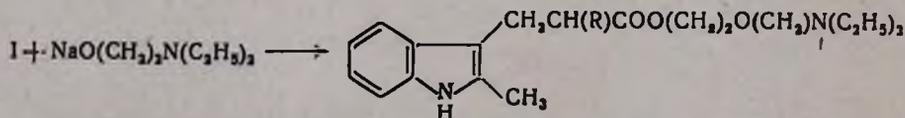
Синтезированы 18 новых аминоэфиров 1-алкил-2-(2'-метил-3'-индолил)пропионовых кислот взаимодействием β-хлорэтиловых эфиров тех же кислот с диметиламином, пиперидином и диэтиламиноэтанолом.

Конденсацией ранее полученных β-хлорэтиловых эфиров 1-алкил-2-(2'-метил-3'-индолил)пропионовых кислот (I) [1] с диметиламином и пиперидином синтезированы соответствующие аминоэфиры следующего строения:



Конденсация β-хлорэтиловых эфиров с диметиламином и пиперидином проводилась в среде сухого бензола.

Взаимодействием натриевого алкоголята диэтиламиноэтанола с эфирами тех же кислот осуществлен синтез соответствующих β-диэтиламиноэтоксигетилэфиров, в которых в аминокислотную цепочку между диалкиламином и сложно-эфирной группой введен дополнительный эфирный кислород.



Из литературы известно, что включение в аминоэфиры дополнительного эфирного кислорода, входящего в цикл, как это показано на примере морфолина, снижает токсические эффекты соединения, повышает растворимость в липоидах с одновременным сохранением активности [2].

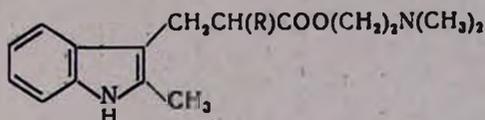
Применение аминокислотных этоксиэтильных строения, представляющих собой аналоги морфолина, в ряде случаев ведет к соединениям:



обладающим противокашлевой [3], антигистаминной [4], спазмолитической [4] и местноанестезирующей активностью [5].

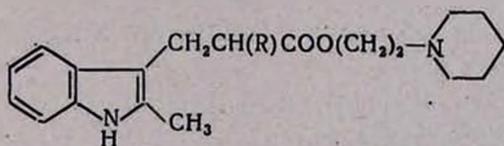
Во всех случаях полученные аминоэфир, которые не могли быть перегнаны без разложения, были охарактеризованы в виде солей (табл. 1, 2, 3).

Таблица 1

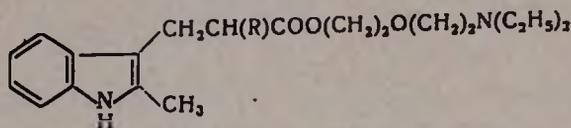


R	Т. пл. солей, °С		Молекулярная формула	Анализ, %			
	хлор-гидрат	оксалат		N		Cl	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH ₃	120—122	—	C ₁₇ O ₂₅ O ₂ N ₂ Cl	8,62	8,35	10,93	10,89
C ₂ H ₅	184—185	—	C ₁₈ H ₂₇ O ₂ N ₂ Cl	8,27	8,80	10,48	10,63
C ₃ H ₇	192—193	—	C ₁₉ H ₂₉ O ₂ N ₂ Cl	7,94	7,80	10,07	9,89
C ₄ H ₉	157—158	—	C ₂₀ H ₃₁ O ₂ N ₂ Cl	7,62	8,10	9,66	10,00
изо-C ₄ H ₉	190—192	—	C ₂₀ H ₃₁ O ₂ N ₂ Cl	7,62	7,90	9,66	10,01
C ₆ H ₅ CH ₂	—	148—149	C ₂₃ H ₃₀ O ₂ N ₂	6,17	5,85	—	—

Таблица 2



R	Т. пл. солей, °С			Молекулярная формула	Анализ, %	
	хлор-гидрат	сульфат	пикрат		N	
					вычислено	найдено
CH ₃	—	104—106	—	C ₂₀ H ₂₉ O ₄ N ₂ S	7,42	7,83
C ₂ H ₅	—	53—55	—	C ₂₁ H ₃₁ O ₄ N ₂ S	7,14	7,59
C ₃ H ₇	70—72	—	—	C ₂₂ H ₃₃ O ₂ N ₂ Cl	7,13	7,61
C ₄ H ₉	—	—	98—100	C ₂₉ H ₃₇ O ₂ N ₂ S	11,68	11,20
изо-C ₄ H ₉	147—148	—	—	C ₂₃ H ₃₅ O ₂ N ₂ Cl	6,88	6,81
C ₆ H ₅ CH ₂	—	130—132	—	C ₂₆ H ₃₃ O ₄ N ₂ S	5,57	5,40



R	Т. пл. солей, °С		Молекулярная формула	Анализ, %			
	цитрат	бром-гидрат		N		Br	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH ₃	79—81	—	C ₂₇ H ₄₀ O ₁₀ N ₂	5,06	4,91	—	—
C ₂ H ₅	—	110—113	C ₂₂ H ₃₅ O ₃ N ₂ Br	—	—	17,56	17,70
C ₃ H ₇	118—120	—	C ₂₉ H ₄₄ O ₁₀ N ₂	4,82	4,86	—	—
C ₄ H ₉	90—92	—	C ₃₀ H ₄₆ O ₁₀ N ₂	4,71	4,96	—	—
изо-C ₄ H ₉	111—113	—	C ₃₀ H ₄₆ O ₁₀ N ₂	4,71	4,83	—	—
C ₆ H ₅ CH ₂	64—66	—	C ₃₃ H ₄₄ O ₁₀ N ₂	4,45	5,07	—	—

Экспериментальная часть

β-(N-Пиперидино)этиловый эфир 1-метил-2-(2'-метил-3'-индолил)пропионовой кислоты. Смесь 8,4 г (0,03 моля) свежеперегнанного *β*-хлорэтилового эфира 1-метил-2-(2'-метил-3'-индолил)пропионовой кислоты, 50 мл абсолютного бензола и 5,1 г (0,06 моля) пиперидина в 20 мл бензола нагревают на водяной бане 6—8 часов. По охлаждении обрабатывают разбавленной (1:1) соляной кислотой. Бензольный слой отделяют, а водный нейтрализуют карбонатом натрия. Выделившийся маслянистый слой трижды экстрагируют эфиром: экстракт несколько раз промывают водой и высушивают над прокаленным сульфатом натрия.

Остальные аминоэфиры пиперидинового ряда, как и соответствующие диметиламино-производные получены аналогично. Действием на отфильтрованные эфирные растворы кислотами были получены соответствующие кристаллические соли (табл. 1, 2). Из некристаллизующихся солей были приготовлены их водные растворы, которые вместе с кристаллическими переданы на биологические испытания.

β-Диэтиламиноэтоксипропиловый эфир 1-метил-2-(2'-метил-3'-индолил)пропионовой кислоты. В смесь 15 мл диэтиламиноэтанола и 30 мл абсолютного бензола небольшими кусочками вносят 0,34 г натрия. После растворения натрия к полученному алкоголяту из капельной воронки прибавляют 4,2 г (0,015 моля) *β*-хлорэтилового эфира 1-метил-2-(2'-метил-3'-индолил)пропионовой кислоты в 25 мл абсолютного бензола; при этом начинает выпадать NaCl. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане 8—10 часов.

Дальнейшая обработка и получение солей аналогичны описанным выше (табл. 3).

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 24 VII 1967

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԻՆԴՈՒԼԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

1-ԱԼԿԻԼ-2-(2'-ՄԵԹԻԼ-3'-ԻՆԴՈՒԼԻ)ՊՐՈՊԻՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ
β-(ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱ-, N-ՊԻՊԵՐԻԴԻՆԱ)ԷԹԻԼ- ԵՎ β-ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹՕՔՍԻԷՍԹԵՐՆԵՐ

Հ. Լ. ԳԱԳԱՅԱՆ, Լ. Ս. ԳԱԼՍՅՅԱՆ ԵՎ Ս. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ու մ

1-Ալկիլ-2-(2'-մեթիլ-3'-ինդոլիլ)պրոպիոնաթթուների β-քլորէթիլէսթերների ու դիմեթիլամինի, պիպերիդինի և դիէթիլամինաէթանոլի ալկոհիատի փոխազդմամբ, սինթեզված են 18 նոր ամինաէսթերներ, որոնք մածուցիկ նյութեր են և քայքայվում են վակուումում թորելիս: Այդ պատճառով նրանցից պատրաստվել են տարբեր տեսակի բյուրեղական աղեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. М. Давтян, Г. Л. Папаян, Арм. хим. ж., (в печати).
2. J. H. Gardner, E. O. Haenni, J. Am. Chem. Soc., 53, 2763 (1931).
3. V. Petrow, O. Stephenson, A. M. Wild, Pharm. and Pharmacol., 10, 40 (1958) [РЖХ, 339, (27678) 1960].
4. C. H. Tilford, M. G. Campen, R. S. Shelton. J. Am. Chem. Soc., 69, 2902 (1947).
5. Французские пат. 1.279.337, 1962 [С. А., 57, 11113a]; М 150, 1961 [С. А., 58, 3361a].

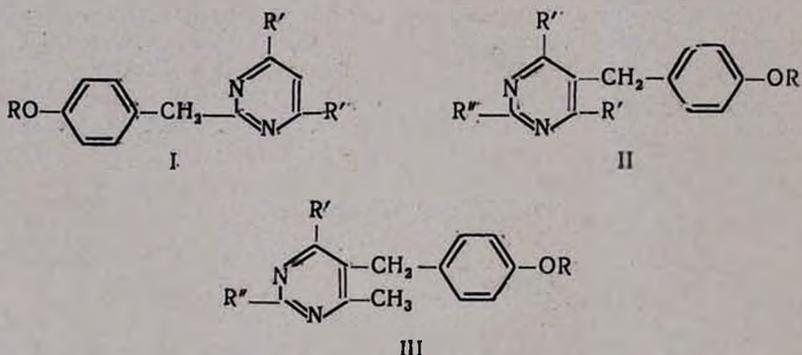
2-(4'-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-4-АМИНО-6-ОКСИ- И
 2,5-БИС-(4'-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-4,6-ДИОКСИПИРИМИДИНЫ

А. А. АРОЯН, Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН, Б. Т. ГАРИБДЖАНЫАН И
 Г. М. СТЕПАНЫАН

Взаимодействием хлоргидратов амидинов 4-алкоксифенилуксусных кислот с этиловым эфиром циануксусной кислоты и 4-метоксибензилмалоновым эфиром синтезированы 2-(4'-алкоксибензил)-4-амино-6-оксипиримидины и 2,5-бис-(4'-алкоксибензил)-4,6-диоксипиримидины.

Биологическое исследование этих соединений показало, что среди них имеются как ингибиторы, так и стимуляторы опухолевого роста. Токсичность препаратов зависит от строения, количества и положения заместителей в цикле пиримидина.

В результате ранее проведенных исследований [1] были разработаны методы синтеза иминоэфиров и амидинов 4-алкоксифенилуксусных кислот, что позволило перейти к производным пиримидина, содержащим во втором положении 4-алкоксибензильные радикалы I.

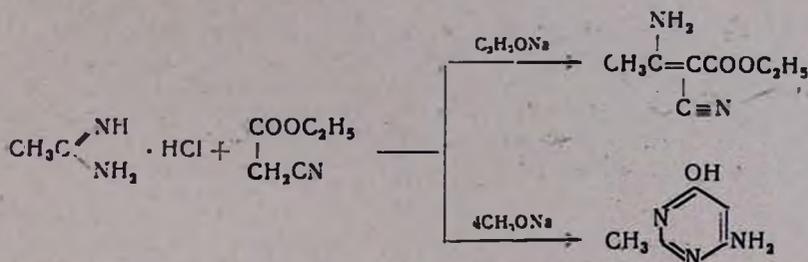


R=CH₃, ---, C₂H₁₁; R'=OH, Cl, NH₂, NR₂; R''=H, OH, NH₂, SH, SCH₃

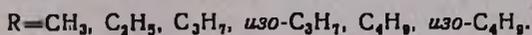
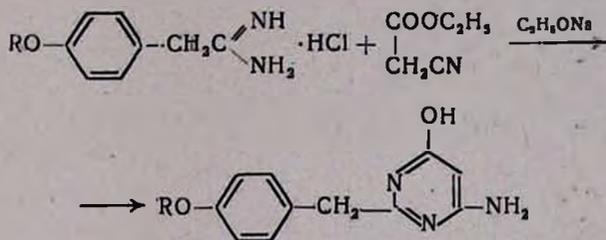
Были синтезированы также ряд других производных пиримидина II, III, представляющих интерес для испытания их канцеролитической активности [2].

С целью расширения области применения амидинов 4-алкоксифенилуксусных кислот в синтезе других производных пиримидина мы исследовали реакцию этих амидинов с эфиром циануксусной кислоты.

Аналогичную реакцию на примере ацетамида и эфира циануксусной кислоты впервые наблюдал Траубе [3]. В дальнейшем Фолди [4], Тодд [5] и другие детально исследовали эту реакцию и установили, что при этом, в зависимости от природы и количества применяемого алкоголята, могут образоваться два различных продукта [6]

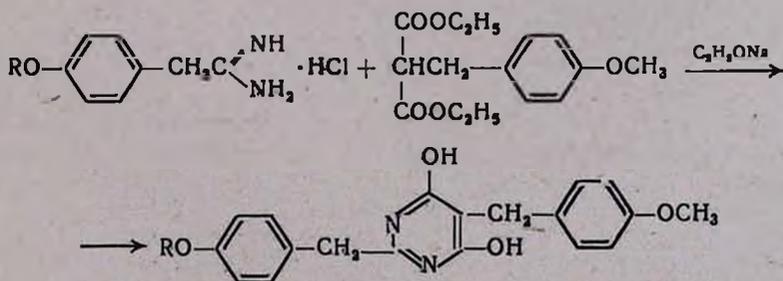


Наши опыты показали, что при взаимодействии хлоргидратов 4-алкоксифенилацетамидинов с этиловым эфиром циануксусной кислоты соответствующие 2-(4'-алкоксибензил)-4-амино-6-оксипиримидины получают с выходами 85–90%, причем для циклизации достаточно трехкратное количество алкоголята.



Установлено также, что реакцию с успехом можно проводить как в присутствии метилата, так и этилата натрия. Синтезированные оксиамино-пиримидины представляют собой белые кристаллические вещества, плавящиеся с разложением. Они не растворяются в эфире, бензоле, хлороформе, ацетоне, но хорошо растворимы в кипящем метаноле и этаноле.

Взаимодействием хлоргидратов амидинов 4-алкоксифенилуксусных кислот и диэтилового эфира 4-метоксибензилмалоновой кислоты в присутствии этилата натрия с высокими выходами получаются 2,5-бис-(4'-алкоксибензил)-4,6-диоксипиримидины.



Они представляют собой светложелтые кристаллы с высокими температурами плавления (с разложением). Их можно перекристаллизовать из большого количества метанола или этанола.

Изучение токсичности и противоопухолевых свойств препаратов проводили по ранее описанной методике [7]. Для каждого препарата определяли абсолютно смертельную (DL_{100}), среднюю смертельную (ССД) и максимально переносимую (МПД) дозы. Противоопухолевую активность препаратов определяли в терапевтических опытах на крысах и мышах с перевивными опухолями (саркомы 45, М-1, 180 и асцитная опухоль Эрлиха). Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Токсичность и антибластические свойства 2-(4'-алкоксibenзил)-4-амино-6-оксипиримидина и 2,5-бис-(4'-алкоксibenзил)-4,6-диокси-пиримидинов.
(Формулы см. в табл. 2 и 3)

№ соединения	Токсичность для мышей			Противоопухолевая активность					
	DL_{100} , мг/кг	ССД, мг/кг	МПД, мг/кг	доза, мг/кг	крысы		доза, мг/кг	мыши	
					саркома 45	саркома М-1		саркома 180	асцит Эрлиха
1	5000			150	++	+	250	+	0
2	3750	3500	3000	150	-----	0	250	0	0
3	5000			150	0	+	250	0	0
4	5000	4500	4000	150	0	0	250	+	0
5	5000			150	0	0	250	0	0
6	5000	4500	4000	150	0	0	250	0	0
7	1500	1250	1000	100	0	+	250	0	0
8	1750	1400	1000	150	0	+	250	0	0
9	5000			150	0	0	250	0	0
10	3500	3000	2500	150	---	0	250	0	0
11	5000			150	+	+	250	0	0
12	3500	3000	2500	150	0	+	250	0	0

Условные обозначения: 0—отсутствие эффекта или стимуляция роста опухоли до 29%;
+ (-) — торможение (стимуляция) на 30—59%;
++ (- -) — то же на 60—79%;
+++ (- - -) — то же на 80—95%;
++++ (- - - -) — то же более чем на 95%

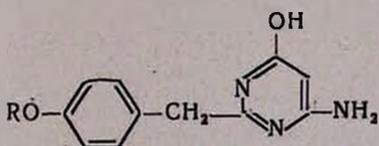
Следует отметить, что испытанные 2-(4'-алкоксibenзил)-4-амино-6-оксипиримидины по токсичности значительно уступают дву- и тризамещенным алкоксibenзилпиримидинам, изученным нами ранее [8]. Препараты, содержащие *изо*-алкоксильные группы, здесь также более токсичны по сравнению с теми, которые содержат нормальную углеродную цепь (ср. соед. 3 с 4 и 5 с 6). В этой группе в биологическом отношении представляют интерес 2 препарата: 2-(4'-метоксибензил)- и 2-(4'-этоксибензил)-4-амино-6-окси-пиримидины. Первый из них угнетает рост саркомы 45 на 60—79%; а М-1 и 180—на 30—59%. Что же касается второго препарата, то он оказывает противоположное действие, стимулируя рост саркомы 45 более чем на 95%. Остальные препараты этой группы на рост использованных опухолевых штаммов существенного влияния не оказывают (см. табл. 1). При замещении аминогруппы в 4-ом положении ОН-группой и при введении второй алкоксibenзольной группы в 5-ое положение цикла пиримидина токсичность соединений несколько увеличивается (ср. соед. I с 7, 2 с 8, 3 с 9, 4 с 10, 5 с II и 6 с 12). Закономерности, выявленные при изучении биологических свойств 4,6-дихлор-2-(4'-алкоксibenзил)-пиримидинов [8], повторяются и здесь, т. е. при увеличении углеродной цепи алкоксibenзольной группы в положении 2 токсичность препарата закономерно слабеет (ср. соед. 8—12 с 7).

причем в этой группе также *изо* формы более токсичны по сравнению с соединениями, содержащими нормальную углеродную цепь в алкокси группе (ср. соед. 10 с 9 и 12 с 11). К противоопухолевому действию этих препаратов более чувствительным оказался штамм саркома М-1; 4 препарата этой группы (7, 8, 11 и 12) угнетали рост опухоли на 30—59% и только 2 препарата противоопухолевого действия не оказывали (9 и 10). При лечении саркомы 45 большинство соединений противоопухолевых свойств не проявляло (за исключением 11), а препарат 9 даже стимулировал рост опухоли на 60—79%. Саркома 180 и асцитная опухоль Эрлиха также оказались резистентными к терапевтическому действию препаратов.

Экспериментальная часть

2-(4'-Алкоксибензил)-4-амино-6-оксипириимидины. Смесь 0,02 моля хлоргидрата 4-алкоксифенилацетамидина 1, 0,02 моля этилового эфира циануксусной кислоты и этилата натрия, приготовленного из 1,38 г (0,06 г-ат) натрия и 30 мл абсолютного этанола, при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов. После отгонки растворителя к остатку приливают 50 мл горячей воды и полученный раствор подкисляют уксусной кислотой до pH 6. Осадок фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из метанола или этанола (табл. 2).

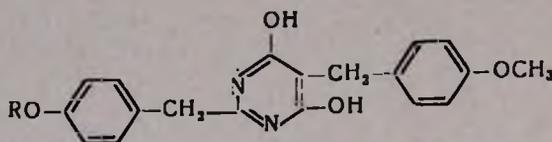
Таблица 2



№ соединения	R	Т. пл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					С		Н		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1	CH ₃	273—274	82,6	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₂	62,02	62,32	5,91	5,66	18,43	18,17
2	C ₂ H ₅	235—236	83,7	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂	63,39	63,66	6,51	6,24	16,79	17,13
3	C ₃ H ₇	254—255	94,3	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₂	64,69	64,84	6,55	6,60	16,50	16,24
4	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	217—218	83,1	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₂	64,95	64,84	6,73	6,60	15,97	16,24
5	C ₄ H ₉	223—224	82,4	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₂	65,90	65,91	7,30	7,00	15,28	15,37
6	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	226—227	91,5	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₂	65,80	65,91	7,29	7,00	15,08	15,37

2,5-Бис-(4'-алкоксибензил)-4,6-диоксипириимидины. Смесь 0,02 моля хлоргидрата 4-алкоксифенилацетамидина, 5,6 г (0,02 моля) этилового эфира 4-метоксибензилмалоновой кислоты [9] и этилата натрия, приготовленного из 1,38 г (0,06 г-ат) натрия и 50 мл абсолютного этанола, при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 5—6 часов. Затем отгоняют растворитель досуха, к остатку приливают 50 мл воды. Раствор дважды экстрагируют эфиром, отделяют водный слой, подкисляют его 15—20 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты до pH 3. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из большого количества этанола (табл. 3).

Таблица 3



№ соединения	R	Т. пл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					С		Н		N	
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
7	CH ₃	338—339	85,7	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄	68,07	68,21	5,64	5,72	7,80	7,95
8	C ₂ H ₅	330—331	86,5	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₄	68,96	68,88	6,22	6,05	7,97	7,65
9	C ₃ H ₇	338—339	85,4	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	69,80	69,50	6,54	6,36	7,60	7,37
10	изо-C ₃ H ₇	340—341	85,7	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	69,50	69,50	6,61	6,36	6,97	7,37
11	C ₄ H ₉	343—344	84,3	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₄	69,58	70,07	6,76	6,64	6,99	7,10
12	изо-C ₄ H ₉	339—340	86,4	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₄	69,90	70,07	6,51	6,64	6,97	7,10

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 22 XI 1967

2-(4'-ԱԼԿՕՔՍԻՐԵՆՁԻԼ)-4-ԱՄԻՆԱ-6-ՕՔՍԻ ԵՎ 2,5-ԲԻՍ-
-(4-ԱԼԿՕՔՍԻՐԵՆՁԻԼ)-4,6-ԴԻՈՔՍԻՊԻՐԻՄԻԳԻՆՆԵՐ

Հ. Ա. ՉԱՐՈՅԱՆ, Բ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆԺԱՆՅԱՆ, Բ. Տ. ՂԱՐԻԲԺՅԱՆ ԵՎ Հ. Մ. ՄՅԵՓՅԱՆԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

4-Ալկոքսիֆենիլքացախաթթուների ամիդինների թլորհիդրատները ուսակ-ցիայի մեջ մտցնելով ցիանքացախաթթվի էթիլէսթերի կ 4-մեթոքսիբենզիլմա-լոնաթթվի էսթերի հետ, սինթեզված են 2-(4'-ալկոքսիբենզիլ)-4-ամինա-6-օքսի կ 2,5-բիս(4'-ալկոքսիբենզիլ)-4,6-դիօքսիպիրիմիդինները:

Այդ միացությունների բիրտոդիական հետազոտությունը ցույց տվեց, որ նրանց մեջ կան ուռուցքային աճն ինչպես արգելակող, այնպես էլ խթանող պրեպարատներ: Նրանց թունականությունը որոշակի կերպով կապված է տեղա-կալող խմբերի դիրքից, բանակից կ կառուցվածքից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджанян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967).
2. А. А. Ароян, М. А. Калдрисян, Р. Г. Мелик-Оганджанян, Арм. хим. ж., 20, 61 (1967); А. А. Ароян, М. С. Крамер, там же 20, 218 (1967).
3. W. Traube, немецкий пат., 135.371 (1902); Lieb. Ann., 432, 266 (1923).
4. Z. Földi, G. Fodor, S. Demjen, H. Szenkers, I. Holmos, Ber., 75, 755 (1942).
5. G. W. Kenner, B. Lythgoe, A. R. Todd, A. Tophan, J. Chem. Soc., 1943, 388; R. Hall, B. J. Lovel, H. T. Openshaw, L. C. Payman, A. R. Todd, там же, 1946, 357.

6. A. Maggolo, A. P. Phillips, G. H. Hitchings, J. Am. Chem. Soc., 73, 106 (1951).
7. А. А. Ароян, Б. Т. Гарибджанян, С. А. Саркисян, Г. М. Степанян, Арм. хим. ж., 20, 908 (1967).
8. А. Л. Миджоян, Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, Биологический журнал Армении, 21, (1968).
9. А. Л. Миджоян, В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, серия естеств. и тех. наук, 8, 37 (1955).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.269.1+678.763.2

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-
ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА
МЕРКАПТИДАМИI. РЕГУЛИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЕРВИЧНОГО И ТРЕТИЧНОГО
ДОДЕЦИЛМЕРКАПТИДОВ

Р. А. КАРАПЕТЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Исследована кинетика расхода первичного и третичного додецилмеркаптитов калия и регулирующая способность их при эмульсионной полимеризации хлоропрена.

Оба меркаптида по ходу полимеризации расходуются равномерно, но не полностью. По всему ходу полимеризации расход *перв*-меркаптида более чем в 2 раза превышает расход *трет*-меркаптида. Исследованные меркаптиты по сравнению с соответствующими меркаптанами являются более подходящими и менее токсичными регуляторами полихлоропрена и значительно повышают стабильность полимера при длительном хранении.

Для регулирования молекулярно-весового распределения (МВР) полихлоропрена обычно применяются различные меркаптаны [1]. рядом исследований было установлено [2а, б], что с повышением рН системы увеличиваются расход и регулирующая способность меркаптанов. Это дало нам основание полагать, что с повышением рН увеличивается возможность образования меркаптитов, которые должны проявлять более высокую регулирующую активность, чем соответствующие меркаптаны, т. к. их сродство к объему полимерно-мономерных (ПМ) частиц меньше, по сравнению с меркаптанами.

С целью проверки этого предположения нами проведена данная работа, поскольку в литературе данных по регулированию МВР полимеров меркаптидами отсутствуют.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Эмульсионная полимеризация хлоропрена проводилась при температуре $33^\circ \pm 1$ в двухлитровой колбе, в атмосфере воздуха по рецепту: хлоропрен — 100; Е-30* — 4; $K_2S_2O_8$ — 0,3; вода — 135; тиомочевина — 0,025; RSK — непостоянная (0,4 — 1,0).

Концентрация непрореагировавшего меркаптида определялась по ходу полимеризации методом амперометрического титрования [3].

* Е-30 — алкилсульфонат натрия ($C_{15}H_{31}SO_3Na$).

Меркаптиды вносились в систему в начале процесса, рН системы 8. Результаты измерений кинетики расхода первичного и третичного додецилмеркаптидов калия приведены на рисунке 1.

Как видно из рисунка оба меркаптида по всему ходу полимеризации хлоропрена расходуются равномерно, тогда как соответствующие меркаптаны, как было установлено нами [26], расходуются неравномерно. В то время, как *перв*-додецилмеркаптид калия расходуется примерно на 75% от заданного в систему количества, *трет*-додецилмеркаптид калия—всего лишь на 35%, т. е. почти в 2 раза меньше.

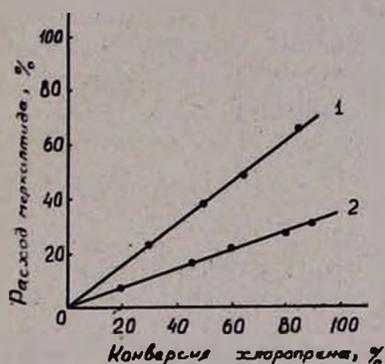


Рис. 1. Расход первичного и третичного меркаптидов. 1—*перв*-додецилмеркаптид калия; 2—*трет*-додецилмеркаптид калия.

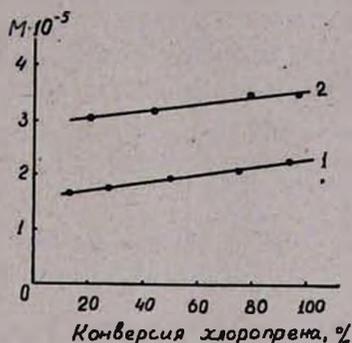
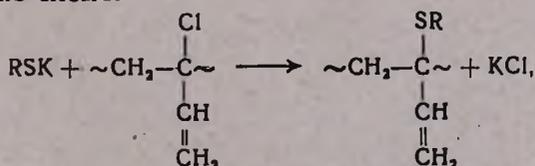


Рис. 2. Зависимость средневискозиметрического молекулярного веса от конверсии хлоропрена, регулируемого 1—первичным и 2—третичным додецилмеркаптидом калия.

С целью установления влияния указанных меркаптидов на молекулярный вес полихлоропрена по всем этапам полимеризации была определена зависимость средневискозиметрического молекулярного веса полимера от конверсии хлоропрена (рис. 2). Из данных рисунка видно, что с ростом конверсии молекулярный вес полимера мало изменяется. При *перв*-додецилмеркаптиде калия молекулярный вес полихлоропрена изменяется в пределах 170000—230000, а при *трет*-додецилмеркаптиде калия в пределах 300000—350000.

Регулированные этим способом полимеры более стабильны при хранении, чем полимеры меркаптанового регулирования. Весьма вероятно, что лабильные 1,2-звенья полихлоропрена легко реагируют с меркаптидами по схеме:



приводя к более стабильному состоянию 1,2-звеньев. Такое предположение подтверждается тем, что полученные образцы полихлоро-

прена вулканизуются труднее по сравнению с образцами полихлоропрена меркаптанового регулирования.

Методом инфракрасной спектроскопии [4] определена микроструктура образцов: она находится в пределах: 1,4-*транс* — 86,5%; 1,4-*цис* — 11,8%; 3,4 — 0,5%; 1,2 — 1,2%. Кристалличность полученных образцов составляет ~18%.

Опыты показали, что неизрасходованное количество меркаптидов практически не реагирует с двойными связями полимерных молекул и не приводит к изменению пластичности продукта при хранении полимера и латекса.

Из данных исследования следует, что додецилмеркаптиды по сравнению с соответствующими меркаптанами являются подходящими и менее токсичными регуляторами полихлоропрена. Кроме того, они повышают стабильность полимера при хранении.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 28 VII 1967

ՄԵՐԿԱՊՏԻՆԵՐՈՎ ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱ-ԿՇՈՒՑԻՆ ԲԱՆՇՄԱՆ ԿԱՐԳԱՎՈՐՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

1. ԱՌԱՋԵՆՑԻՆ ԵՎ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԴՈՂԵՑԻՎՄԵՐԿԱՊՏԻՆԵՐԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՈՂ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Բ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ ԵՎ Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են կալիումի առաջնային և երրորդային դողեցիմերկապտիդների ծախսման կինետիկան և նրանց կարգավորող հատկությունները քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ:

Ցույց է տրված, որ պոլիմերացման ընթացքում երկու մերկապտիդներն էլ ծախսվում են համաշափ, բայց ոչ լրիվ: Պոլիմերացման ողջ ընթացքում առաջնային մերկապտիդի ծախսը 2 անգամ գերազանցում է երրորդային մերկապտիդի ծախսին:

Ուսումնասիրված մերկապտիդները համապատասխան մերկապտանների հետ համեմատած ավելի հարմար և պակաս թունավոր կարգավորիչներ են: Նշված մերկապտիդներով կարգավորված պոլիքլորապրենի կալունոթյունը բավականին գերազանցում է մերկապտանով կարգավորված պոլիքլորապրենին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Morton, J. Pilrma, J. Polymer. Sci., 19, 563 (1956); R. F. Dunbrook, India Ruber World, 117, 203 (1947); J. W. Mc. Farland, R. Pariser, J. Applied Polymer Sci., 7, 675 (1963).
2. а) J. M. Kolthof, W. E. Haris, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 161 (1946); J. Polymer Sci., 2, 49 (1947); 6) Л. Г. Мелкоян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 262 (1966).
3. Л. Г. Мелкоян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунатянц, Арм. хим. ж., 19, 402 (1966).
4. Э. О. Ажанджян, Л. Г. Мелкоян, Арм. хим. ж., 20, 98 (1967).

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА В РАСТВОРЕ АЦЕТОНА И *трет*-БУТИЛОВОГО СПИРТА

А. Е. АКОПЯН, Р. Х. БОСТАНДЖЯН, К. Л. ХУДОЯН
 и Э. С. МИДЖИФЕРДЖЯН

Изучена полимеризация винилацетата в растворе ацетона и *трет*-бутилового спирта с целью установления возможности непосредственного проведения кислотного гидролиза поливинилацетатного лака для получения поливинилового спирта, исключая образование побочных продуктов реакции. Исследовано влияние концентраций инициатора и мономера, температуры реакции и природы растворителя на ход полимеризации винилацетата. Рассчитаны константы скорости полимеризации.

Ранее нами были изложены результаты получения поливинилового спирта путем алкоголиза и гидролиза водных дисперсий поливинилацетата соответственно в водно-метанольной и водной средах, в присутствии кислых катализаторов [1]. Были также описаны способы регенерации метанола и уксусной кислоты из водного раствора [2].

Способы получения поливинилового спирта из водных дисперсий поливинилацетата выгодно отличаются от лакового способа как простотой технологического оформления, так и высокой производительностью процессов. Однако, при этих способах поливиниловый спирт получается в виде водных растворов, которые применяются для получения либо поливинилспиртового волокна, либо поливинилацетатных лаков.

Для получения сухого поливинилового спирта пригоден лишь лаковый способ, при котором винилацетат полимеризуется в метаноле в присутствии инициаторов (перекись бензоила, динитрил азонизомасляной кислоты и др.). Затем поливинилацетатный лак разбавляется метанолом и подвергается щелочному алкоголизу с получением порошкообразного поливинилового спирта и метанольного раствора метилацетата. Количество метилацетата—побочного продукта реакции — в 1,6 раз превосходит количество основного продукта реакции — поливинилового спирта, что выдвигает необходимость переработки маточного раствора с целью регенерации метанола и уксусной кислоты, т. е. приводит к значительному осложнению технологии лакового способа.

Данная работа посвящена изысканию путей получения сухого поливинилового спирта, исключая образование метилацетата.

Удачное решение поставленной задачи оказалось возможным при проведении процесса кислотного гидролиза поливинилацетата в инертных растворителях, к которым предъявляются следующие требования: 1. Они должны растворять воду и поливинилацетат, но не поливиниловый спирт; последний в них не должен также набухать. 2. В присутствии минеральных кислот (катализаторов) не должны

реагировать ни с водой, ни с выделяющейся при реакции уксусной кислотой. З. Должны быть легко регенерируемы из реакционной смеси.

С этой точки зрения наиболее подходящими растворителями являются низшие алифатические кетоны и *трет*-бутиловый спирт.

Экспериментальная часть

В качестве растворителя испытывались метилэтилкетон, ацетон, *трет*-бутиловый спирт. При проведении гидролиза поливинилацетата в среде метилэтилкетона получался сильно окрашенный поливиниловый спирт; поэтому исследования полимеризации винилацетата и гидролиза поливинилацетата проводились только в среде ацетона и *трет*-бутилового спирта.

Полимеризация винилацетата проводилась в присутствии 0,2—0,5% (от веса винилацетата) перекиси бензоила или динитрила азоизомасляной кислоты (табл. 1). Молекулярный вес полученного поливинилацетата мало зависит от вида инициатора, однако, продолжительность полимеризации значительно увеличивается при переходе от динитрила азоизомасляной кислоты к перекиси бензоила; поэтому все последующие опыты по полимеризации винилацетата в указанных растворителях проводились в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.

Таблица 1
Полимеризация винилацетата в присутствии различных инициаторов.
Винилацетат : растворитель = 64 : 35

Инициатор	Количество инициатора, %	Степень полимеризации	Продолжительность полимеризации, часы
В ацетоне			
Динитрил азоизомасляной кислоты	0,2	390	40
• • •	0,5	280	25
Перекись бензоила	0,2	410	51
• • •	0,5	265	34
В <i>трет</i> -бутиловом спирте			
Динитрил азоизомасляной кислоты	0,2	1200	22
• • •	0,5	690	16
Перекись бензоила	0,5	720	22

Проводились исследования по определению зависимости скорости и глубины превращения винилацетата и степени полимеризации поливинилацетата от концентрации инициатора и растворителя. Концен-

трация ацетона в системе полимеризации изменялась от 22 до 46%, а концентрация инициатора—от 0,18 до 0,64%. Концентрация *трет*-бутилового спирта изменялась от 30 до 45%, а содержание инициатора—от 0,21 до 0,64%.

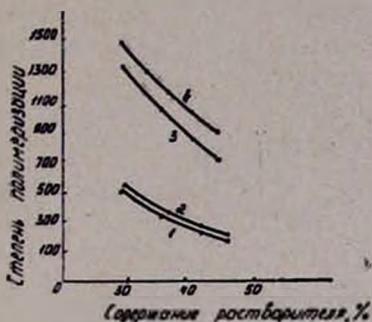


Рис. 1. Изменение степени полимеризации поливинилацетата в зависимости от концентрации растворителя. В ацетоне: 1—0,5; 2—0,35% инициатора. В *трет*-бутиловом спирте: 3—0,64%; 4—0,36% инициатора.

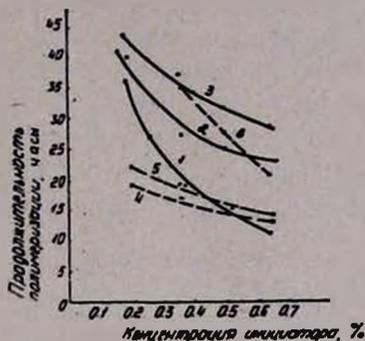


Рис. 2. Изменение скорости полимеризации винилацетата в зависимости от концентрации инициатора. Концентрация ацетона: 1—30; 2—36; 3—46%. Концентрация *трет*-бутилового спирта: 4—30; 5—36; 6—45%.

Результаты исследования процесса полимеризации винилацетата в растворе ацетона и *трет*-бутилового спирта приведены на рисунках 1 и 2.

Изменение концентрации растворителя в указанных пределах не повлияло на выход полимера, однако, продолжительность реакции и степень полимеризации, как и следовало ожидать, подверглись значительным изменениям. С ростом концентрации ацетона от 22 до 46% в полимеризационной системе (при концентрации инициатора, например, 0,64%) степень полимеризации падает от 460 до 146, а изменение содержания *трет*-бутилового спирта в системе полимеризации от 45 до 30% (при концентрации инициатора 0,64%) приводит к росту степени полимеризации от 700 до 1600 (рис. 1), что является результатом существующей зависимости между скоростью реакции передачи цепи и концентрацией растворителя, являющегося переносчиком цепи. Измененные же концентрации инициатора от 0,20 до 0,64% (при концентрации раствора ителя 30%) приводит к увеличению скорости полимеризации в ацетоне в 3 раза, а в *трет*-бутиловом спирте в 1,6—1,8 раз (рис. 2).

Относительно высокая температура кипения *трет*-бутилового спирта (82,9°) по сравнению с температурой кипения ацетона (56,5°), позволила провести полимеризацию винилацетата в *трет*-бутиловом спирте при 70—75° (исследование полимеризации винилацетата в ацетоне проводилось при 58°) благодаря чему несколько сократилась продолжительность процесса. Кроме того, при полимеризации винилацетата в *трет*-бутиловом спирте, получается поливинилацетат с бо-

лее высоким молекулярным весом, что объясняется малым значением коэффициента переноса *трет*-бутилового спирта ($0,46 \cdot 10^{-4}$) по сравнению с коэффициентом переноса ацетона ($11,70 \cdot 10^{-4}$) [4].

Кинетика полимеризации винилацетата в растворителях изучалась по изменению концентрации непрореагировавшего винилацетата в ходе реакции при 53 и 58° в присутствии 0,5% динитрила азизомаасляной кислоты в растворе ацетона, и при 60, 65, 70° в присутствии 0,55% инициатора в *трет*-бутиловом спирте (рис. 3).

Уменьшение температуры на каждые 5° приводит к резкому уменьшению скорости полимеризации. Так, при полимеризации винилацетата в ацетоне при 58 и 53° реакция достигает 50% конверсии соответственно через 50 и 200 минут, а при 48° реакция вовсе не протекает; при нагревании в течение 30—40 часов, образования полимера не наблюдалось.

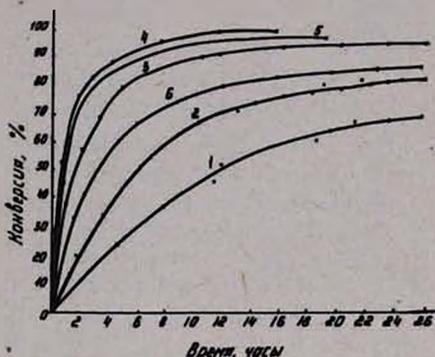


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации винилацетата. В *трет*-бутиловом спирте: 1 — 60; 2 — 65; 3 — 70; 4 — 75°. В ацетоне: 5 — 58, 6 — 53°.

протекает практически до 95—96%-ной конверсии, а при 53° конверсия достигает лишь 86%. В *трет*-бутиловом спирте при 75° конверсия составляет 98,3—98,8%, а при 70, 65 и 60° — 94, 84 и 71%, соответственно.

Константы скорости реакции полимеризации винилацетата в ацетоне и *трет*-бутиловом спирте определялись по уравнению:

$$K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)},$$

где t — время от начала реакции, минуты; a — исходная концентрация винилацетата, моль/л; x — количество винилацетата, прореагировавшего за время t , моль/л.

Полученные при этих расчетах значения констант скоростей в течение всего процесса оставались постоянными, за исключением завершающего этапа, что, по-видимому, является результатом повышения вязкости реакционной среды.

Средние значения констант скоростей реакции полимеризации в названных растворителях приведены в таблице 2.

Сравнение констант скоростей реакции полимеризации винилацетата в ацетоне и *трет*-бутиловом спирте показывает, что скорость полимеризации в *трет*-бутиловом спирте намного меньше, чем в ацетоне. Если при 58° константа скорости реакции в ацетоне составляет $4,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л·мин, то в *трет*-бутиловом спирте при 60°— $0,21 \cdot 10^{-3}$ моль/л·мин. Такая разница в скорости полимеризации винилацетата в ацетоне и *трет*-бутиловом спирте может быть объяснена реакцией передачи цепи через растворитель. В зависимости от активности вновь образовавшегося при передаче цепи через растворитель радикала, скорость реакции полимеризации будет изменяться.

На основании этих соображений можно сделать заключение, что радикал, образующийся при передаче цепи через ацетон, намного активнее радикала, образующегося при передаче цепи через *трет*-бутиловый спирт.

Ереванский отдел научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс

Поступило 27 VI 1967

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ՄՏԱՑՈՒՄ

1. ՎԻՆԻԼԱՅԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐԻԱՑՈՒՄ ԱՅՏՈՆԻ ԵՎ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ԼՈՒՇՈՒՅՔՈՒՄ

2. Ե. ՉԱԿՈՐՅԱՆ, Ռ. Խ. ԲՈՍՍԱՆՋՅԱՆ, Կ. Լ. ԽՈՒՂՈՅԱՆ ԵՎ Է. Ս. ՄԻՋԻՆՆԵՐՋՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրվել է վինիլացետատի պոլիմերացումն ացետոնի և երրորդային բուտիլային սպիրտի լուծույթներում, նպատակ ունենալով ստացված պոլիվինիլացետատային լաքը ենթարկել թթվային հիդրոլիզի՝ պոլիվինիլային սպիրտ ստանալու համար, բացառելով ռեակցիայի կողմնակի նյութերի առաջացումը:

Հետազոտվել է ինիցիատորի և մոնոմերի կոնցենտրացիաների, ռեակցիայի ջերմաստիճանի և լուծիչի բնույթի ազդեցությունը վինիլացետատի պոլիմերացման ընթացքի վրա: Հաշված են պոլիմերացման արագության հաստատունները:

Таблица 2
Средние значения констант скоростей полимеризации винилацетата

Температура реакции, °С	К·10 ³ , моль/л·мин.
В а ц е т о н е	
53	0,813
58	4,700
В <i>трет</i> -бутиловом спирте	
60	0,210
65	0,460
70	2,110
75	5,25

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Акопян, Р. Х. Бостанджян, Научно-техн. сб. ГНТК АрмССР, Химия и хим. технология, 2, 21 (1960); 3, 4 (1961); ЖПХ, 36, 1085 (1963).
2. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, С. П. Экмекджян, Научно-техн. сб. ГНТК АрмССР, Химия и хим. технология, № 3, 1961; 2, 1962; А. Е. Акопян, Р. Х. Бостанджян, В. Е. Бадалян, Авторское свидетельство СССР, № 129817, 18/VI—59 г.; А. Е. Акопян, Р. Х. Бостанджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 693 (1964).
3. А. Е. Акопян, „Синтетическое волокно на основе поливинилового спирта, Армгоснадат, Ереван, 1961.
4. С. Н. Ушаков, „Поливиниловый спирт и его производные“, т. 1, АН СССР, 1960, стр. 126.

УДК 542.938+678.744.422

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

II. ГИДРОЛИЗ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В СРЕДЕ АЦЕТОНА И
трет-БУТИЛОВОГО СПИРТА В ПРИСУТСТВИИ
КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРАА. Е. АКОПЯН, Р. Х. БОСТАНДЖЯН, К. Л. ХУДОЯН
и Э. С. МИДЖИФЕРДЖЯН

Изучена реакция кислотного гидролиза поливинилацетата в среде ацетона и *трет*-бутилового спирта. Исследовано влияние концентрации поливинилацетата, растворителя, катализатора и воды на скорость и глубину гидролиза и качество получаемого поливинилового спирта. Изучена кинетика гидролиза поливинилацетата, определена энергия активации реакции в названных растворителях.

В предыдущем сообщении [1] приведены результаты исследования полимеризации винилацетата в среде ацетона и *трет*-бутилового спирта с получением соответствующих растворов поливинилацетата.

Настоящая работа посвящена изучению процесса кислотного гидролиза поливинилацетатных растворов, полученных при полимеризации в тех же растворителях. В качестве катализаторов гидролиза испытывались серная и соляная кислоты, а также перхлорат натрия в смеси с серной кислотой. Наиболее подходящим катализатором оказалась серная кислота, которая позволяет проводить процесс с удовлетворительной скоростью и получать поливиниловый спирт белого цвета.

Проведение кислотного гидролиза поливинилацетата в указанных растворителях выгодно отличается тем, что образуется порошкообразный поливиниловый спирт, который легко отмывается и сушится. Кроме того, образовавшаяся при реакции уксусная кислота легко выделяется из маточного раствора, в то время как использование метанола в качестве растворителя приводит к образованию метилацетата, регенерация из которого уксусной кислоты и метанола требует сложной аппаратуры и связана с расходом вспомогательных материалов.

Экспериментальная часть

В реакции гидролиза поливинилацетата в среде ацетона концентрация катализатора (H_2SO_4) изменялась от 1,45 до 2,70% при постоянном содержании остальных компонентов системы: поливинилацетата — 19,1, ацетона — 65,1, H_2O — 15,8%, а в случае гидролиза в среде *трет*-бутилового спирта варьировалась в пределах от 1,10 до 2,85%; концентрации поливинилацетата, *трет*-бутилового спирта и

воды при этом составляли 18,1, 66,0 и 13,0%, соответственно. Проводились также опыты с использованием перхлората натрия в качестве активатора.

Гидролиз в среде ацетона проводился при 56—58°, а в среде *трет*-бутилового спирта при 70—73°.

Результаты этих опытов приведены на рисунке 1.

Изменение содержания H_2SO_4 в указанных пределах приводит к сокращению продолжительности гидролиза в ацетоне от 23,5 до 13,5 часов (в 1,74 раза), а в *трет*-бутиловом спирте от 18 до 10 часов (в 1,8 раза).

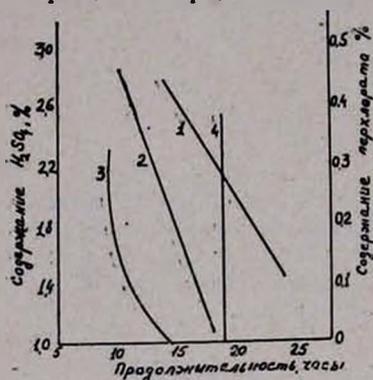


Рис. 1. Зависимость скорости гидролиза от концентрации H_2SO_4 и перхлората натрия в реакционной смеси. Влияние H_2SO_4 : 1 — в ацетоне; 2 — в *трет*-бутиловом спирте. Влияние перхлората при 1,84% H_2SO_4 : 3 — в *трет*-бутиловом спирте; 4 — в ацетоне.

Сравнение данных по влиянию перхлората натрия на гидролиз поливинилацетата в среде ацетона и *трет*-бутилового спирта с данными, полученными ранее нами [2] и другими авторами [3] по влиянию того же вещества на ту же реакцию в водной и водно-метанольной средах, показывает, что действие перхлората натрия на каталитическую активность H_2SO_4 в значительной степени зависит от природы растворителя. Активизирующее влияние перхлората натрия на H_2SO_4 в реакции гидролиза поливинилацетата падает в ряду растворителей: вода > водно-метанольная смесь > *трет*-бутиловый спирт > ацетон.

При гидролизе поливинилацетата в той или иной среде протоны кислоты с молекулой воды образуют ионы гидроксония. В результате сольватации молекул полярного растворителя вокруг этих ионов происходит их стабилизация за счет потери внутренней энергии.

Энергия сольватации в значительной степени изменяется в зависимости от природы растворителя, поскольку сольватация заряженных частиц может происходить как за счет электростатических сил, так и за счет водородных связей [4]. Добавление небольших количеств перхлората натрия приводит, в результате изменения межионного притяжения, к разрушению сольватных оболочек вокруг ионов оксония и восстановлению их активности, причем, активизирующее влияние перхлората зависит от энергии сольватации молекул раство-

рителя. Исключение составляет ацетон, в среде которого, очевидно, сольватация не происходит, либо происходит в незначительной степени.

Изменение исходного содержания воды в реакционной смеси в пределах от 7,2 до 19% заметного влияния на глубину реакции не оказывает, но несколько уменьшает ее скорость (в 1,25—1,3 раза рис. 2) и значительно улучшает цвет получаемого поливинилового спирта. При исходном содержании в реакционной смеси 19% воды получается светлокремовый поливиниловый спирт; с уменьшением содержания H_2O цвет поливинилового спирта темнеет и при исходном содержании воды 7,2% поливиниловый спирт получается коричневого цвета.

В реакции гидролиза поливинилацетата в среде *трет*-бутилового спирта исходное содержание воды изменялось в пределах от 7,4 до 16,3% при постоянной концентрации остальных компонентов системы: поливинилацетата — 18—19%, *трет*-бутилового спирта — 64—66% и H_2SO_4 — 1,84—2%. Увеличение содержания воды в указанных пределах, как и в случае ацетона, заметного влияния на глубину реакции не оказывает, однако приводит к увеличению скорости реакции и улучшению цветовых показателей полимера.

Изучалась также зависимость процесса гидролиза от соотношения поливинилацетат : растворитель (табл. 1). Соотношение поливинилацетат : ацетон в реакционной смеси изменялось от 14,5 : 72 до 27,2 : 61,2% при постоянной концентрации катализатора и воды: 1,8—1,9 и 10—12% соответственно, а соотношение поливинилацетат : *трет*-бутиловый спирт — от 16 : 75 до 23 : 60, при концентрациях воды — 10—11, и серной кислоты 1,86—1,9%.

Если при соотношении поливинилацетат : ацетон 14,5 : 72 получается белый порошок поливинилового спирта, то при соотношении 27,2 : 61,2 цвет полимера становится коричневым и порошок не удается отделить от маточника. При увеличении соотношения поливинилацетат : *трет*-бутиловый спирт, цвет получаемого поливинилового спирта изменяется мало, а консистенция значительно — от мелкого порошка переходит к крупным зернам.

Кинетика гидролиза поливинилацетата при 58, 55, 48 и 43° (в ацетоне) и 70, 65, 60 и 55° (в *трет*-бутиловом спирте) изучалась изменением концентрации уксусной кислоты в реакционной смеси в ходе

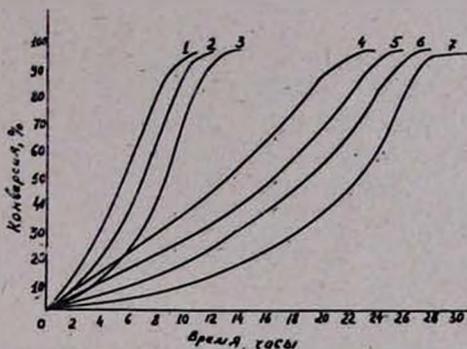


Рис. 2: Зависимость скорости гидролиза от исходного содержания воды в реакционной смеси. В *трет*-бутиловом спирте при $t=70^\circ$, содержание H_2O : 1—7,4; 2—11,5; 3—16,3%. В ацетоне при $t=58^\circ$, содержание H_2O : 4—9; 5—11; 6—13 и 7—16,5%.

Таблица 1

Зависимость реакции гидролиза поливинилацетата от соотношения поливинилацетат:растворитель

Соотношение поливинилацетат:растворитель	Продолжительность, часы	Содержание ацетатных групп, %	Поливиниловый спирт	
			цвет	консистенция

В ацетоне

14,5:72	23	2,7	Белый	Мелкий порошок
19,1:65	21	3,5	Кремовый	Мелкий порошок
21,1:62	23	6,2	Желтоватый	Липкая масса
27,2:61,6	25	—	Коричневый	Порошок не выделился

В трет-бутиловом спирте

16:75	15,5	2,3	Белый	Мелкий порошок
18:70	14,0	2,9	Белый	Мелкий порошок
20:67	16,5	3,8	Белый	Крупный порошок
23:60	14,5	5,0	Кремовый	Зерна

процесса (рис. 3). Константы скорости реакции рассчитаны по кинетическому уравнению второго порядка:

$$K = \frac{2,303}{t(a-b)} \cdot \lg \frac{(a-x)}{(b-x)} \cdot \frac{b}{a},$$

где: t — время от начала реакции, мин.; a — исходное содержание воды, моль/л; x — содержание образовавшейся уксусной кислоты в момент t , моль/л.

Гидролиз в начале процесса протекает с постоянной скоростью, при достижении концентрации уксусной кислоты в реакционной смеси 3—4% скорость реакции начинает расти и к концу процесса константа скорости реакции увеличивается в 1,5—2 раза. Таким образом, гидролиз поливинилацетата является автокаталитическим процессом; скорость по ходу реакции возрастает вследствие увеличения концентрации уксусной кислоты.

Средние значения констант скорости реакции при разных температурах приведены в таблице 2.

По полученным значениям температурных коэффициентов скоростей реакции рассчитана энергия активации реакции гидролиза поливинилацетата, равна в среде ацетона и трет-бутилового спирта 9320 и 15800 кал/моль, соответственно. Такая разница в энергиях активации гидролиза в среде ацетона и трет-бутилового спирта объясняется различной полярностью растворителей [5] (21,3 и 12,3 соответ-

ственно). При уменьшении полярности растворителя энергия активации реакции гидролиза поливинилацетата увеличивается.

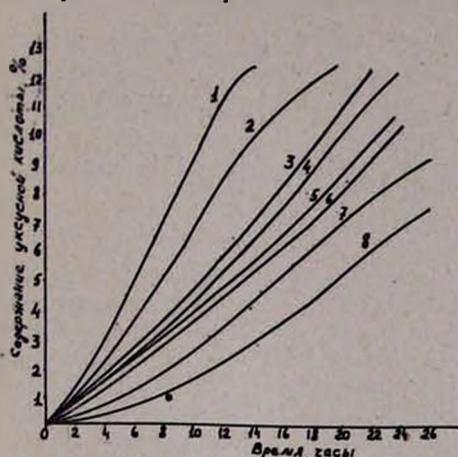


Рис. 3. Кинетические кривые гидролиза поливинилацетата. В трет-бутиловом спирте, температура: 1 — 70; 2 — 65; 3 — 60; 5 — 55°. В ацетоне, температура: 4 — 58; 6 — 53; 7 — 48; 8 — 43°.

Таблица 2

Константы скорости гидролиза поливинилацетата в ацетоне и трет-бутиловом спирте

Температура, °C	$K_{ср} \cdot 10^3$, моль/л·мин	$\gamma = \frac{K_t + 10}{K_t}$
-----------------	----------------------------------	---------------------------------

В ацетоне

58	0,161	1,55
53	0,118	1,60
48	0,104	—
43	0,073	—

В трет-бутиловом спирте

70	0,374	2,08
65	0,313	2,00
60	0,179	—
55	0,157	—

Ереванский отдел научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс

Поступило 19 IX 1967

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ՍՏԱՅՈՒՄ

II. ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅԻՆՍԻ շԻՐՈՒԻՋ ԱՑԵՏՈՆԻ ԵՎ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼՈՎՈՄ ՍՊԻՐՏԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ, ԹԹՎԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄ

2. Ե. ՀԱՎՈՐՅԱՆ, Ռ. Խ. ԲՈՍՏԱՆՋՅԱՆ, Կ. Լ. ԽՈՒՒՅԱՆ ԵՎ Է. Ս. ՄԻՋԻՖԵՐԺՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է պոլիվինիլացետատի թթվային հիդրոլիզը ացետոնի և երրորդային բուտիլային սպիրտի միջավայրում: Հետազոտված է պոլիվինիլացետատի լուծիչի, կատալիզատորի և ջրի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը ռեակցիայի արագության, կոնվերսիայի և ստացված պոլիվինիլային սպիրտի որակի վրա:

Ուսումնասիրված է պոլիվինիլացետատի հիդրոլիզի կինետիկան. որոշված է ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան նշված լուծիչներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Акопян, Р. Х. Бостанджян, К. Л. Худоян, Э. С. Миджиферджян, Арм. хим. ж. 21, 877 (1968).
2. А. Е. Акопян, Р. Х. Бостанджян, Научно-техн. сб. ГНТХ, Химия и хим. технология, 2, 21 (1961) г. Ереван, ЖПХ, 36, 1085 (1963).
3. E. Bergmeister, W. Cruber, F. Hechtmaler, Пат. США 2.668.810, 9.2 1954; [С. А., 48, 8591 (1954)].
4. Б. Чубар, «Механизмы органических реакций», ИЛ, Москва, 1963.
5. К. Лейдлер, «Кинетика органических реакций», «Мир», Москва, 1966, стр. 221.

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА

А. Е. АКОПЯН и М. А. ЭНФИАДЖЯН

Исследован процесс эмульсионной полимеризации винилацетата в присутствии моющего средства „Новость“. При применении его в качестве эмульгатора необходимо наличие в системе защитного коллоида. Использование 0,1 в. ч. „Новости“ на 100 в. ч. мономера позволяет уменьшить количество эмульгатора—поливинилового спирта почти в 2 раза. Поверхностное натяжение системы увеличивается с глубиной процесса полимеризации.

Разработанная система эмульсионной полимеризации винилацетата позволяет получить поливинилацетатные дисперсии, образующие пленки с повышенными физико-механическими свойствами и водостойкостью.

Применение поливинилацетатных водных дисперсий в различных областях народного хозяйства выдвигает требования по разработке новых систем эмульсионной полимеризации винилацетата, обеспечивающих получение дисперсий, отвечающих этим требованиям.

Данная работа посвящена вопросу создания новой марки поливинилацетатной дисперсии, образующей покрытия повышенной водостойкости.

В литературе имеются указания на повышение водостойкости поливинилацетатных пленок, согласно которым полимеризация винилацетата ведется в присутствии смесей поливинилового спирта и различных поверхностно активных веществ, как например, аллил- и метилсульфоокислот, а также оксигетилированных продуктов вышших сортов [1].

В последнее время разработано несколько новых систем эмульсионной полимеризации винилацетата [2], хотя и обеспечивающих получение высокостабильных и вязких поливинилацетатных дисперсий, но не позволяющих получать дисперсии, образующие водостойкие покрытия, из-за наличия в системе значительного количества поливинилового спирта. Выпускаемые промышленностью поливинилацетатные водные дисперсии также содержат большое количество поливинилового спирта (7—8% на мономер), что является основной причиной низкой водостойкости поливинилацетатных покрытий. Применение указанных количеств поливинилового спирта в процессе полимеризации винилацетата вызвано необходимостью проведения процесса полимеризации с относительно большой скоростью, а также придания полученной дисперсии стабильности при хранении.

В связи с этим возникла необходимость в изыскании нового эмульгатора, который позволил бы либо полностью исключить из системы поливиниловый спирт, либо значительно уменьшить содержание его в системе. После длительных поисков наш выбор остановился на моющем средстве „Новость“, представляющем собой смесь натриевых солей сульфожирных спиртов с добавкой сульфата натрия.

При эмульсионной полимеризации винилацетата реакция начинается в водной фазе, протекает в основном в мицеллах эмульгатора, а затем в образующихся полимерных частицах дисперсии. Изменение условий полимеризации и характера применяемых эмульгаторов влияет не только на скорость процесса и стабильность полученной дисперсии, но и на величину частиц и их распределение по величине.

При изучении зависимости общей скорости эмульсионной полимеризации винилацетата и поверхностного натяжения системы от степени превращения исходного мономера выяснилось, что с глубиной конверсии мономера имеет место увеличение поверхностного натяжения, что, по-видимому, является результатом исчезновения мицелл эмульгатора.

Электронно-микроскопическое исследование исходной водной эмульсии винилацетата и дисперсии, полученной в присутствии смеси „Новость“ и поливинилового спирта, показывает, что в 1 см^3 эмульсии содержится примерно 10^{18} мицелл с размерами частиц $3 \cdot 10^{-7} \text{ см}$. Этот же объем содержит примерно 10^{14} капелек мономера со средним диаметром $10^{-3} - 10^{-4} \text{ см}$.

Эти результаты также показывают, что при эмульсионной полимеризации винилацетата рост полимерной цепи происходит в основном внутри мицелл, которые за счет образования полимера разбухают и превращаются в шарообразные частицы поливинилацетата. При этом большие капельки мономера непрерывно снабжают мицеллы мономером, уступая постепенно свое место более мелким полимерным частицам. Увеличение по ходу реакции размера полимерных частиц в системе приводит к непрерывному увеличению их поверхности; при этом частицы все больше и больше адсорбируют эмульгатор. В случае же уменьшения концентрации свободного эмульгатора ниже критической концентрации мицеллообразования мицеллы исчезают и поверхностное натяжение системы резко возрастает.

Снижение содержания поливинилового спирта в системе (от 7—8 до 3—4%) приводит к значительному снижению стабильности получаемой дисперсии при ее хранении, что в определенной степени связано с уменьшением электрического заряда частиц. При добавке же 0,1% эмульгатора „Новость“ стабильность дисперсии достигает уровня стабильности дисперсии, содержащей 7—8% эмульгатора.

Таким образом, наличие 0,1% ионного эмульгатора в системе имеет примерно такой же эффект на скорость эмульсионной полимеризации винилацетата и стабильность получаемых дисперсий как и наличие 3—4% неионного эмульгатора. Замена значительных количеств (3—4% от мономера) дорогостоящего поливинилового спирта в системе незначительным количеством (0,1%) натриевых солей сульфожирных спиртов имеет большой экономический эффект; поэтому разработанная система была сравнительно быстро внедрена в промышленность.

Экспериментальная часть

Объектом исследования была выбрана окислительно-восстановительная система, в которой окислителем является перекись водорода, а восстановителем — FeSO_4 .

Процесс полимеризации осуществляется в кислой среде, создаваемой уксусной кислотой. В качестве эмульгатора использовалось моющее средство „Новость“. Попытки полностью заменить поливиниловый спирт „Новостью“ не привели к положительным результатам; при использовании только „Новости“ полимеризация начинается сразу же после подачи мономера. Однако, по мере протекания процесса и образования определенного количества полимера наступает коагуляция системы. В связи с этим опыты полимеризации проводились в присутствии указанного эмульгатора и защитного коллоида системы, в качестве которого был использован поливиниловый спирт с молекулярным весом 49000 и содержанием ацетатных групп 3,1%.

Полимеризация винилацетата проводилась по следующей методике: в трехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой и обратным холодильником загружалась водная фаза, содержащая „Новость“, поливиниловый спирт, уксусную кислоту, сернокислое закисное железо. Смесь нагревалась на водяной бане до 60° . По достижении этой температуры добавлялась первая порция винилацетата (20%) и инициатора — перекиси водорода. Остальная часть мономера и инициатора подавалась через 30 минут после начала реакции в два приема с интервалом между порциями в 1 час. О ходе процесса полимеризации судили по содержанию мономера во взятых пробах, определяемого методом бромирования.

Опыты проводились с целью определения влияния изменения концентрации отдельных компонентов на скорость полимеризации винилацетата и свойства получаемых дисперсий и пленок на их основе.

Влияние содержания эмульгатора „Новость“ на процесс полимеризации. Опыты этой серии проводились при изменении количества эмульгатора от 0,025 до 0,125 в. ч. на 100 в. ч. винилацетата. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Содержание „Новости“, в. ч.	Продолжительность процесса, часы	Содержание мономера, %	Сухой остаток, %	Вязкость, сек	Средний диаметр частиц, мк
0,025	9,5	1,50	54,0	3,0	1,8
0,050	9,0	1,10	54,2	3,5	1,6
0,075	8,5	0,90	54,8	3,4	1,3
0,100	8,0	0,40	55,5	3,5	1,5
0,125	7,0	0,35	55,1	6,7	1,3

Примечание: содержание поливинилового спирта в системе составляло 3 в. ч. на 100 в. ч. мономера.

Из данных таблицы видно, что при содержании эмульгатора 0,10—0,125 в. ч. процесс полимеризации заканчивается в течение 7—8 часов. При меньшем содержании „Новости“, полимеризация винилацетата несколько замедляется, а полученные дисперсии образуют обратимый осадок при хранении.

Исследование пленок из полученных дисперсий показало, что независимо от содержания эмульгатора „Новость“ в дисперсии, водопоглощение пленок за 4 часа пребывания в воде составляет 8—11%.

Влияние поливинилового спирта. Исследование процесса полимеризации в зависимости от концентрации поливинилового спирта проводилось при изменении содержания последнего в пределах от 1 до 10 в. ч. на 100 в. ч. винилацетата. В таблице 2 приведены результаты этих опытов.

Таблица 2

Содержание поливинилового спирта, в. ч.	Продолжительность процесса, часы	Содержание мономера, %	Сухой остаток, %
1	коагуляция		
2	8,0	1,93	55,45
3	8,0	0,40	55,50
4	6,0	1,23	56,87
5	7,0	1,10	56,70
6	7,5	1,38	57,00
7	8,5	0,96	56,20
8	8,5	0,40	56,84
9	9,0	0,68	56,56
10	9,5	0,27	56,82

Примечание: содержание „Новости“ в системе составляет 0,1 в. ч. на 100 в. ч. мономера.

Данные таблицы показывают, что с повышением содержания поливинилового спирта продолжительность реакции несколько увеличивается.

Установлено, что замедление процесса имеет место в основном за счет увеличения индукционного периода. Так, при содержании 2 в. ч. поливинилового спирта полимеризация начинается через 20 минут, при 10 в. ч.—через 2 часа.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты изменения вязкости дисперсии и молекулярного веса поливинилацетата в зависимости от содержания поливинилового спирта в системе.

Как видно из рисунков, с увеличением содержания поливинилового спирта повышаются вязкость дисперсий и молекулярный вес полимера. Повышение молекулярного веса полимера, по-видимому,

можно объяснить тем, что при этом увеличивается число мест, где возможен рост активных полимерных цепей [3].

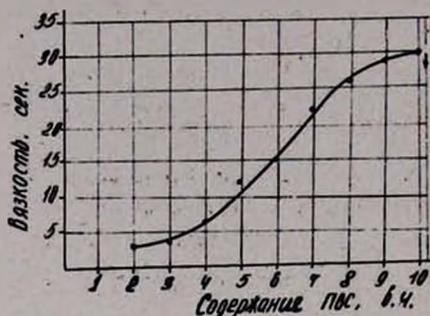


Рис. 1. Изменение вязкости дисперсии в зависимости от содержания поливинилового спирта.

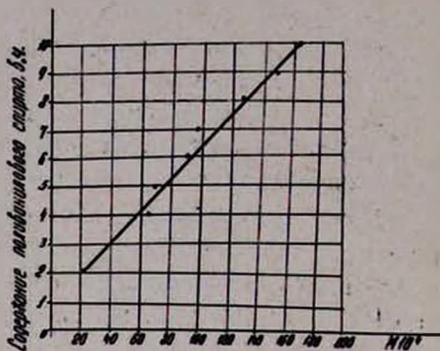


Рис. 2. Изменение молекулярного веса поливинилацетата в зависимости от содержания поливинилового спирта.

Результаты исследования изменения поверхностного натяжения в процессе полимеризации в присутствии смеси применяемых эмульгаторов (0,1 в. ч. „Новости“ и 3 в. ч. поливинилового спирта на

100 в. ч. мономера) изображены на рисунке 3. Как видим, с глубиной конверсии имеет место увеличение поверхностного натяжения системы, что вероятно следует объяснить исчезновением мицелл эмульгаторов в системе.

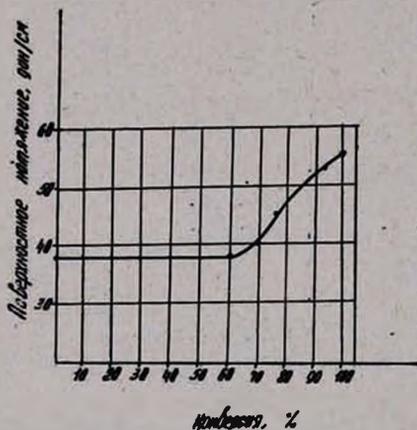


Рис. 3. Изменение поверхностного натяжения в зависимости от конверсии.

Для оценки пленкообразующих свойств дисперсий на их основе были отлиты и исследованы пленки. Как известно, в дисперсных пленках увеличение веса при набухании вызвано, главным образом, обводнением эмульгатора и заполнением имеющихся в пленке пор вследствие капиллярного подсоса воды.

Характер кривых 1—6 на рисунке 4, говорит о том, что пленки, несмотря на быстрое начальное набухание, имеют малое значение предельного набухания. Кривая же 7 относится к случаю неограниченного набухания пленок в воде, когда набухание сопровождается растворением [4].

Для получения низковязкой поливинилацетатной дисперсии, применяемой для изготовления водоэмульсионных красок, наилучшие результаты получаются при содержании эмульгаторов 0,1 в. ч. „Новости“ и 4 в. ч. поливинилового спирта на 100 в. ч. мономера,

Таким образом, на основе проведенного исследования установлено, что для получения стабильной поливинилацетатной дисперсии, образующей водостойкие пленки, полимеризацию винилацетата следует вести по рецептуре: винилацетата — 100 в. ч., эмульгатора „Новость“ 0,1 в. ч., поливинилового спирта 4 в. ч., уксусной кислоты 1,4 в. ч., сернокислого закисного железа 0,01 в. ч., перекиси водорода (30%-ной) 1,2 в. ч., воды 85—95 в. ч. Температура процесса 60°. Процесс полимеризации по указанной рецептуре завершается в течение 5—6 часов.

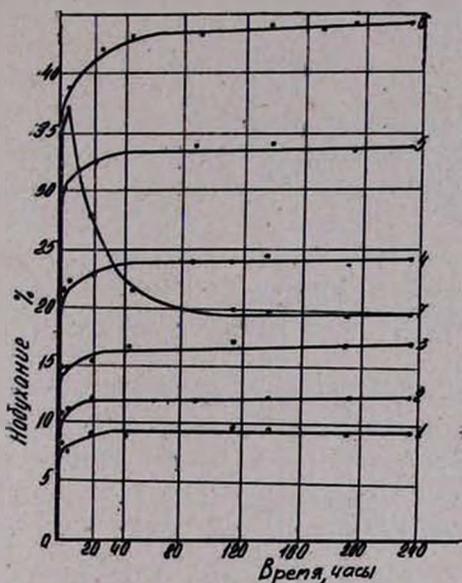


Рис. 4. Кинетика набухания поливинилацетатных пленок с различным содержанием поливинилового спирта в дисперсии: 1 — 3; 2 — 4; 3 — 5; 4 — 6; 5 — 7; 6 — 8; 7 — 9 в. ч.

Определенный интерес представляло также изучение физико-механических свойств пленок, полученных на основе разработанной дисперсии. В таблице 3 приведены результаты испытаний полученных поливинилацетатных пленок по сравнению с пленками из промышленной дисперсии.

Таблица 3

Вид дисперсии	Водопоглощение, %		Водопроницаемость, г/см·час	Предел прочности при растяжении, 2 кгс/см	Относительное удлинение, %
	4 часа	24 часа			
Полученная	11	12	$3,1 \cdot 10^{-5}$	45	470—485
Промышленная	36	19—20	$3,4 \cdot 10^{-4}$	24	450

Как видим, пленки из дисперсии с малым содержанием поливинилового спирта обладают лучшими физико-механическими свойствами и водостойкостью, чем пленки из промышленной дисперсии.

Ереванский отдел научно-исследовательского
института полимеризационных пластмасс

Поступило 29 VII 1966.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Հ. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ ԵՎ Մ. Ա. ԷՆՖԻԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պարզված է, որ «Новость» լվացող նյութը վինիլացետատի էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ հանդիսանում է ակտիվ էմուլգատոր: Նրա օգտագործման դեպքում սիստեմում անհրաժեշտ է պաշտպանողական կոլոիդի առկայությունը:

Ցույց է տրված, որ 0,1% այդ էմուլգատորի օգտագործումը (հաշված մոնոմերի վրա) հնարավորություն է տալիս մոտավորապես 2 անգամ կրճատելու վինիլացետատի պոլիմերացման համար ծախսվող պոլիվինիլային սպիրտի քանակը:

Վինիլացետատի էմուլսիոն պոլիմերացման նոր սիստեմը հնարավորություն է տալիս ստանալու պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիա, որն ընդունակ է առաջացնելու ջրակայուն և բարձր ֆիզիկա-մեխանիկական հատկություններով օժտված թաղանթներ: Հաստատված է, որ սիստեմի մակերևութային լարվածությունը մեծանում է պոլիմերացման պրոցեսի խորանալու հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США. 2615088, 14.10 (1952); [С. А. 49, 4336 (1955)]; Пат. США. 2859191, 4.11 1958; РЖХИМ, ЗП180 (1961); Герм. пат. 915744, 29.7 1954; С. А., 50, 12504 (1956); Герм. пат. 901936, 18.1 1954; РЖХИМ, 2.107064 (1960); М. А. Энфиаджян, А. Е. Акопян, Научно-технич. сб. ГКК АрмССР, сер. химия и химическ. технология, № 4, 34 (1961).
2. А. Е. Акопян, В. А. Дадоян, В. Х. Ростомбекян, Научно-технич. сб. ГКК АрмССР, сер. химия и химическ. технология, № 1 (5), 18 (1962); А. Е. Акопян, Л. С. Григорян, Н. А. Маркосян, ЖПХ, 37, 409 (1964).
3. Н. А. Иванова, А. И. Юрженко, Колл. ж., 27, 37 (1960).
4. С. С. Воуцкий, «Растворы высокомолекулярных соединений», Госхимиздат, Москва, 1960, стр. 58.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

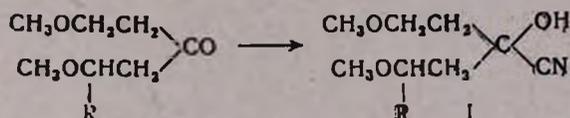
УДК 542.91+547.47'052

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКОКСИЦИАНГИДРИНОВ

С. А. ВАРТАНЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН и В. Н. ЖАМАГОРЦЯН

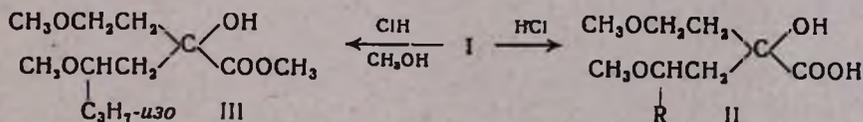
В литературе имеется много данных о синтезе и превращениях α -оксинитрилов, получаемых путем конденсации синильной кислоты с карбонилсодержащими соединениями [1]. Было установлено также, что β -алкоксикетоны в обычных условиях легко конденсируются с синильной кислотой, образуя соответствующие γ -алкокси- α -оксинитрилы [2].

В настоящей работе нами показано, что при взаимодействии синильной кислоты с β, β' -диалкоксикетонами происходит аналогичная конденсация и образуются соответствующие γ -алкокси- α -оксинитрилы I — бесцветные, подвижные жидкости с характерным запахом.



Установлено, что при нагревании смеси оксинитрилов с дымящей соляной кислотой в течение 4—5 часов при 70—80° образуются γ -алкокси- α -оксикарбоновые кислоты II.

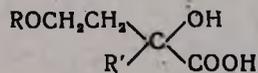
Реакция алкоголиза нитрила I ($\text{R}=\text{изо-C}_3\text{H}_7$) в растворе метанола протекает гладко при насыщении раствора нитрила в метиловом спирте хлористым водородом; при этом получаем метиловый эфир карбоновой кислоты III.



Экспериментальная часть

Синтез циангидринов. В закрытой системе при интенсивном перемешивании к смеси 12 мл воды, 4,9 г (0,1 моля) цианистого натрия и 15 г (0,098 моля) 1,5-диметокси-6-метилгептан-3-она через капельную воронку в течение 4—4,5 часов прибавлялось 30 г 30%-ного раствора серной кислоты. Температура реакционной смеси поддержи-

Таблица 2



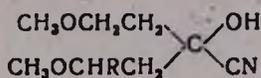
R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ, %			
							найдено	вычислено	С		Н	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	CH ₃	35,69	92/1	C ₇ H ₁₄ O ₄	1,4540	1,064	41,23	39,35	51,96	52,09	8,57	8,64
C ₃ H ₇	CH ₃	53,57	102/2	C ₈ H ₁₆ O ₄	1,4520	1,103	43,04	43,97	54,76	54,54	9,12	9,09
C ₄ H ₉	CH ₃	51,14	117/2	C ₉ H ₁₈ O ₄	1,4470	1,014	50,07	48,58	56,93	56,84	9,81	9,47
CH ₃ CH—CH ₂ * CH ₃	CH ₃	60,06	99/1	C ₈ H ₁₆ O ₄	1,4490	1,005	50,71	48,58	57,00	56,84	9,68	9,47
CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ * CH ₃	CH ₃	68,03	111—112/1	C ₁₀ H ₂₀ O ₄	1,4500	1,000	54,81	53,20	59,00	58,82	10,12	9,80
CH ₃	CH ₃ OCHCH ₂ C ₃ H ₇	61,31	142/2,5	C ₁₁ H ₂₂ O ₅	1,4578	—	—	—	56,68	56,41	9,30	9,40

* Серебряная соль. Найдено %: Ag 36,13. C₉H₁₇O₄Ag. Вычислено %: Ag 36,36.

** Серебряная соль. Найдено %: Ag 31,11. C₁₀H₁₉O₄Ag. Вычислено %: Ag 31,19.

ввалась в пределах 20—25°. Реакция заканчивалась в течение 30—32 часов. Образовавшийся маслянистый слой отделялся, к нему прибавлялся эфирный экстракт водного слоя, эфирный раствор высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Остальные циангидрины получались аналогично. Константы синтезированных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	M_{RD}		% N	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
C_3H_7	52,10	115/1	$C_{11}H_{21}NO_3$	1,4348	0,9812	57,15	57,62	7,00	6,51
<i>изо</i> - C_3H_7	49,65	114/1	$C_{11}H_{21}NO_3$	1,4400	0,9868	57,42	57,62	6,90	6,51
<i>изо</i> - C_4H_9	58,82	117—118/1	$C_{12}H_{23}NO_3$	1,4450	0,9809	62,14	62,24	6,40	6,11

Гидролиз α -окси- γ -алкоксициангидринов. Смесь 2,5 г алкоксициангидрина I, 8 мл конц. соляной кислоты нагревалась на водяной бане при 80—85° в течение 3,5—4 часов. Реакционная масса разбавлялась 10 мл воды, продукт экстрагировался эфиром, эфирный экстракт промывался водой, высушивался сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Константы полученных оксикислот приведены в таблице 2.

Получение метилового эфира α -окси- γ -алкоксикарбоновой кислоты. Через раствор 3 г (0,014 моля) алкоксициангидрина II ($R = C_3H_7$ -*изо*) в 5 мл сухого метанола при охлаждении смесью льда и соли (—10°), в течение 3—3,5 часов пропускался ток сухого хлористого водорода. Затем при охлаждении в течение 15 минут прибавлялось 20 мл воды. Продукт реакции экстрагировался эфиром. Эфирные экстракты соединялись, промывались водой и высушивались сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 2,2 г (63,58%) метилового эфира α -окси- γ -алкоксикарбоновой кислоты; т. кип. 106° при 1 мм; n_D^{20} 1,4440; d_4^{20} 1,0302. M_{RD} найдено 63,96, вычислено 63,98. Найдено %: С 58,10, Н 10,00. $C_{12}H_{24}O_5$. Вычислено %: С 58,04, Н 9,68.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 5 X 1967

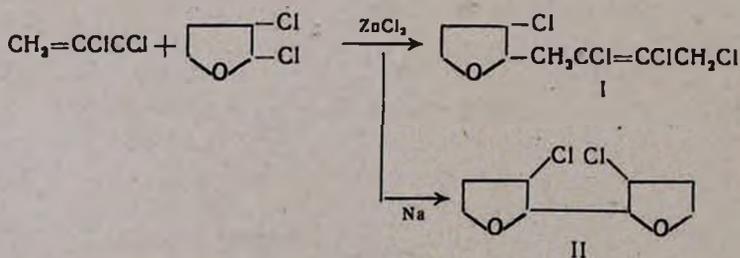
ЛИТЕРАТУРА

- И. Н. Назаров, Б. В. Унковский, ЖОХ, 26, 3181 (1956).
- С. А. Вартамян, Р. С. Гули-Кехвян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТИ, 7, 45, 61 (1954).

ПРИСОЕДИНЕНИЕ 2,3-ДИХЛОРТЕТРАГИДРОФУРАНА
 К 2,3-ДИХЛОРБУТАДИЕНУ-1,3

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

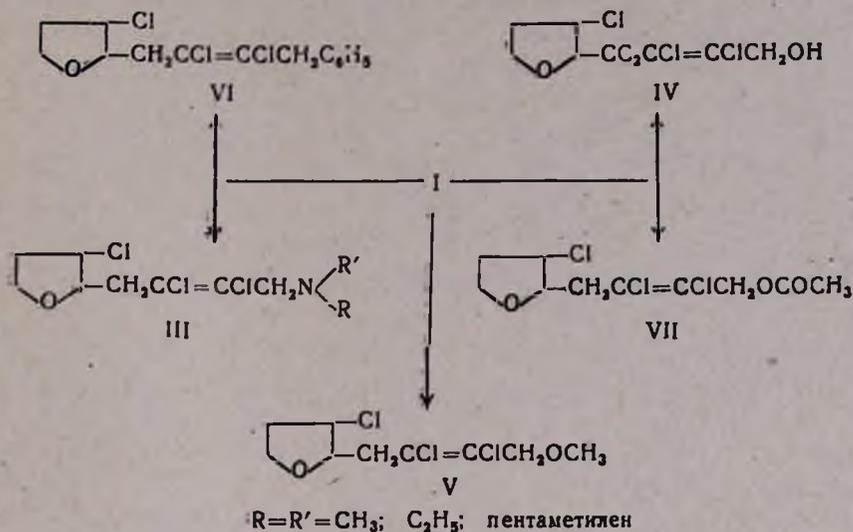
Известно, что α -хлорэфиры присоединяются к 2,3-дихлорбутадиену-1,3 в положении 1,4 [1]. Ранее нами было показано [2], что присоединение ДТФ к хлоропрену и изопрену также протекает по месту 1,4. В настоящей работе нами исследованы порядок и направленность реакции присоединения ДТФ к 2,3-дихлорбутадиену-1,3. Показано, что и в данном случае присоединение протекает аналогичным образом. Однако, основной продукт реакции — хлорид I — в малых количествах содержит другой хлорид, являющийся, по всей вероятности, продуктом конденсации двух молекул ДТФ, который имеет температуру кипения, близкую к таковой тетрахлорида I и, поэтому, результат анализа последнего не совпадает с расчетным. В пользу сказанного свидетельствует тот факт, что ДТФ в условиях эксперимента в отсутствии диена также дает этот продукт. Последний содержит 33% хлора и не содержит реакционноспособного атома хлора. Хлорид II образуется также с помощью реакции Вюрца нагреванием ДТФ в растворе эфира в присутствии натрия.



Строение побочного продукта полностью не доказано, но, как видно из вышеприведенного, он, по всей вероятности, представляет собой дихлорид II.

Первичный атом хлора в тетрахлориде I очень реакционноспособен. Он вступает в реакцию с аминами (диметиламин, диэтиламин, пиперидин), давая соответствующие третичные амины — 1-диалкиламино-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутены-2 III. Гидролизом хлорида I с помощью 15%-ного раствора карбоната калия получен 1-окси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 IV.

Тетрахлорид I с метиловым спиртом в присутствии едкого кали дает 1-метокси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 V. Хлорид I алкилирует бензол в присутствии хлористого алюминия, давая хлорид VI. Кипячением тетрахлорида I с ацетатом натрия в растворе уксусной кислоты образуется 1-ацетокси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 VII.



Экспериментальная часть

Все опыты были проведены по нашим прописям [2].

1,2,3-Трихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 I. Из 28,2 г 2,3-дихлортetraгидрофурана и 24,6 г свежеперегнанного 2,3-дихлорбутадиена-1,3 [3] (стабилизированного гидрохиноном) в присутствии 1 г свежеплавленного хлористого цинка после многократной перегонки получено 31,6 г (59,8%) сравнительно чистого 1,2,3-трихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутена-2 I. Т. кип. 117—121°/3 мм, n_D^{20} 1,5220, d_4^{20} 1,3959; M_{rD} 57,68, вычислено 57,58. Найдено %: Cl 50,24; 50,35. $C_8H_{10}Cl_4O$. Вычислено %: Cl 53,79. При помощи тонкослойной хроматографии разделить хлориды I и II не удалось.

2-(2'-Хлор-2'-тетрагидрофурил)-3-хлортetraгидрофуран II. а) 12 г ДТФ в 15 мл эфира в присутствии 0,5 г свежеплавленного хлористого цинка нагревалось при 35—37° в течение 16 часов. После обычной обработки получено 8 г (90,0%) 2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-3-хлортetraгидрофурана II; т. кип. 112—113° при 3 мм, n_D^{20} 1,4870, d_4^{20} 1,3062. Найдено %: Cl 33,44; 33,26. $C_8H_{12}Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 33,65.

б) Из 4,4 г ДТФ в 15 мл сухого эфира и 0,75 г натрия получено 3 г (83,3%) 2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-3-хлортetraгидрофурана II. Т. кип. 131—138° при 9 мм, n_D^{20} 1,4870.

1-Диэтиламино-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 III ($R=R'=C_2H_5$). Из 4 г тетрахлорида I и 2 г диэтиламина в закрытой ампуле получено 3,3 г (66,0%) 1-диэтиламино-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутена-2 III ($R=R'=C_2H_5$). Т. кип. 137—139°/3 мм, n_D^{20} 1,5080, d_4^{20} 1,0112; MR_D 76,37, вычислено 75,13. Найдено %: N 4,88. $C_{12}H_{20}Cl_2NO$. Вычислено %: N 4,66. Из нейтральных продуктов получено 0,4 г хлорида II; т. кип. 112—113°/3 мм, n_D^{20} 1,4872.

1-Диметиламино-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 III ($R=R'=CH_3$). 7,8 г тетрахлорида I, растворенного в 30 мл сухого эфира, насыщалось диметиламино (привес 3 г). Получено 5,6 г (69,5%) 1-диметиламино-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутена-2 III ($R=R'=CH_3$); т. кип. 123—124°/2 мм, n_D^{20} 1,5090, d_4^{20} 1,1175; MR_D 65,91, вычислено 66,00. Найдено %: N 5,16; 5,13. $C_{10}H_{16}Cl_2NO$. Вычислено %: N 5,14. Т. пл. йодметилата 136—137° (ацетон). Из нейтральных продуктов получено 0,6 г хлорида II; т. кип. 116—117° при 4 мм; n_D^{20} 1,4875.

1-Пиперидил-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 III ($R=R'$ =пентаметилен). Смесь 4 г тетрахлорида I и 3,1 г пиперидина в 15 мл сухого этанола кипятилась при 75—80° в течение 12 часов. Получено 3,1 г (66,0%) 1-пиперидил-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутена-2 III ($R=R'$ =пентаметилен); т. кип. 159—161°/3 мм, n_D^{20} 1,5250, d_4^{20} 1,2212; MR_D 78,32, вычислено 77,61. Найдено %: N 4,46; 4,52. $C_{11}H_{20}Cl_2NO$. Вычислено %: N 4,48. Из нейтральных продуктов получено 0,38 г хлорида II; т. кип. 112—113°/3 мм; n_D^{20} 1,4870.

1-Окси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 IV. Смесь 8 г тетрахлорида I и 30 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия кипятилась при 100° в течение 18 часов. После обычной обработки получено 4,6 г (62,1%) 1-окси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутена-2 IV; т. кип. 139—141°/3 мм, n_D^{20} 1,5210, d_4^{20} 1,3856; MR_D 53,95, вычислено 53,24. Найдено %: Cl 43,00. $C_8H_{11}Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 43,38.

Найдено по Церевитинову $OH \cong 1$.

1-Метокси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 V. К раствору 1,7 г едкого кали в 25 мл метанола добавлено 8 г тетрахлорида I. После обычной обработки получено 4,1 г (52,5%) 1-метокси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутена-2 V; т. кип. 115—117°/3,5 мм, n_D^{20} 1,5260. Найдено %: Cl 40,80. $C_8H_{13}Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 41,04. Полученный продукт при стоянии в течение дня полимеризуется в прозрачную массу.

1-Фенил-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 VI. К смеси 7 г тетрахлорида I и 25 мл бензола добавлялось 2 г безводного хлористого алюминия. Реакция проводилась при температуре кипения бензола в течение 18 часов. После обычной обработки получено 4,6 г (56,8%) 1-фенил-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)–

бутена-2 VI. Т. кип. $161-163^{\circ}/2,5$ мм, n_D^{20} 1,5565. Найдено %: Cl 34,90. $C_{14}H_{18}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 34,86.

1-Ацетокси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутен-2 VII. Смесь 7 г тетрахлорида I, 3 г ацетата натрия и 15 мл уксусной кислоты кипятилась при температуре 110° в течение 9 часов. После обычной обработки получено 4 г (52,6%) 1-ацетокси-2,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутена-2 VII. Т. кип. $145-147^{\circ}/3,5$ мм, n_D^{20} 1,4975, d_4^{20} 1,3464; M_{RD} 62,55, вычислено 63,62. Найдено %: Cl 37,05. $C_{10}H_{13}Cl_3O_2$. Вычислено %: Cl 37,04.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 28 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА.

1. Г. М. Мкрян, Р. А. Казарян, С. А. Акопян, С. Э. Зурбян, Арм. хим. ж., 19, 500 (1966).
2. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Р. А. Куроян, ЖОрХ, 2, 610 (1966); Арм. хим. ж., 20, 213 (1967).
3. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Р. А. Казарян, Г. Б. Арсенян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 50 (1965).

АППАРАТ ДЛЯ ПРИНУДИТЕЛЬНОЙ ЦИРКУЛЯЦИИ ЖИДКОСТЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНВЕКЦИОННЫХ ПОТОКОВ

Л. В. ХАЖАКЯН

Предложенный аппарат может быть использован для экстрагирования, для сушки жидкостей твердыми веществами, для растворения труднорастворимых веществ.

Аппарат состоит из двух резервуаров (рис. 1 и 2), содержащих циркулирующую жидкость, снизу и сверху соединенных между собой трубками и снабженных рубашками. Верхняя трубка 3 снабжена

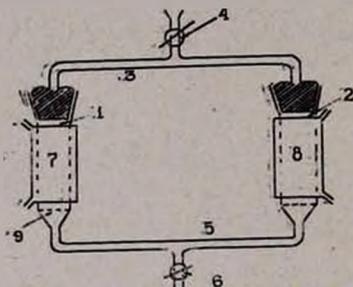


Рис. 1. 1, 2 — резервуары; 3, 5 — верхняя и нижняя соединительные трубки; 4, 6 — краны для ввода и слива жидкости; 7, 8 — рубашки; 9 — сетка, задерживающая твердое вещество.

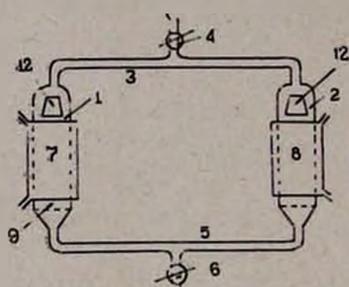


Рис. 2. Обозначения те же, что и на рисунке 1. 12 — люки для загрузки сухого вещества.

приспособлением (воронкой) с краном 4 для ввода жидкости. Нижняя трубка 5 имеет кран для слива 6. Резервуары имеют рубашки 7 и 8. В рубашку 7 подается теплая, а в рубашку 8 холодная вода, с расчетом, что разница в температурах должна быть не ниже 2—3°C. Теплый, восходящий поток жидкости в резервуаре 1 стремится вверх, его место занимает поток холодной массы из резервуара 2. Этим обеспечивается циркуляция в системе. В одном из резервуаров помещается вещество, подлежащее экстракции. Жидкость, циркулируя в системе, экстрагирует растворяющиеся компоненты.

При сушке или растворении поступают таким же образом.

Скорость циркуляции тем больше, чем больше разность температур в резервуарах. Диаметр соединительных труб должен обеспечить нормальную циркуляцию (минимум 1/3 часть диаметра резер-

вуаров). Если прибор сделан из стекла, то верхняя трубка 3 соединяется с резервуаром с помощью шлифа (рис. 1), если же прибор металлический, то трубка 3 соединяется с резервуаром наглухо, а в верхней части резервуара открывается люк 12 для загрузки (рис. 2). Твердое вещество удобнее помещать в сетчатую капсулу, вставляемую в резервуар.

Предложенная схема может работать также при замене водяного обогрева электрическим, при помощи электрообогревательной спирали, намотанной прямо на обмотанный асбестом резервуар 1. При отсутствии или невозможности применения водяного охлаждения можно применять воздушное охлаждение, употребив резервуар с большой поверхностью соприкосновения с воздухом (типа радиатора).

В микролаборатории оптики Института тонкой органической химии АН АрмССР проведена сушка тетрагидрофурана. Известный способ [1] предлагает сушить тетрагидрофуран в течение 7 дней над КОН. Мы проводили параллельные опыты по способу, предложенному в статье, и нашим методом. Критерием обезвоживания тетрагидрофурана брали электропроводность. Тот же результат мы получили в нашем аппарате в течение 20 часов работы, иначе говоря, процесс сушки ускоряется в 8,4 раза.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 24 VII 1967

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Абабарчук, Г. Г. Русия, *ЖОХ*, 35, 1902 (1965).

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

XIV. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА НА Rh/SiO₂ КАТАЛИЗАТОРЕ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

А. А. АЛЧУДЖАН, Н. З. ЕДИГАРЯН и М. А. МАНТИКЯН

При изменении температуры скорость гетерогенно-каталитических реакций меняется, проходя через максимум.

Температура максимальной скорости зависит как от природы катализатора (в общем случае от активности катализатора), так и от типа реакции. Поэтому сравнения надо производить при изучении этого явления на примере одной и той же реакции. В случае Ni-катализатора было показано, что при понижении активности за счет „спекания“ катализатора температура максимальной скорости гидрирования бензола увеличивается, т. е. с повышением активности катализатора температура максимальной активности уменьшается [1]. На одном образце Ni-катализатора температура максимальной активности была 160°; после „спекания“ катализатора при 350° скорость реакции упала вдвое, а температура максимальной активности, повысилась до 190°. На палладиевой черни температура максимальной активности, для той же реакции, равна 190° [2]. На одном образце металлического кобальта эта температура равняется 160° [3].

Нами изучена зависимость скорости гидрирования бензола на Rh/SiO₂ катализаторе от температуры. Результаты приводятся ниже.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Методика приготовления Rh/SiO₂ катализатора, изучения активности и ее оценки аналогичны описанным в работе [4]. Количество родия на SiO₂ составляло 1,0% веса носителя, количество Rh/SiO₂ катализатора — 1 г. Испытание активности было выполнено последовательно при 186, 160, 140, 200, 115, 70, 90 и 100°. Результаты приводятся на кривой рисунка. Как видим, с повышением температуры скорость гидрирования (% гидрирования) растет, достигает некоторого максимума и затем снижается. Температура максимальной скорости относительно невысокая и равна 110°.

Известно, что родий очень активный катализатор, в частности для гидрирования бензола. По уменьшению активности в этой реакции некоторые металлы восьмой группы располагаются в ряд: Rh > Ru >

$> Pt > Pd$ [5]. Трепнел полагает, что высокая активность родия объясняется его высоким d-характером и слабой адсорбцией газов [6].

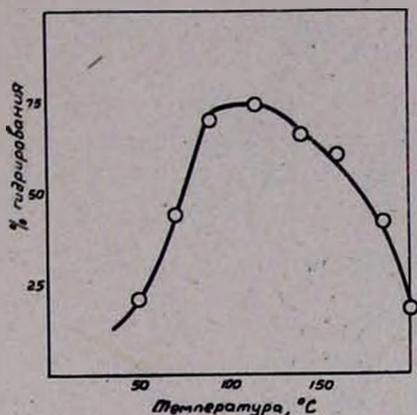


Рис. Зависимость скорости гидрирования бензола от температуры на Rh/SiO_2 катализаторе.

Можно сделать вывод, как было уже сказано, что для данной реакции у катализаторов с высокой активностью на кривых „температура—активность“ наблюдаются низкие температуры максимальной активности. На что, кроме приведенных примеров с никелем, указывают также результаты, полученные с родием и палладием. Таким образом, это явление можно использовать для сравнительной оценки активностей катализаторов в отношении данной реакции.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Поступило 20 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, ЖОХ, 16, 416 (1946).
2. А. А. Алчуджан, ЖФХ, 26, 1730 (1952).
3. А. А. Алчуджан, Докторская диссертация, Москва, 1951, стр. 344.
4. А. А. Алчуджан, Н. З. Едигарян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж. (в печати).
5. А. Аmano, Дж. Парравано, Катализ (Труды первого международного конгресса), ИЛ, Москва, 1960.
6. Б. Трепнел, Хемосорбция, ИЛ, Москва, 1958, стр. 283.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 535.422'

О НОВЫХ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ РЕАКЦИЯХ,
 ПРОТЕКАЮЩИХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
 ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

При исследовании кинетики реакций в системах амин+перекись было обнаружено, что во многих случаях эти реакции протекают с промежуточным образованием свободных радикалов [1]. Естественно предположить, что следствием рекомбинации этих радикалов может явиться свечение в какой-либо спектральной области. Измеряя интенсивность и закономерности свечения при упомянутых реакциях можно, во-первых, обнаружить новые хемилюминесцентные реакции, и во-вторых, определить константу обрыва цепи [2], а при наличии константы скорости иницирования легко вычислить константу развития цепи.

Используя ФЭУ-42 в качестве чувствительного приемника квантов испускаемого реакционной системой света, мы изучили хемилюминесценцию некоторых реакций амин + перекись, макрокинетические закономерности которых нам были известны. опыты показали, что реакции персульфат калия + диэтиламиноэтанол и персульфат калия + триэтанолламин, дают сильную хемилюминесценцию в водных средах при комнатной температуре. Отметим, на наш взгляд, очень интересный факт. Известно, что перекись бензоила практически нерастворима в воде, а триэтанолламин и диэтиламиноэтанол растворяются в воде неограниченно. При добавлении перекиси бензоила к водному раствору триэтанолламина хемилюминесценция не регистрируется, так как перекись бензоила не смачивается этим раствором и остается на поверхности раствора, т. е. не вступает в реакцию с триэтанолламином. В случае диметиламиноэтанола зарегистрировано сильное свечение (более 200000 импульсов в секунду). При этом обнаружено, что в этом случае кристаллы перекиси бензоила смачиваются раствором, погружаются в него, поверхность их желтеет, т. е. в этом случае реакция протекает на поверхности кристаллов перекиси бензоила. Эта реакция очень интересна еще тем, что делает возможным определение скорости реакций, протекающих на поверхности раздела двух фаз методом хемилюминесцентного анализа.

Н. М. БЕЙЛЕРЯН,
 С. А. АКОПЯН,
 А. Б. ХАЧОЯН,
 О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный
 университет

Получено 5 V 1968

Л И Т Е Р А Т У Р А

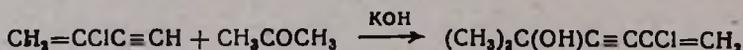
1. Б. М. Согомокян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР, 34, № 5, 201 (1962); Э. Р. Саруханян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР, 38, № 5, 285 (1964); О. А. Чалтыкян, А. Л. Самвелян, Н. М. Бейлерян, ДАН АрмССР, 39, 35 (1964); О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, ДАН АрмССР, 45, 267 (1967).
2. В. Я. Шляпниктох, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов, „Хемиялюминесцентные методы исследования медденных химических процессов“, Изд. „Наука“, Москва, 1966, стр. 211..

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 2-ХЛОРВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

Нами был описан [1] удобный метод получения 2-хлорвинилацетилену, химические свойства которого до сих пор почти не изучены.

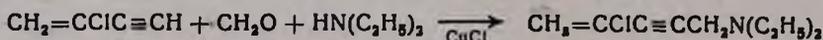
Надо было полагать, что молекула 2-хлорвинилацетилену должна обладать большими синтетическими возможностями, связанными с наличием в ней хлорвинильной группы и тройной связи с ацетиленовым атомом водорода.

С целью проверки реакционной способности 2-хлорвинилацетилену нами проведен ряд реакций, затрагивающих отдельные функциональные группы этой системы. Показано, что ацетиленовый водород обладает значительной активностью: в условиях реакции Фаворского легко взаимодействует с ацетоном с образованием 2-хлор-5-метилгексен-1-ин-3-ол-5.

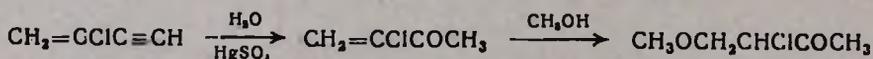


Выход 60%, т. кип. 49—50°/1 мм, n_D^{20} 1,4945, d_4^{20} 1,049.

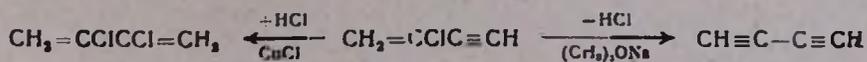
С параформом и диэтиламино в присутствии хлористой меди 2-хлорвинилацетилену дает 5-(диэтиламино)-2-хлорпентен-1-ин-3 с выходом 53%, т. кип. 85—86°/10 мм, n_D^{20} 1,4873, d_4^{20} 0,957.



2-Хлорвинилацетилену, в отличие от винилацетилену, обладает пониженным сродством к электрофильным реагентам. Так, его гидратация в метаноле в присутствии сульфата ртути приводит к 1-метокси-2-хлорбутанону-3 (выход 32,5%, т. кип. 71—72°/23 мм, n_D^{20} 1,4368, d_4^{20} 1,119) только после многочасового кипячения.



2-Хлорвинилацетилену с еще большим трудом присоединяет хлористый водород. Интересно, что дегидрохлорирование 2-хлорвинилацетилену с образованием диацетилену также протекает с трудом; это удается только при действии такого реагента, как алкоголь трет-бутилового спирта.



А. А. ГЕВОРКЯН,
 К. А. КУРГИНЯН,
 Р. Г. КАРАПЕТЯН,
 Г. А. ЧУХАДЖЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и
 проектный институт полимерных продуктов

Поступило 11 XII 1967

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Кургиян, Р. Г. Карапетян, А. А. Геворкян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 21, 72 (1968).

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ի Թ Յ Ո Ի Ն

Ըճգեանու և ֆիզիկական բիմիա

2. Ս. Քարխանյան — $CuCl_2$ -անիոնի հիդրատացման բացակայութեան մասին 825

Ս.ճօրգեանական և ամալիտիկ բիմիա

Վ. Մ. Քարայան, Ջ. Ա. Միրայիյան — Ոսկու(III) փոխադրեցութեանը մի բանի հիմնային ներկերի հետ 829

Օրգանական բիմիա

Ռ. Մ. Խաչատրյան, Ս. Կ. Փիրեյան, Ս. Հ. Վարդանյան — Չեզոքացած միացութիւնները քիմիա: XVIII. Ռոդանայրածնի միացումը $\beta_3\beta$ -գիւլիլիլինիլ- և $\beta_3\beta$ -գիւլիլիլիլինիլ- β' -մեթօքսիէթիլիկետոններին ծծմբական թթվի ներկայութեամբ 836

Վ. Վ. Դովոբայան, Կ. Ա. Էլիպայան — Հեբրեյերի օինթիզ, O-2-N-Արիտիլմիտինա- $\beta_3\beta_3\beta$ -արիլթրէթիլիլիլաթթուների էթիլէթիլներ 843

Լ. Ա. Սահակյան, Մ. Տ. Դանդայան, Գ. Մ. Շահնազարյան — Էլեկտրոֆիլ օրգանականների դուգորդած միացում սեղակալված γ - γ -դիքլորալիլաթթուներին 846

Լ. Ա. Ոսկանյան, Մ. Տ. Դանդայան, Գ. Մ. Շահնազարյան — Մոլեկուլար վերախմբագրում: 3-Տեղակալված 8,8-դիքլորօկտեն-7- և 10,10-դիքլորօկտեն-9-թթուների ստացումը նրանց փոխարկումը β' -տեղակալված α -քլորիտցանա- և սերացինաթթուներին 851

Հ. Ա. Հարոյան, Թ. Ռ. Հովսեփյան — β -Մերկապտաէթիլամինի ածանցյալների օինթիզ 858

Հ. Լ. Պապայան, Լ. Ս. Գալստյան, Ս. Մ. Դավթյան — Հեազոտութիւններ ինդոլի ածանցյալների բնագափառում: 1-Ալիլիլ-2(2'-մեթիլ-3-ինդոլիլ)պրոպիոնաթթուների β -(էթիլէթիլմիտինա- ու N-պիպերիլինա)էթիլ- և β -գիլէթիլմիտինաէթօքսիէթիլէթիլներ 864

Հ. Ա. Հարոյան, Ռ. Գ. Մելիք-Օհանջանյան, Բ. Տ. Ղարիբջանյան, Հ. Մ. Ստեփանյան — 2-(4'-Ալկօքսիբենզիլ)-4-ամինա-6-օքսի- և 2,6-բիս-(4'-ալկօքսիբենզիլ)-4,6-դիօքսիպիպերիդիններ 868

Բիմիական սեխնուղիտ

Ռ. Ա. Կարսպետյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Լ. Գ. Մելքոնյան — Մերկապտիլներով պոլիքլորապրենի մոլիկուլա-կոռային բաշխման կարգավորման օրինակափութիւնները: I. Առաջնային և երրորդային զոգեցիլմերկապտիլների կարգավորող հասկութիւնները 874

Հ. Ս. Հակոբյան, Ռ. Խ. Բաստանջան, Կ. Լ. Խաչոյան, Է. Ս. Միջիֆերյան — Պոլիվինիլային սպիրտի ստացում: I. Վինիլացետատի պոլիմերացում ացետոնի և երրորդային բուտիլային սպիրտի լուծույթում 877

Հ. Ս. Հակոբյան, Ռ. Խ. Բաստանջան, Կ. Լ. Խաչոյան, Է. Ս. Միջիֆերյան — Պոլիվինիլային սպիրտի ստացում: II. Պոլիվինիլացետատի հիդրօլիզը ացետոնի և երրորդային բութիլային սպիրտի միջավայրում, թթվային կատալիզատորի ներկայութեամբ 883

Հ. Ս. Հակոբյան, Մ. Ա. Ե. Եֆիտայան — Վինիլացետատի էմուլսիոն պոլիմերացում 888

Կարճ հաղորդումներ

Ս. Ն. Վարդանյան, Լ. Գ. Գրիգորյան, Վ. Ն. Ժամագործյան — Ալկոբուցիանիդրինների սինթեզ և փոխարկություններ	895
Ն. Ն. Քոստոյան, Ռ. Ն. Կոռոյան, Ս. Ն. Վարդանյան — 2,3-Դիբրոբրահաբաբրոնիդրոֆուրանի միացումը 2,3-դիբրոբրուտադին-1,3-ին	896
Լ. Վ. Խաժակյան — Կոնվեկցիոն հոսքերի օգտագործմամբ հեղուկների հարկադիր նոր հոսքի ազարատ	902
Ա. Ն. Ալչուջյան, Ն. Ս. Նդիգարյան, Մ. Ն. Մանուկյան — Հիդրման խառն ազոտրոցիոն կատալիզատորների հետազոտություն: XIV. Rh/SiO ₂ կատալիզատորի վրա բենզոլի հիդրման արագության կախումը ջերմաստիճանից	907

Նամակներ խմբագրությանը

Ն. Մ. Բեյլեյան, Ս. Ա. Հակոբյան, Ա. Վ. Խաչոյան, Ն. Ն. Չարիկյան — Սենյակի ջերմաստիճանում ջրային լուծույթներում ընթացող քիմիլոսմինոցենոնոր սեպտիկների մասին	906
Ա. Ա. Գևորգյան, Կ. Ա. Կուրդիյան, Ռ. Գ. Կարապետյան, Գ. Ա. Զուխաջյան — 2-Ֆլուորվինիլադեպիլենի սեպտիկոն ունակության մասին	908

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

А. С. Тарханян — Об отсутствии гидратации аниона $CuCl_2^-$	825
---	-----

Неорганическая и аналитическая химия

В. М. Тараян, Д. А. Микаелян — Взаимодействие золота(III) с некоторыми тиазиновыми красителями	829
--	-----

Органическая химия

Р. М. Хачатрян, С. К. Пиреян, С. А. Вартамян — Химия непредельных соединений. XVIII. Присоединение роданистого водорода к β,β-диалкилдивинил- и β,β-диалкилвинил-β'-метоксизтилкетонам в присутствии серной кислоты	836
В. В. Довлатян, К. А. Элиазян — Синтез гербицидов. Этиловые эфиры О-α-N-ацетиламино-β,β,β-трихлорэтилгликолевых кислот	842
Л. А. Саакян, М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян — Сопряженное присоединение электрофильных реагентов к замещенным γ,γ-дихлораллилуксусным кислотам	846
Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян — Молекулярная перегруппировка. Синтез 3-замещенных 8,8-дихлороктен-7- и 10,10-дихлордецен-9-овых кислот и их превращения в β'-замещенные α-хлорпробковые и себадиновые кислоты	851
А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян — Синтез производных β-меркаптоэтиламина	858
Г. Л. Папаян, Л. С. Галстян, С. Н. Давтян — Исследования в области производных индола. β-(Диметиламино- и N-пиперидино)этиловые и β-диэтиламиноэтоксизтиловые эфиры 1-алкил-2(2'-метил-3'-индолил)пропионовых кислот	864
А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян — 2-(4'-Алкоксибензил)-4-амино-6-окси- и 2,5-бис-(4'-алкоксибензил)-4,6-диоксипиридинны	868

<i>Р. А. Карапетян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян</i> — Закономерности регулирования молекулярно-вещного распределения полихлоропрена меркаптидами. I. Регулирующая способность первичного и третичного додецилмеркаптитов	874
<i>А. Е. Акопян, Р. Х. Бостанджян, К. Л. Худоян, Э. С. Миджиферджян</i> — Получение поливинилового спирта. I. Полимеризация винилацетата в растворе ацетона и <i>трет</i> -бутилового спирта	877
<i>А. Е. Акопян, Р. Х. Бостанджян, К. Л. Худоян, Э. С. Миджиферджян</i> — Получение поливинилового спирта. II. Гидролиз поливинилацетата в среде ацетона и <i>трет</i> -бутилового спирта в присутствии кислотного катализатора	883
<i>А. Е. Акопян, М. А. Эфиаджян</i> — Эмульсионная полимеризация винилацетата	888

Краткие сообщения

<i>С. А. Вартамян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян</i> — Синтез и превращения алкоксициангидринов	895
<i>А. О. Тосунян, Р. А. Куроян, С. А. Вартамян</i> — Присоединение 2,3-дихлортетрагидрофурана к 2,3-дихлорбутадиему-1,3	898
<i>Л. В. Хажакян</i> — Аппарат для принудительной циркуляции жидкостей с использованием конвекционных потоков	902
<i>А. А. Алчуджан, Н. З. Едигарян, М. А. Мантшиян</i> — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. XIV. Зависимость скорости гидрирования бензола на Rh/SiO ₂ катализаторе от температуры	904

Письма в редакцию

<i>Н. М. Бейлерян, С. А. Акопян, А. В. Хачоян, О. А. Чалтыкян</i> — О новых хемилюминесцентных реакциях, протекающих в водных растворах при комнатной температуре	906
<i>А. А. Геворкян, К. А. Кургиян, Р. Г. Карапетян, Г. А. Чухаджян</i> — О реакционной способности 2-хлорвинилацетилена	908

