

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալշուշյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Քաղեռայան (գլխ. խմբագրի), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելրոնյան, Հ. Հ. Չալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. ջարտագր), Տ. Վ. Քրմոյան

Ազգ. խմբագրի՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. глав. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. 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, Барикамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.13+678.763.2

СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ  
 НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНА

А. В. ГЕВОРКЯН и Р. А. КАРАПЕТЯН

В статье приведены результаты исследования светорассеяния и вязкости растворов ряда образцов низкотемпературного (+10°) полихлоропрена в бензоле и тетра-хлорметане. Изменение микроструктуры полихлоропрена в температурном интервале (40—10°) практически не сказывается на свойствах макромолекул в растворе, о чем свидетельствуют найденные уравнения типа Марка—Куна—Хаувинка: в бензоле  $[\eta] = 1,76 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,73}$  и в тетрахлорметане  $[\eta] = 1,90 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,70}$ .

Снижение температуры при эмульсионной полимеризации диено-вых мономеров приводит к некоторому изменению микроструктуры полученного полимера [1]. Не исключена возможность, что указанное обстоятельство может отразиться также на конформационных и тер-модинамических свойствах макромолекул в растворе, влияя тем са-мым, в частности, на величину постоянных в известном уравнении Марка—Куна—Хаувинка  $[\eta] = KM^a$ . Представляет определенный науч-ный и практический интерес экспериментальная проверка такой воз-можности на примере растворов низкотемпературного полихлоропрена. Этот интерес значительно усиливается тем фактом, что в ряде слу-чаев, при получении технических образцов этого полимера, с целью улучшения его физико-механических свойств прибегают к низкотем-пературной полимеризации.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследуемые образцы полимера получены методом эмульсионной полимеризации при 10°, с применением нормального нонилмеркаптида калия в качестве регулятора [2]. Инициатором служил персульфат калия. В настоящей работе использовались нефракционированные об-разцы. Очистку и приготовление растворов для измерения проводили согласно описанному ранее методу (см. напр. [3]).

Исследовались светорассеяние и вязкость растворов шести раз-личных образцов низкотемпературного полихлоропрена в бензоле и тетрахлорметане.

Инкремент показателя преломления для системы полихлоропрен — тетрачлорметан —  $dn/dc \sim 0,1$ , соответственно оптическая постоянная —  $H \sim 0,8 \cdot 10^{-7}$ . Так как в рассматриваемом интервале молекулярных весов асимметрия светорассеяния пренебрежимо мала, измерение интенсивности рассеянного света проводили только под углом  $90^\circ$ .

Из-за малой величины  $M$  ( $< 1 \cdot 10^6$ ) при определении характеристической вязкости растворов  $[\eta]$  не учитывались также сдвиговые эффекты [4].

Все измерения проводились при температуре  $20^\circ$ .

На рисунках 1, 2 представлены результаты измерений вязкости и светорассеяния растворов полимеров.

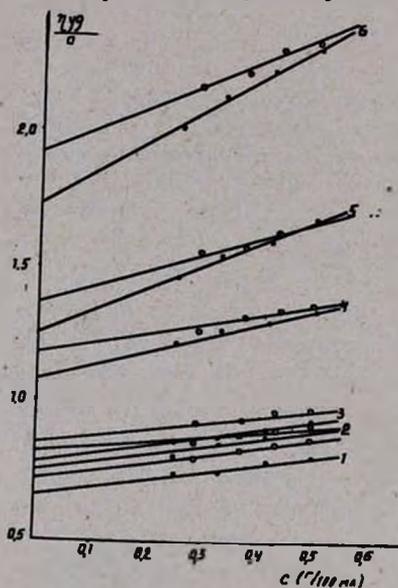


Рис. 1. Зависимость  $\frac{\eta_{уд.}}{c}$  от  $c$  для растворов низкотемпературного полихлоропрена:  $\circ$  — в бензоле;  $\bullet$  — в тетрачлорметане.

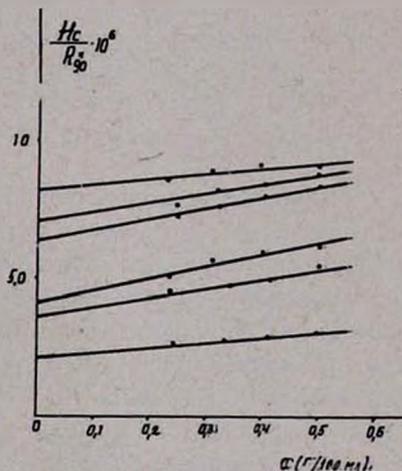


Рис. 2. Зависимость  $\frac{Hc}{R_{90}^2}$  от  $c$  для растворов низкотемпературного полихлоропрена в тетрачлорметане.

Молекулярные характеристики, полученные экстраполяцией этих кривых к  $c \rightarrow 0$ , представлены в сводной таблице результатов измерения.

На рисунке 3 изображена зависимость характеристической вязкости растворов  $[\eta]$  от молекулярного веса  $\bar{M}_w$  (в двойном логарифмическом масштабе). Прямые, проведенные методом наименьшей суммы квадратов, позволяют написать следующие уравнения:

$$[\eta] = 1,76 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,73} \quad (\text{в бензоле}). \quad (1)$$

$$[\eta] = 1,90 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,70} \quad (\text{в } \text{CCl}_4). \quad (2)$$

Ранее, одним из авторов, для этого же полимера, с температурой полимеризации 40° были установлены [5, 6]:

$$[\eta] = 1,60 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,70} \quad (\text{в бензоле}), \quad (1)$$

$$[\eta] = 1,82 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,68} \quad (\text{в CCl}_4). \quad (2)$$

Таблица  
Результаты измерения светорассеяния  
и вязкости растворов низко-  
температурного полихлоропрена

№ об- разцов	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	[ $\eta$ ], дл/г	
		в бен- золе	в CCl <sub>4</sub>
1	1,22	0,72	0,66
2	1,41	0,82	0,75
3	1,56	0,86	0,78
4	2,44	1,18	1,08
5	3,06	1,37	1,25
6	4,57	1,92	1,73

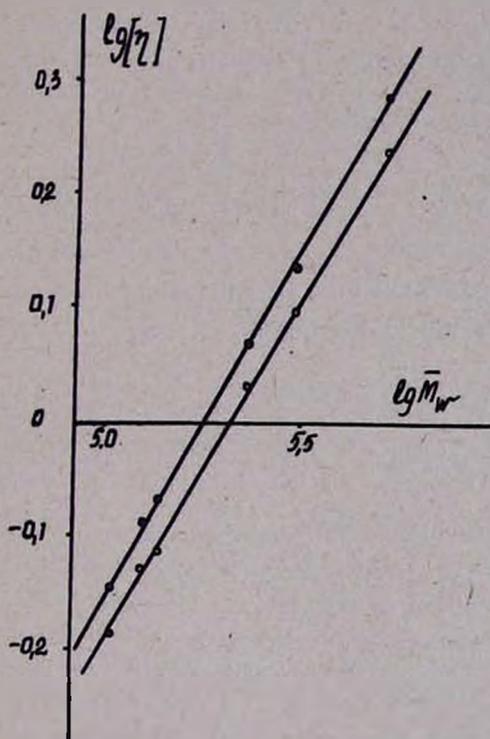


Рис. 3. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg \bar{M}_w$  для растворов низкотемпературного полихлоропрена: ●—в бензоле; ○—в тетрахлорметане.

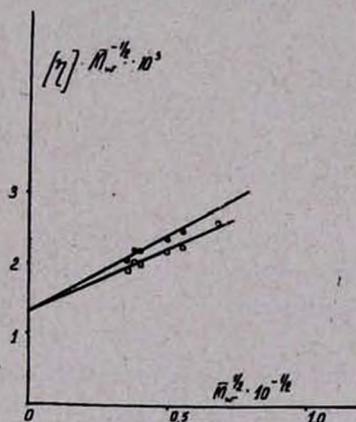


Рис. 4. Зависимость  $[\eta] M_w^{-1/2}$  от  $M_w^{1/2}$  для растворов низкотемпературного полихлоропрена: ●—в бензоле, ○—в тетрахлорметане.

Сравнение этих уравнений показывает, что некоторое изменение микроструктуры молекулярной цепочки полихлоропрена, вызванное понижением температуры, практически не сказывается на свойствах макромолекул в разбавленном растворе, что кажется нам вполне естественным для такого статически свернутого гибкого полимера как полихлоропрен [7]. Непосредственным подтверждением последнего может служить постоянство значения  $K_0$  (или „невозмущенных раз-

меров“  $(\bar{h}^2)_0^{1/2}$  т. к.  $K_0 = \Phi_0 \left( \frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{1/2}$  равно  $1,30 \cdot 10^{-3}$  (ср. [5, 9]), най-

денное графической экстраполяцией от неидеальных растворителей (см. рис. 4) [9].

В свете сказанного можно заключить, что некоторые данные, полученные в работе [10] для низкотемпературного полихлоропрена марки СС, являются мало вероятными и необоснованными.

Из приведенных уравнений видно, что при почти одинаковых значениях  $[\eta]$  (что неоднократно наблюдалось на опыте) молекулярный вес полученного полимера с температурой несколько падает. Эта тенденция, по-видимому, обусловлена тем, что, как было экспериментально показано, в случае применения меркаптанов или меркаптитов в качестве регуляторов длины молекулярной цепочки, с понижением температуры расход последних заметно усиливается.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 25 X 1967

### ՅԱԾԻ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԼՈՒՍԱՅՐՈՒՄԸ ԵՎ ՄԱԾՈՒՑԻԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ ԵՎ Ռ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ս լ մ

Ներկա աշխատանքում բերված են ցածր ջերմաստիճանային պոլիքլորապրենի ( $+10^\circ$ ) մի քանի նմուշների լուծույթների լուսաչրման և մածուցիկության ուսումնասիրության արդյունքները բննգրվում և  $\text{CCl}_4$ -ում:

Ցույց է տրված, որ պոլիքլորապրենի միկրոստրուկտուրայի որոշ փոփոխությունը, ջերմաստիճանի  $40-10^\circ$  ինտերվալում, պրակտիկորեն չի ազդում մակրոմոլեկուլի հատկությունների վրա լուծույթում: Այդ մասին են վկայում մեր կողմից գտնված Մարկի-Կուենի-Խաուվինկի տիպի հավասարումները՝ բննգրվում —  $[\eta] = 1,76 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,73}$  և  $\text{CCl}_4$ -ում —  $[\eta] = 1,90 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,70}$ :

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Maupard, W. Mochel, J. Pol. Sci., 13, 251 (1954).
2. Р. А. Карапетян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 1968.
3. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 75, 81 (1966).
4. А. В. Геворкян, Арм. хим. ж., 19, 914 (1966).
5. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, ДАН, АрмССР, 41, 36 (1965).
6. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
7. А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 195 (1966).
8. А. В. Геворкян, Е. С. Егинян, Изв. АН АрмССР, Физика, 3, 19 (1968).
9. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Pol. Sci., 1c, 137 (1963).
10. W. E. Mochel, J. B. Nichols, J. Am. Chem. Soc., 71, 4082 (1949).

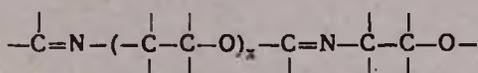
## ГЕТЕРОЦЕПНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

### IX. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ЭПОКСИДОВ С НИТРИЛАМИ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. КУРОЯН, А. З. АЛОЯН,  
 Р. А. АРАКЕЛЯН и Р. М. БЕГИНЯН

Сняты ИК спектры сополимеров ацето- и бензонитрилов с эпихлоргидрином и окисью этилена, полученных под действием изопропилата алюминия и четыреххлористого олова. Из рассмотрения спектров следует, что нитрилы входят в сополимер, образуя  $-N=C-R$  группы. Сополимеры имеют концевые группы,  $OH$  и, вероятно,  $O-C=O$ .

Были получены сополимеры эпихлоргидрина (ЭХГ) [1] и окиси этилена (ОЭ) [2] с ацето-(АцН) бензо- (БН) и акрило- (АкН) нитрилами под действием разных катализаторов. На основании исследования продуктов гидролиза сополимеров ЭХГ с АцН и БН, полученных под действием четыреххлористого олова, предложено следующее строение полимерной цепи [1]:



Целью настоящей работы являлось исследование вышеуказанных сополимеров методом ИК спектроскопии. Часть спектров снята на ИКС-14, а часть—на DS-301 (японской марки). Для сравнения сняты спектры следующих соединений: полиЭХГ, полиОЭ, АцН, БН, ЭХГ, N-этилбензамида, N-этилбензимидохлорида и этилового эфира N-этилбензида. Последние три соединения получены следующим образом: из этиламина и хлористого бензоила получен N-этилбензамид, который под действием  $PCl_5$  превращен в N-этилбензимидохлорид. Последний с этилатом натрия дал этиловый эфир N-этилбензида.

ИК спектры полиЭХГ, сополимеров ЭХГ с АцН и БН, полученных под действием изопропилата алюминия в идентичных условиях, приведены на рис. 1, 2, 3 (спектры сняты с пленки, осажденной на пластинку хлористого натрия).

Спектры этих сополимеров, полученных под действием четыреххлористого олова, аналогичны приведенным. Из рисунков 1 и 2 видно, что спектр сополимера АцН с ЭХГ в основном отличается от спектра полиЭХГ поглощениями в области  $1600-1640$ ,  $1740-1745$  и  $1260\text{ см}^{-1}$  и расширением полосы поглощения в области  $3400\text{ см}^{-1}$ .

Спектр же сополимера ЭХГ—БН отличается в основном поглощениями при 1175, 1270, 1585, 1610—1640, 1720—1725  $\text{см}^{-1}$  и расширением полосы поглощения при 3400  $\text{см}^{-1}$ .

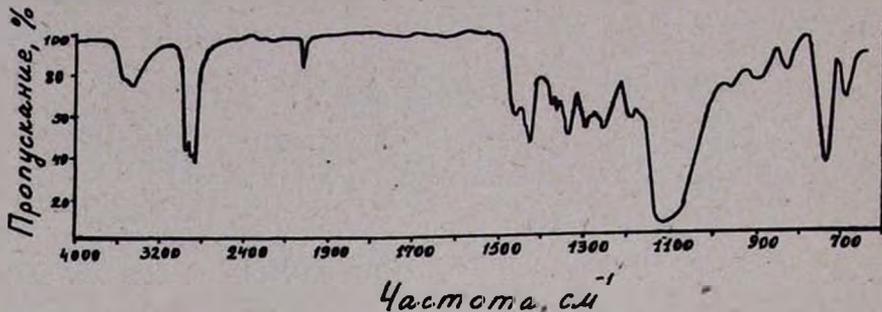


Рис. 1. Спектр гомополимера ЭХГ.

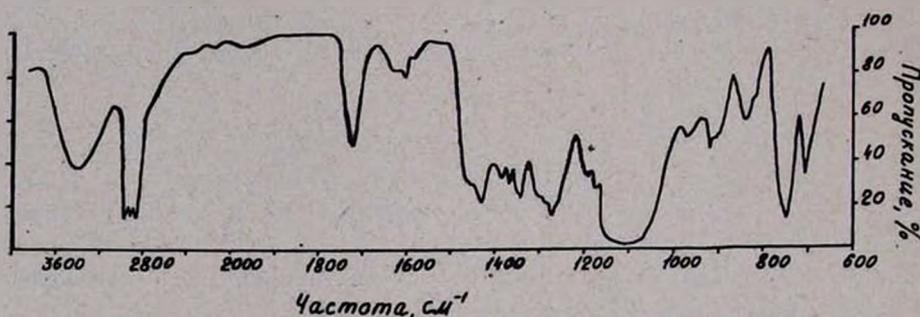


Рис. 2. Спектр сополимера ЭХГ—АцН.

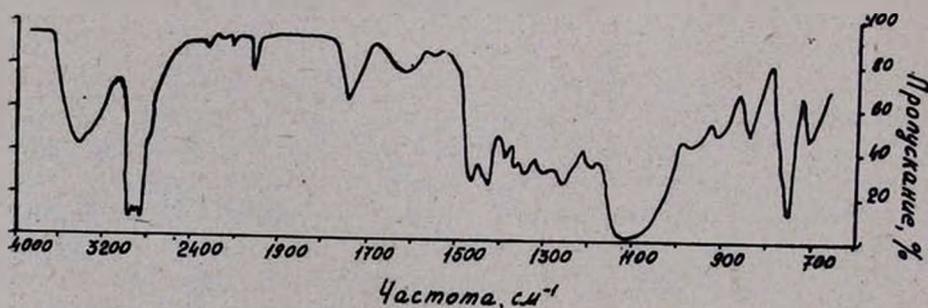


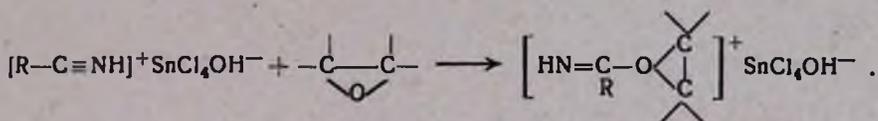
Рис. 3. Спектр сополимера ЭХГ—БН.

Часть этих поглощений (при 1175, 1585, 1605  $\text{см}^{-1}$ ) представляет поглощения ароматического кольца, а поглощение при 3400  $\text{см}^{-1}$  — концевых гидроксильных групп. Для выяснения структуры сополимеров имеют важное значение поглощения: I. 1610—1640  $\text{см}^{-1}$  (1600—1640  $\text{см}^{-1}$ ), II. 1720—1725  $\text{см}^{-1}$  (1740  $\text{см}^{-1}$ ) и 1270 (1260  $\text{см}^{-1}$ ). (В скобках приведены поглощения сополимеров АцН с ЭХГ). Поглощение 1600—1640  $\text{см}^{-1}$  можно отнести или к  $\text{C}=\text{N}$  связи (этиловый эфир N-этилбензимида поглощает при 1650  $\text{см}^{-1}$ ) или к монозамещенному амиду (N-этилбензамид поглощает при 1669  $\text{см}^{-1}$ ). Отсут-

ствии у сополимеров других поглощений монозамещенных амидов в области 3000—3460, 1515—1570 и 1290  $\text{см}^{-1}$  (N-этилбензамид поглощает при 3451, 1522, 1273, 1307  $\text{см}^{-1}$ ) отвергает вторую возможность [3]. Действительно, аналогично этиловому эфиру N-этилбензимида (поглощения при 1650 и 1249—1278  $\text{см}^{-1}$ ) сополимеры имеют поглощение в областях 1600—1645 (поглощение C=N связи) и 1260, 1270  $\text{см}^{-1}$  (поглощение =C—O связи).

Поглощение сополимера АцН с ЭХГ при 1740—45 и БН при 1720—25  $\text{см}^{-1}$ , можно рассматривать как поглощение аналогичное поглощению этилового эфира N-этилбензимида, который в жидком состоянии имеет поглощение при 1720  $\text{см}^{-1}$ , или можно отнести к карбонильным группам сложных эфиров уксусной и бензойной кислот.

Однако, интенсивность поглощения при 1720  $\text{см}^{-1}$  у эфира N-этилбензимида меньше интенсивности поглощения при 1650  $\text{см}^{-1}$ , а у сополимера БН—наоборот. Поэтому вероятно присутствие в конце цепи сложноеэфирных групп. Эфирные группы в конце полимерной цепи могут образоваться вследствие следующих реакций:



Таким образом, в конце цепи возможно образование  $\text{HN}=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{O}$ -груп-

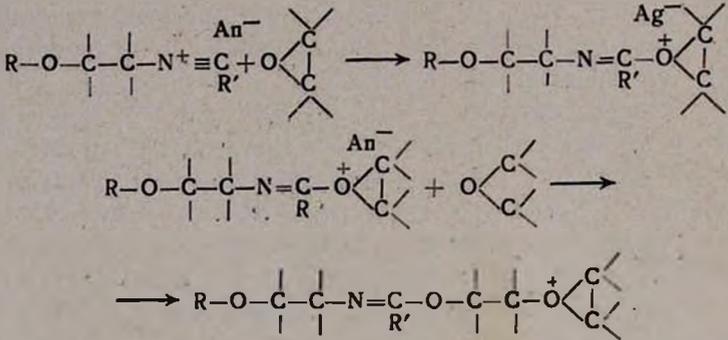
пы, которая при обработке полимера гидролизуется и превращается в  $\text{O}=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{O}$ - группу. Полуколичественные расчеты с использованием

коэффициента поглощения C=O группы 1800—2000 [4], показали, что она, действительно, может быть одной из концевых групп. Найден среднечисловой молекулярный вес сополимера в интервале 5600—6900, что согласуется с ПЧВ сополимеров  $[\eta] \approx 3$  (мл/г).

Спектры сополимеров ОЭ с АцН, БН, АкН, полученных под действием изопропилата алюминия, в которых содержание нитрильных единиц составляет от 1,3 до 3,2 мол. %, а молекулярные веса велики, имеют ПЧВ порядка 200—300 (мл/г) и отличаются от спектра полиОЭ, в основном, поглощением при 1633—1660  $\text{см}^{-1}$  (поглощение C=N связи) и малой интенсивностью поглощения ОН групп по сравнению с поглощениями ОН групп в сополимерах ЭХГ, имеющих низкий молекулярный вес.

Сополимер ОЭ с АцН, полученный под действием едкого натра и содержащий 3,7 мол. % ацетонитрила, имеет поглощение C=N связи. Интенсивность поглощения ОН связи при 3353—3468  $\text{см}^{-1}$  больше, чем у сополимеров ОЭ с нитрилами, полученных под действием изопропилата алюминия, а молекулярный вес сополимера соответственно меньше (ПЧВ = 9,2 мл/г).

Суммируя вышесказанное, можно заключить, что при сополимеризации нитрилов с эпоксидами за счет нитрилов получаются в основном —O—C≡N— связи вследствие следующих реакций:



Концевыми группами в основном являются гидроксильные группы, вероятно, имеются также O=C—O— группы. Эпоксиды сополимеризуются обычным образом.

Ереванский государственный университет

Поступило 2 II 1967

**ՀԵՏԵՐՈՇՂՔԱՅԱԿԱՆ ՀԱՄԱՊՈՒՄԵՐՈՒՄ**

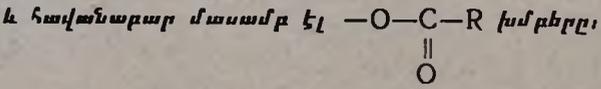
IX. ԷՊՈՔՍԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՀԱՄԱՊՈՒՄԵՐՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒԾՎԱԾՔԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՆՅՐԱԿԱՐՄԻ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԵՔՈՂՈՎ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ, Ա. Ջ. ԱԼՈՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՐԱՔԵԼՅԱՆ և Ռ. Մ. ԲԵԳԻՆՅԱՆ

**Ա մ փ ո փ ո լ մ**

Ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով հետազոտվել են էպիքլորհիդրինի համապոլիմերները ացետա-, բենզանիտրիլների հետ, ստացված անագի քլորիդի և ալյումինումի իզոպրոպիլատի ազդեցության տակ ու էթիլենի օքսիդի համապոլիմերները ացետա-, բենզա-, ալրիլանիտրիլների հետ, ստացված ալյումինիումի եզոպրոպիլատի և էթիլենի օքսիդի համապոլիմերը ացետանիտրիլի հետ ստացված նատրիումի հիդրոօքսիդի ազդեցությամբ:

Համեմատելով համապոլիմերների սպեկտրները պոլիէպիքլորհիդրինի, պոլիէթիլենի օքսիդի, N-էթիլբենզամիդի, N-էթիլբենզիմիդաքլորիդի և N-էթիլբենզիմիդի էթիլէսթերի սպեկտրների հետ, հիմնականում 1600—1650 սմ<sup>-1</sup> և 1260—70 սմ<sup>-1</sup> եղած կլանումների հիման վրա եզրակացվում է, որ նիտրիլները մտնում են համապոլիմերի բաղադրության մեջ առաջացնելով —O—C≡N— կապ, ծալրալին խմբեր են հանդիսանում հիդրօքսիլ



## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Р. М. Бегиян, *Высокомолекулярное соединение*, 5, 28 (1963); 8, 1326 (1966).
2. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, *Высокомолекулярное соединение*, 8, 1321 (1966).
3. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, ИЛ, Москва, 1963 г., стр. 103, 104, 107.
4. Л. Беллами, там же, стр. 260.

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.785+546.33

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСИ  
В РАСТУЩИХ КРИСТАЛЛАХ ДЕВЯТИВОДНОГО  
МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ

## I. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

С. Г. БАБАЯН и С. С. ИСАХАНЯН

Путем исследования распределения кальция в растущих кристаллах девятиводного метасиликата натрия показано, что процесс соосаждения частично лимитируется закономерно окклюдированным маточным пересыщенным раствором. Рассчитаны равновесные количества Са в растущих кристаллах. Показано, что процесс распределения протекает в кинетическом режиме.

Проблема закономерного распределения микропримеси в силикатных соединениях и минералах находится в центре внимания широкого круга исследователей.

За последние годы в этом направлении проделано большое количество работ, результаты которых способствовали выявлению некоторых общих закономерностей образования изоморфных смесей, аномально смешанных кристаллов и эпитаксических включений [1].

В минералах и природных силикатных соединениях искусственное воспроизведение условий образования природных соединений не всегда представляется возможным. Тем не менее, детальное исследование закономерностей распределения микроколичеств примеси в силикатных соединениях и минералах крайне необходимо, т. к. позволяет выявить характер и механизм включения микропримеси.

Классическим методом исследования распределения микропримеси между жидкой и твердой фазами являются методы изотермического испарения и снятия пересыщения [2, 3]. Коэффициенты распределения  $D$  и  $\lambda$  предполагают равновесное распределение микропримеси в объеме или на растущей поверхности кристаллов твердой фазы [4]. Последние условия зависят от большого числа факторов [5, 6], и, как правило, реализуются только в единичных случаях [7]. В подавляющем большинстве случаев распределение микропримеси в объеме твердой фазы не равновесное.

Для неравновесных систем наиболее удобным методом исследования является метод определения кинетического коэффициента распределения  $\lambda(x, y)$  путем изучения зависимости  $x=F(y)$ . Не исключена возможность обратной зависимости  $y=F'(x)$ , однако для ее выявления требуется применение прецизионных методов исследования, что не всегда возможно при изучении кристаллизационных процессов.

Функция  $x=F(y)$  в основном определяется свойствами макрокомпонента и зависит от большого числа факторов, воздействие которых на указанную зависимость на разных стадиях кристаллизации и распределения проявляется в различной степени.

## Экспериментальная часть

Исследование соосаждения микроколичеств кальция с растущими кристаллами  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  производилось по методике, описанной нами ранее [8]. В качестве микрокомпонента применялся радиоактивный изотоп кальция —  $\text{Ca}^{45}$  с периодом полураспада  $T = 163,5$  дня. Стандартная фасовка радиоактивного препарата  $\text{CaCl}_2$  общей активностью в 10 *милликюри* содержит в своем составе примеси Ba, Mg, Sr и Fe в количествах  $\leq 0,01\%$ , а также радиоактивный изотоп стронция  $\text{Sr}^{90}$  в количестве  $\leq 0,01\%$ . Фасовка до употребления разбавлялась дистиллированной водой примерно в  $5,0 \cdot 10^2$  раза, что позволяет радиоактивный препарат, используемый в каждом опыте, считать химически и радиохимически чистым. Активность препарата в каждом опыте составляла  $2,0 \cdot 10^{-3}$  *милликюри*.

В качестве макрокомпонента применялась дважды перекристаллизованная соль  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Очистка соли производилась по методу, разработанному в ЕрНИИХИМе.

Для приготовления пересыщенного раствора метасиликата натрия со степенью пересыщения в  $60\%$ ,  $41,34$  г  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  переносилось в сосуд для определения растворимости, куда наливалось рассчитанное количество дистиллированной воды. Для ускорения растворения твердой фазы гетерогенная система нагревалась до  $60^\circ$ . В горячий раствор вносилось  $0,2$  мл активного препарата  $\text{CaCl}_2$ . В момент внесения  $\text{CaCl}_2$ , вследствие образования местного пересыщения и достижения произведения растворимости, образуется осадок метасиликата кальция, который в горячем растворе достаточно быстро растворяется.

Поскольку пересыщенные растворы метасиликата натрия способны пребывать длительное время в метастабильном состоянии, горячий активный раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  без соблюдения каких-либо мер предосторожности при энергичном перемешивании охлаждался до  $14^\circ$ . После установления температуры опыта в пересыщенный раствор вводилась затравка очищенного  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в количестве  $0,05$  г и при энергичном перемешивании снималось пересыщение.

Определение количества кальция и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  производилось по методике описанной нами ранее [8, 9].

Результаты опытов показаны на рисунках 1—4.

## Обсуждение результатов

Образование твердых растворов замещения в равновесных условиях не зависит от большого числа факторов, и функция  $x$  от  $y$  не является определяющей. В неравновесных же условиях, процесс замещения макрокомпонента микропримесью усложняется воздействием большого числа факторов [10]. Об этом свидетельствуют результаты опытов, представленные на рисунках 1—4. Как видно из рисунков, распределение кальция на поверхности растущих кристаллов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

$\cdot 9H_2O$  осуществляется по очень сложному механизму, не поддающемуся однозначной интерпретации.

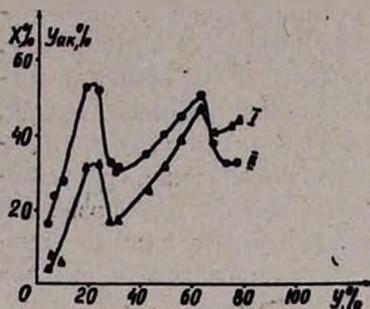


Рис. 1. Зависимость количества соосажденного кальция (кривая—II) и окклюдированного маточного пересыщенного раствора (кривая—I) от количества  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  (y), перешедшего в твердую фазу ( $n=300$  об/мин).

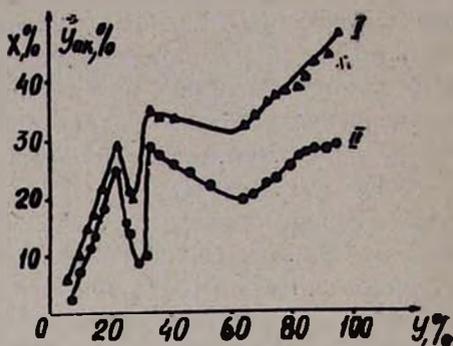


Рис. 2. Зависимость количества соосажденного кальция (кривая—II) и окклюдированного маточного пересыщенного раствора (кривая I) от количества  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  (y), перешедшего в твердую фазу ( $n=650$  об/мин).

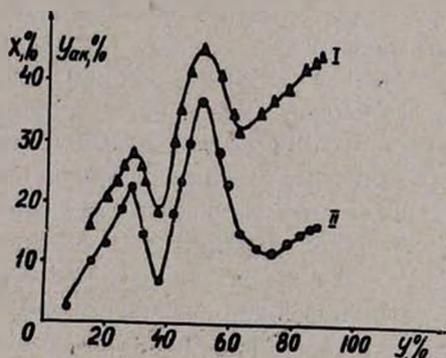


Рис. 3. Зависимость количества соосажденного кальция (кривая—II) и окклюдированного маточного пересыщенного раствора (кривая—I) от количества  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  (y), перешедшего в твердую фазу ( $n=1000$  об/мин).

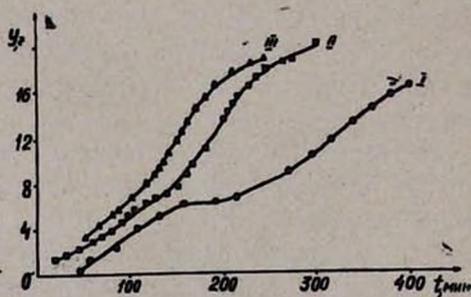


Рис. 4. Кривые кинетики кристаллизации  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  (I— $n=300$  об/мин, II— $n=650$  об/мин, III  $n=1000$  об/мин).

Сложный характер изменения зависимости  $x = F(y)$  может быть следствием двух обособленных процессов: проявления индивидуальных свойств микрокомпонента, его состоянием в растворе [11], а также воздействия некоторых основных факторов на кинетику кристаллизации.

Проведенные нами опыты по исследованию самодиффузии кальция в растворах метасиликата натрия в широком диапазоне концентраций (1,0—250 г/л  $Na_2SiO_3$ ), свидетельствуют о том, что в интересующем интервале изменения концентрации (135—250 г/л  $Na_2SiO_3$ )

коэффициент самодиффузии  $D$  практически сохраняет постоянство ( $D = 17,0 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек). При постоянстве коэффициента диффузии форма пребывания Са в растворе не может претерпеть существенных изменений. Следовательно сложный характер зависимости  $x = F(y)$  всецело определяется свойствами макрокомпонента. Из рисунков видно, что соосаждение кальция осуществляется в соответствии с изменением количества окклюдированного пересыщенного маточного раствора [8, 9].

Кривые  $x = F(y)$  имеют экстремум, что свидетельствует о периодическом обогащении и обеднении кристаллов твердой фазы микропримесью. Переход примеси из кристаллов в процессе их роста в объем пересыщенного раствора может осуществляться двояко: при перекристаллизации твердой фазы, а также путем образования и распада промежуточного соединения на кристаллы минимального размера [8].

При исследовании гранулометрического состава твердой фазы в момент времени  $t$ , нами было показано, что кристаллы не подвергаются обычной остальдовой перекристаллизации [8]. Отсутствие последней заставляет принять, что переход примеси из твердой фазы в пересыщенный раствор осуществляется совместно с окклюдированным маточным пересыщенным раствором. Принятие такого механизма вызывает необходимость разделения соосаждения кальция на два взаимосвязанных процесса; совместно с окклюдированным маточным пересыщенным раствором, а также путем распределения в кристаллах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Действительно, минимальные значения функции  $x = F(y)$  в процессе снятия пересыщения изменяются по четко выраженной закономерности. Эта закономерность при разных скоростях перемешивания показана на рисунках 1—3 и 5. Воспользовавшись данными этих рисунков, легко подсчитать соосажденное количество микропримеси.

Общая концентрация кальция в системе равна  $C_0 = C_p + C_t$ , где  $C_p$  и  $C_t$  — концентрации микрокомпонента в растворе и твердой фазе в момент времени  $t$ . Поскольку кальций переходит в твердую фазу двумя путями, можно записать, что  $C_t = C_m + C_k$ , где  $C_m$  — концентрация кальция соосаждаемого с  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  совместно с окклюдированным пересыщенным раствором;  $C_k$  — концентрация кальция в кристаллах. Значения  $C_t$  получены нами при исследовании соосаждения радиоактивного изотопа кальция—Са<sup>45</sup> с кристаллами. Значения  $C_k$  определялись графическим путем (рис. 5).

Распределение микрокомпонента с растущими кристаллами можно описать общим уравнением [6]:

$$dx/dy = \lambda(x, y) \cdot F(C_p), \quad (1)$$

где  $C_p$  — концентрация микропримеси в объеме раствора в момент  $t$ ,  $F(C_p)$  — концентрация микропримеси в растворе у поверхности кристалла,  $\lambda(x, y)$  — коэффициент распределения примеси между раство-

ром, прилегающим к поверхности твердого тела и кристалла в момент  $t$ .

Вид функции  $F(C_p)$  зависит от режима процесса распределения. Например, в интенсивно перемешиваемых растворах можно принять

$F(C_p) = C_p$  т. е., что процесс протекает в кинетическом режиме.

Рассмотрим справедливость этого предположения. Экспериментальные данные по распределению кальция в кристаллах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (рис. 5), в пределах ошибки опыта, описываются кинетическим уравнением мономолекулярной реакции [12].

$$X_t = \frac{A \cdot (n^{K't} - 1)}{e^{K't}}, \quad (2)$$

где  $X_t$  — количество кальция в твердой фазе в момент  $t$ ,  $A$  и  $K'$  — постоянные.

Описание зависимости  $X_t = F(y)$  уравнением мономолекулярной реакции, является подтверждением кинетического режима процесса.

При больших скоростях перемешивания кристаллизующего раствора ( $n = 650-1000$  об/мин), распределение Са осуществляется также в кинетическом режиме, о чем свидетельствуют кривые, представленные на рис. 5. Действительно, прямо пропорциональная зависимость  $X = F(y)$  может иметь место только в случае мгновенного протекания диффузии микропримеси из объема раствора к поверхности твердой фазы. Косвенным доказательством кинетического режима процесса является равенство скорости снятия пересыщения  $dy/dt$  при  $n = 650-1000$  об/мин ( $dy/dt = 0,16$  г/мин). Таким образом, в широком интервале изменения  $dy/dt$  взаимодействие Са с растущей поверхностью  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  осуществляется в кинетическом режиме, т. е.  $F(C_p) = C_p$ . Воспользовавшись значениями  $C_p$  и  $dx/dy$  по уравнению (1) легко подсчитать кинетический коэффициент распределения  $\lambda(x, y)$  в каждый момент кристаллизации (рис. 6). Величины  $dx/dy$  при  $n = 300$  об/мин были под-

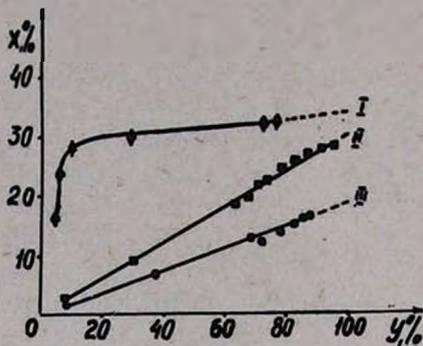


Рис. 5. Изменение минимальных значений соосажденного кальция в зависимости от  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , перешедшего в твердую фазу (I —  $n=300$  об/мин, II —  $n=650$  об/мин, III —  $n=1000$  об/мин).

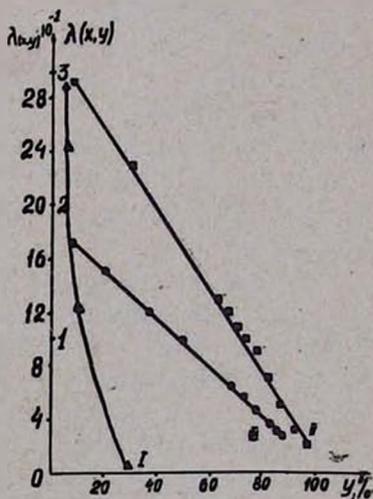


Рис. 6. Изменение коэффициента распределения  $\lambda(x, y)$  в зависимости от количества твердой фазы к моменту времени  $t$ , (I —  $n=300$  об/мин, II —  $n=650$  об/мин, III —  $n=1000$  об/мин).

считаны путем дифференцирования эмпирического уравнения схожего с уравнением (2). Значения  $dx/dy$  при  $n = 650-1000$  об/мин рассчитывались по данным зависимости  $x$  от  $y$ .

Как видно из рис. 6, кальций, в известной мере, концентрируется в кристаллах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  только в начальный момент кристаллизации. На второй стадии кристаллы практически не содержат Са. С точки зрения особенностей кристаллизации гидрометасиликата натрия, такая картина реализуется при допущении участия ионов кальция в образовании и формировании фазы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  совместно с окклюдируемым маточным раствором.

Ереванский научно-исследовательский  
институт химии

Поступило 11 I 1967

ՄԻԿՐՈՆԱՌՆՈՒՐԴԻ ԲԱՇԵՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԻՆՋԻՐՅԱՆ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ  
ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԱՃՈՂ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

I. ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ԲԱՇԵՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ

Ս. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ Ե Ս. Ս. ԻՍԱԽԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ի մ

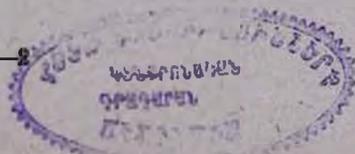
Հետազոտված է կալցիումի հարակից նստեցումը  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  աճող բյուրեղների հետ: Յուրյ է տրված, որ հարակից նստեցումը մասնավորապես լիմիտավորված է օրինաչափորեն ակլյուդացված մալր լուծույթի հետ:

Հաշված են կալցիումի հավասարակշռված քանակութունները  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  աճող բյուրեղների մեջ: Յուրյ է տրված, որ տեղաբաշխման պրոցեսը ընթանում է կինետիկ ուժերով:

Կատարված է կալցիումի տեղաբաշխման հնարավոր մեխանիզմների գնահատումը: Ենթադրվում է կալցիումի հարակից նստեցումը ալլոմիխիումի հետ համատեղ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Франк-Каменский, Природа структурных примесей в минералах, ЛГУ, Ленинград, 1964, стр. 54.
2. H. A. Doerner, W. M. Hoskins, J. Amer. Chem. Soc., 47, 662 (1925).
3. В. Г. Хлопин, Тр. Гос. рад. инст., 4, 34 (1938).
4. N. Riche, Z. phys. chem., N. F., 14, 5/6, 361 (1958).
5. И. В. Мелихов, Радиохимия, 2, 5, 509 (1960).
6. И. В. Мелихов, С. Г. Бабаян, Радиохимия, 6, 2, 154 (1964).
7. L. Jmre, Kolloid Z., 116, 2, 122 (1959).
8. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 200 (1968).
9. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 467 (1968).
10. К. Н. Lieser, W. Hied, Naturwiss, 46, 21, 599 (1959).
11. И. Е. Старик, Основы радиохимии, АН СССР, Москва-Ленинград, 1960, стр. 15.
12. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 8\* (1968).



## АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) МЕРКАПТОТРИАЗОЛОМ

### I. РЕАКЦИЯ МЕДИ (II) С МЕРКАПТОТРИАЗОЛОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН и М. А. СИРАКАНЯН

Исследована реакция меди с меркаптотриазолом (МТА). Образующийся осадок представляет собой соединение состава  $C_2HN_3SCu$ .

На основании полученных результатов разработан амперометрический метод определения микрограммовых количеств меди с применением графитового электрода. Титрование проводится в широком интервале кислотности pH 5 до 4 и  $H_2SO_4$ . Пропорциональность между концентрацией и величиной диффузионного тока наблюдается в пределах  $4,03 \cdot 10^{-5} - 4,03 \cdot 10^{-7}$  М растворов меди.

Метод проверен на стандартном образце легированной хромоникелевой стали.

Нами установлено, что при взаимодействии меди(II) с 3-меркап-

то-1,2,4-триазолом  $\begin{array}{c} N-N \\ || \quad || \\ HC \quad C-SH \\ \diagdown \quad / \\ NH \end{array}$  образуется осадок синефиолетового

цвета. Для выяснения стехиометрии реакции исследован химический состав образующегося осадка и при этом получены следующие данные: найдено %: N 25,80; S 20,67; вычислено %: N 25,82; S 19,68.

Исходя из этого, можно придти к выводу, что  $Cu^{2+}$ -ион взаимодействует с МТА с молярным отношением компонентов:  $Cu^{2+} : МТА = 1 : 1$  и, следовательно, для соответствующего труднорастворимого осадка может быть предложена формула  $C_2HN_3SCu$ .

Аналогичные результаты были получены при исследовании вышеупомянутой реакции методом кондуктометрического титрования. В этом случае перегиб на кривой (рис. 1) титрования наблюдается при молярном отношении  $Cu^{2+} : МТА = 1 : 1$ .

Электропроводность растворов в процессе титрования повышается вплоть до эквивалентной точки, после чего приобретает постоянное значение (рис. 1). Это повышение электропроводности, по-видимому, следует объяснить вытеснением ионов водорода ионом двухвалентной меди, что подтверждается и измерением pH исследуемого раствора в ходе титрования (рис. 2).

В качестве другого физико-химического метода, позволяющего отметить стехиометрию реакции меркаптотриазола с ионом меди(II), был использован метод амперометрического титрования (рис. 3). Как

и в случае применения кондуктометрического, данные амперометрического титрования однозначно говорят о том, что меркаптотриазол взаимодействует с ионом меди(II) при отношении:  $\text{Cu}^{2+} : \text{МТА} = 1 : 1$ .

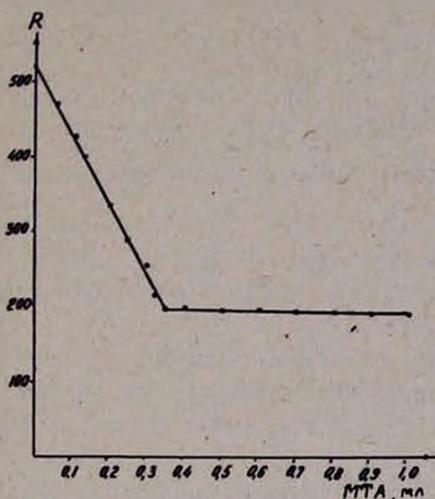


Рис. 1. Кондуктометрическое титрование  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М раствора меди(II)  $2,8 \cdot 10^{-2}$  М раствором меркаптотриазола.

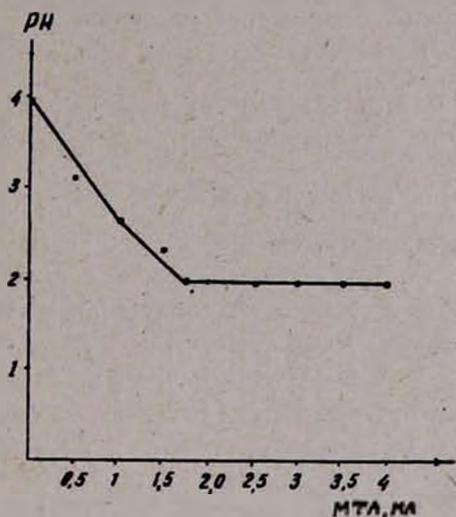


Рис. 2. Потенциометрическое титрование  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М раствора меди(II)  $2,77 \cdot 10^{-2}$  М раствором меркаптотриазола стеклянным электродом.

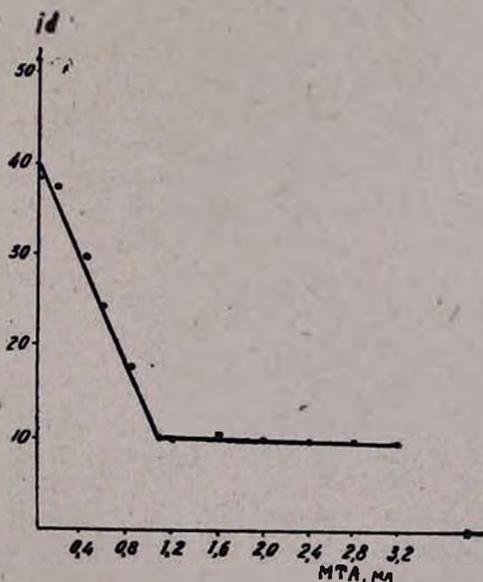
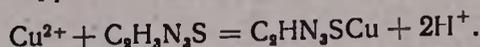


Рис. 3. Амперометрическое титрование  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М раствора меди(II)  $0,87 \cdot 10^{-3}$  М раствором меркаптотриазола.

Таким образом, двумя независимыми методами установлен состав образующегося труднорастворимого осадка меди(II) с меркаптотриазолом.

Одновременно показано, что реакция меди(II) с упомянутым реагентом, протекает с выделением иона водорода. Исходя из этих данных, реакцию образования труднорастворимого осадка можно выразить следующим уравнением:



Исследование полученного осадка методом ИК спектроскопии показало, что в нем отсутствуют частоты колебаний, характерные для  $\text{>NH}$  и  $-\text{SH}$  групп, что также говорит в пользу вышеприведенного механизма реакции.

Для целей аналитической химии практический интерес представляет возможность амперометрического определения микроколичеств меди(II) этим реагентом.

*Амперометрическое определение меди(II).* Амперометрическое титрование меди(II) меркаптотриазолом\* исследовалось как на ртутном капельном, так и на платиновом и графитовом электродах. Выбор пал на последний.

Титрование проводилось в сернокислой среде или на фоне 0,4 М азотнокислого калия без наложения внешней э. д. с. (меркур-йодидный эл.).

Зависимость результатов амперометрического титрования меди(II) меркаптотриазолом от кислотности показана в таблице 1.

Таблица 1  
Влияние кислотности на результаты амперометрического титрования меди(II) меркаптотриазолом

рН и кислотность р-ра по $\text{H}_2\text{SO}_4$	Cu, мкг		Ошибка, %
	взято	найдено	
5,17	6,40	6,98	+9,06
	64,05	64,05	0
	640,48	652,11	+1,81
2,93	6,40	6,40	0
	64,05	64,05	0
1,30	6,40	6,40	0
1 н	6,40	6,98	+9,06
2 н	6,40	6,69	+4,53
4 н	6,40	6,69	+4,53
	12,80	12,68	-0,93
	32,02	32,61	+1,81

Как видно из данных таблицы 1, медь можно определить методом амперометрического титрования в широком интервале кислот-

\* МТА хорошо растворим в воде. Нами было установлено, что можно йодометрически прямым титрованием устанавливать концентрацию его растворов, очень устойчивых при длительном хранении.

ности от pH 5—до 4 *n* серной кислоты, что является одним из преимуществ этого метода.

Пропорциональность диффузионного тока и концентрации меди наблюдается в интервале  $4,03 \cdot 10^{-5}$ — $4,03 \cdot 10^{-7}$  М растворов CuSO<sub>4</sub> (табл. 2).

Таблица 2

Результаты амперометрического титрования меди(II) меркапто-триазолом

Cu, мкг		Ошибка, %
взято	найдено	
0,64	0,61	-4,68
3,20	3,02	-5,62
64,048	66,83	+4,34
128,096	128,096	0
320,24	320,24	0

Таблица 3

Результаты определения меди(II) меркаптотриазолом в стандартном образце легированной стали

Cu, %	
содержание	найдено
0,12	0,12
0,12	0,12
0,12	0,11
0,12	0,12

Титрование осуществимо в присутствии Co, Ni, Mo, Ge, Fe, Cr. Разработанный метод амперометрического определения меди меркаптотриазолом был проверен при определении меди в стандартном образце стали (хромоникелевая, № 134).

Навеску стали (0,1000 г) при нагревании растворяли в 10 мл 10 *n* серной кислоты. Объем полученного раствора доводили до 100 мл, аликвотная часть раствора титровалась раствором меркаптотриазола. Результаты титрования приведены в таблице 3.

Как показывают данные таблицы 3, метод дает удовлетворительные результаты.

Для определения меди(II) предложены различные амперометрические методы, и в частности на ртутном капельном электроде. Некоторые органические реактивы, предложенные для амперометрического определения микроколичеств меди или менее селективны, или мало доступны [1], и поэтому пока не могут иметь широкого применения. Главным недостатком других органических реактивов является невозможность определения с их помощью меди в кислой среде. Исключение составляют лишь некоторые.

Все изложенное позволяет рекомендовать амперометрическое определение меди в сернокислой среде (1 *n*—4 *n*) для определения микрограммовых количеств меди.

## ՊՂՆՁԻ (II) ԱՄՊԵՐԱՄԵՏՐԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ ՄԵՐԿԱՊՏԱՏՐԻԱԶՈՂՈՎ

Ե. Ե. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ ԵՎ Մ. Ա. ՄԻՐԱԿԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուումնասիրվել է պղնձի մերկապտատրիազոլի հետ ուսակցիան, Փոխազդեցության հետևանքով առաջացած միացությունը իրենից ներկայացնում է  $C_2H_{10}SCu$  բաղադրությամբ նստվածք:

Ստացված փորձնական արդյունքների հիման վրա մշակվել է պղնձի միկրոգրամային քանակների որոշման ամպերամետրական եղանակ գրաֆիտյա էլեկտրոդի կիրառմամբ: Տիտրումը կատարվում է թթվության լաին ինտերվալում pH 5—4 N: Դիֆուզիոն հոսանքի մեծության և կոնցենտրացիաների միջև համեմատականությունը դիտվում է  $4,03 \cdot 10^{-5} - 4,03 \cdot 10^{-7}$  M լուծույթների դեպքում:

Եղանակը ստուգվել է քրոմնիկելային էտալոնային պողպատի նմուշի վրա:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. M. Kolthoff, A. J. Langer, Am. Chem. Soc., 62, 3172 (1940); J. M. Kolthoff, A. Liberti, Analist, 74, № 885, 635 (1949); A. A. Занько, Л. И. Пакмелева, ЖАХ, 6, 109 (1951); A. B. Шейн, Зав. лаб., 6, 10 (1937); N. Alschwang, Bull. Soc., vand, Sci nature (France), 61e, 455 (1941); C. Calzolari, Mikrochemie, 35, 516 (1950); Leybolds polarograph., Berichte, J, Ref., 267, 1953; A. Liberti, Atti accad. nazl. Lincei; Rend. Classe sci, fis., mat. e naz., 8, 8608 (1950); O. A. Сонгина, Амперометрическое титрование в анализе минерального сырья, Москва, 1957.

## МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДЕТЕКТОРА ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Н. А. НИКОЛАЕВА, П. И. ДОЛГОПОЛЬСКАЯ и Р. Я. РЕЗЛЕР

Предложен микрометод определения кислорода в органических соединениях с применением термокондуктометрического измерения. Воспроизводимость определения кислорода в серийных анализах составляет  $\pm 0,50\%$  абс.

Метод применим для анализа полимерных соединений.

Микроопределение кислорода в органических соединениях до настоящего времени является наиболее сложной и дискуссионной проблемой.

За последние годы в элементарном микроанализе возрос интерес к инструментальным методам вследствие того, что они позволяют автоматизировать основные операции анализа и тем самым облегчают и ускоряют его проведение.

В литературе, наряду с титриметрическим и гравиметрическим методами определения кислорода, появились работы, в которых для регистрации продуктов разложения анализируемых соединений используются физико-химические методы—кондуктометрия [1—4], потенциометрия [5] и газовая хроматография [6—7]. Наиболее широкое применение в элементарном анализе получила газовая хроматография. Однако, использование хроматографического разделения вызывает некоторые затруднения, заключающиеся в том, что все продукты конверсии должны немедленно подаваться на разделительную колонку для получения хорошо воспроизводимой хроматограммы [8, 9]. При этом превращение органически связанного кислорода в окись углерода должно происходить быстро, что не всегда достигается на практике. Разделение продуктов конверсии избирательным поглощением [8, 10] позволяет исключить эти условия.

Наше внимание привлекла работа Кайнца и Вахбергера [8], в которой авторы проводят отделение окиси углерода от остальных продуктов крекинга путем окисления ее над окисью меди при  $300^\circ$  до двуокиси углерода, которую удерживают избирательно на адсорбирующем слое молекулярных сит 2А, затем десорбируют  $\text{CO}_2$  и определяют с помощью детектора по теплопроводности.

Из литературы известно [11—13], что при разложении органических соединений состава, С, Н, О, N в инертном газе, возможно образование как кислородсодержащих ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), так и бескислородных соединений ( $\text{H}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Образование  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  возможно при неполном крекинге [2, 14]. Проходя над слоем контактной сажи при  $1120^\circ$  или платинированной сажи при  $900^\circ$ , все кислородсодержащие продукты пиролиза превращаются в  $\text{CO}$ .

$\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ —слабополярные продукты пиролиза; они могут быть помехой при определении конечных продуктов по принципу измерения теплопроводности. С другой стороны [12, 13, 17] масспектрометрические и хроматографические показано, что при полном крекинге над углем при  $1120^\circ$  или платинированной сажей при  $900^\circ$  насыщенные углеводороды практически не образуются ( $10^{-8}$  моля), отме-

чается образование лишь для некоторых соединений небольшого количества метана. Гетц [6] на примере разложения ацетанилида в токе водорода показал, что при температуре свыше  $1100^{\circ}$  происходит полное разложение метана.

Учитывая вышеизложенное при разработке метода определения кислорода с безвесовым окончанием, нами были найдены оптимальные условия проведения количественной конверсии продуктов пиролиза до окиси углерода и проведения конечных продуктов реакции до простой смеси.

Тщательно обработанная антраценовая сажа [15] слоем 15 см при  $1130^{\circ}$  обеспечивала полный перевод продуктов пиролиза в окись углерода при скорости гелия 12 мл/мин и времени разложения и вытеснения 10 минут.

Путем газохроматографического анализа продуктов пиролиза органических соединений состава С, Н, О с применением колонки, наполненной активированным цеолитом NaX, при комнатной температуре было показано, что в наших условиях проведения анализа метан и ненасыщенные углеводороды не образуются. Это дало возможность провести определение кислорода в соединениях состава С, Н, О по измерению двуокиси углерода с детектором по теплопроводности. Окисление продуктов пиролиза до  $\text{CO}_2$  проводили над  $\text{CuO}$  [16] при  $550^{\circ}$ .

Метод основан на быстром разложении анализируемой навески вещества в кварцевой трубке при  $1050^{\circ}$  в динамических условиях с использованием чистого гелия в качестве газа-носителя. Все кислородсодержащие продукты пиролиза, проходящие над слоем контактного угля при  $1130^{\circ}$ , превращались в окись углерода, которая затем окислялась до двуокиси углерода над  $\text{CuO}$  (слой 20 см) и определялась в виде острого пика на электронном потенциометре ЭПП-09 со шкалой от 0 до 10 мв. Введение обводной трубки 23 (см. рис.) давало возможность вести разложение навески при скорости гелия 12 мл/мин, сохраняя при этом общую скорость 24 мл/мин. Пик регистрировался на 4—5-ой минуте при скорости диаграммной ленты 180 мм/час.

При разложении бескислородного соединения на самопisce была постоянно нулевая линия. Расчет содержания кислорода в анализируемом веществе проводили либо с помощью интегратора, получая цифровые значения, либо по площадям пиков, умножением высоты пика на ширину, взятую на половине высоты. По разложению навесок чистых стандартных веществ находили калибровочный коэффициент, а затем уже анализировали неизвестные соединения. Время проведения анализа 15—20 минут. Результаты определений представлены в таблице (опыты 1—5, 9, 10).

В случае анализа азотсодержащих органических соединений, когда конечными продуктами определения являются  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ , мы ввели в нашу систему адсорбционно-десорбционную трубку с активированными системами 5А [8], благодаря чему исключили влияние азота. Результаты приведены в таблице (опыты 6—8, 11).

Таблица

№ п/п	Вещество	O, %		Количество определений	Среднее отклонение от среднего значения	Стандартное отклонение	$S = \sqrt{\frac{(x-\bar{x})^2}{n-1}}$
		вычислено	найдено (среднее значение)				
1	Стильбен C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	0	0	4			
2	Бензойная кислота C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	26,20	26,16	22	±0,47	0,62	
3	Коричная кислота C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	21,60	21,54	12	±0,39	0,49	
4	Адипиновая кислота CO <sub>2</sub> H(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H	43,79	43,97	12	±0,56	0,70	
5	Антрахинон C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> $\begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix}$ C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	15,37	15,35	12	±0,44	0,51	
6	Ацетанилид C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NHCOCH <sub>3</sub>	11,84	11,84	12	±0,16	0,19	
7	Амид сорбиновой кислоты C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO	14,43	14,30	3	±0,15	0,21	
8	Метил метакриламид C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	27,82	27,59	5	±0,32	0,44	
9	Сополимер стирела с метилметакрилатом	3,50*	3,62	5	±0,12	0,16	
	$\left( \begin{matrix} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \right)_m \left( \begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix} \right)_n$						
10	Сополимер стирела с метакрилатом	12,54**	12,45	7	±0,22	0,33	
	$\left( \begin{matrix} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \right)_m \left( \begin{matrix} \text{CH}_3-\text{CH} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix} \right)_n$						
11	Сополимер акрилонитрила с метил-акрилатом	4,07***	4,22	3	±0,2	0,29	
	$\left( \begin{matrix} -\text{CH}_2-\text{CH} \\   \\ \text{CN} \end{matrix} \right)_m \left( \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix} \right)_n$						

\* Вычислено по данным анализа на ОСН<sub>3</sub>;

\*\* Вычислено по данным анализа на С и Н;

\*\*\* Определено содержание кислорода весовым методом.

### Экспериментальная часть

**Аппаратура.** Работа проводилась на автоматическом анализаторе кислорода (схема установки представлена на рисунке). В качестве детектора служил катарометр с вольфрамовыми нитями одинакового сопротивления (50 ом), включенными в диагонали измерительного моста, термостатированный при 30°. Прибор снабжен автоматическим терморегулятором, стабилизирующим температуру всех микропечей с точностью 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

**Реагенты.** Молекулярные сита СаА с величиной зерен 0,5 мм, активировали в вакууме при 300° в течение 3-х часов и охлаждали в токе гелия. Кварцевые кусочки (1 мм) заливали 40<sup>0</sup>/<sub>100</sub>-ной HF на

30 минут, затем тщательно промывали дистиллированной водой, сушили и прокаливали в муфельной печи при  $900^{\circ}$ . Антраценовую сажу Кадиевского завода кипятили в круглодонной колбе с обратным холодильником в течение часа (на 5 г сажи 75 мл  $\text{HCl}$  1:1); затем отсасывали и промывали свежeproкипяченной дистиллированной водой до отрицательной реакции на  $\text{Cl}^-$ . После сушки при  $150^{\circ}$  дробили и отсеивали гранулы 0,5 мм, помещали в кварцевую трубку и обезгаживали в токе водорода, постепенно доводя температуру до  $1000^{\circ}$ , в течение 10—12 дней до полного отсутствия следов сероводорода. Окись меди в проволоке кипятили в 10%-ной уксусной кислоте, промывали дистиллированной водой, сушили и прокаливали в муфельной печи при  $800^{\circ}$ .

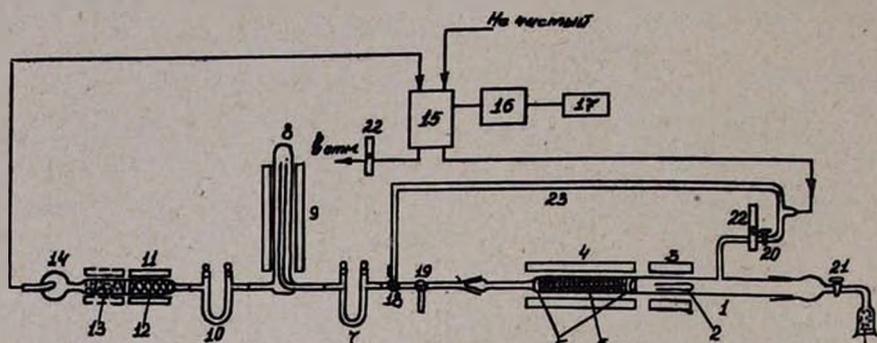


Рис. Схема установки для определения кислорода. 1—кварцевая трубка; 2—кварцевый стаканчик с навеской; 3—электрогорелка при  $1050^{\circ}$ ; 4—электропечь при  $1130^{\circ}$ ; 5—кварцевая вата; 6—сажевый контактный слой; 7—поглотитель кислотных газов (КОН или аскарит); 8—окись меди в проволоке; 9—электропечь при  $550^{\circ}$ ; 10—ангидрон; 11—электропечь при  $300^{\circ}$ ; 12—молекулярные сита CaA, слой 8 см; 13—кварцевые кусочки; 14—смеситель; 15—детектор; 16—электронный потенциометр ЭПП-09 2М; 17—интегратор; 18, 19—трехходовые краны; 20, 21—двухходовые краны; 22—реометр; 23—обводная трубка.

**Выполнение определения.** Перед началом работы через систему пропускали ток гелия со скоростью 24 мл/мин, а затем включали прибор. После того, как из системы полностью был вытеснен воздух, что фиксировалось на ленте самописца, и печи достигли нужного режима, установка готова к проведению анализа.

Навеска вещества (1—6 мг в зависимости от содержания кислорода), взятая в кварцевый стаканчик, помещалась в трубку для разложения при обратном токе гелия, продувалась гелием (навеска при этом охлаждалась) в течение 5 минут при скорости 50 мл/мин и система проверялась на отсутствие воздуха. Печь 11 в это время находилась над слоем молекулярных сит CaA-12, при  $300^{\circ}$ . Затем печь 11 переводилась на вторую часть трубки 13, заполненную битым кварцем, охлаждался слой молекулярных сит, после чего проводился пиролиз вещества автоматически движущейся электрогорелкой.

Во время разложения и вытеснения (10—13 мин.) адсорбировалась  $\text{CO}_2$  в трубке 12 при комнатной температуре, а азот проходил в детекторную систему. По окончании вытеснения скорость гелия увеличивалась до 50 мл/мин и проводилась десорбция  $\text{CO}_2$  путем продвижения печи 11 на слой 12.

Выделившаяся двуокись углерода фиксировалась на самописце в виде острого пика на второй минуте.

На основании полученных данных была рассчитана характеристика воспроизводимости определения кислорода в серийных анализах по формуле [18]:

$$So \sqrt{\frac{\sum e_1^2 + \sum e_2^2 + \dots + \sum e_q^2}{(n_1 + n_2 + \dots + n_q) - q}}$$

где  $So$  — стандартное отклонение,  $e$  — отклонение единичного определения от среднего значения  $(x - \bar{x})$ ,  $n$  — количество определений в каждой серии анализов,  $q$  — количество серий.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступило 1 XI 1968

## ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ԹԹՎԱԾՆԻ ՄԻԿՐՈՐՈՇՈՒՄԸ ԿԻՐԱՌԵԼՈՎ ԴԵՏԵԿՏՈՐ ԸՍՏ ԶԵՐՄՂԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ

Ն. Ա. ՆԻԿՈԼԱՅԵՎԱ, Պ. Ի. ԴՈԼԳՈՂՈՍԿԱՅԱ ԵՎ Ռ. ՅԱ. ՌԵՋԼԵՐ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջարկված է օրգանական միացություններում թթվածնի միկրորոշման եղանակ, որտեղ կիրառվում են թերմակոնդուկտոմետրիկ շափումներ: Պիրոլիզը տարվում է  $1050^\circ$ -ում հելիումի հոսանքում: Պիրոլիզի պրոդուկտներն անցնելով ածխի կոնտակտային շերտով  $1130^\circ$ -ում փոխարկվում են ածխածնի օքսիդի, որը հետագայում անցնելով պղնձի օքսիդի շերտով  $550^\circ$ -ում փոխարկվում է ածխածնի դիօքսիդի, որի քանակը որոշում են էլեկտրոնային պոտենցիոմետրի (ЭПП—09) օգնությամբ: Մասսայական անալիզների ժամանակ թթվածնի որոշման բացարձակ ճշտությունը = 0,50%: Եղանակը կիրառելի է պոլիմերային միացությունների անալիզի համար:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Э. Гельман, Ван Вэнь-Юнь, И. И. Брюшкова, Зав. лаб., 27, 26 (1961).
2. F. Salzer, Mikrochim. Acta, 1962, 835.
3. M. Večeřa, J. Lakomy, L. Lahár, Talant, 10, 801 (1963).
4. M. Večeřa, Mikrochem. J., 10, 257 (1966).
5. W. Merz, W. Pfab, Mikrochem. J., 10, 354 (1966).
6. A. Götz, Z. Analyt. Chem., 181, 93 (1961).

7. А. П. Терентьев, А. М. Туркельтауб, Е. А. Бандаревская, Л. А. Домочкина, ДАН СССР, 148, 1316 (1963); R. N. Voos, Microchem. J., 8, 389 (1964); Л. В. Кузнецова, Е. Н. Столярова, С. Л. Добьегин, ЖАХ, 20, 363 (1963); В. Г. Березкин, А. Е. Мысак, Л. П. Полак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1871.
8. G. Kalnz, E. Wachberger, Z. Analyt. Chem., 222, 278 (1966).
9. K. Hozumi, Microchem. J., 10, 46 (1966).
10. C. C. Harries, D. M. Smith, J. J. Mitchell, Analyt. Chem., 22, 1897 (1950).
11. G. Kalnz, F. Scheldl, Mikrochim. Acta, 1966, 624.
12. M. Dundy, E. Stegr, Analyt. Chem., 23, 1408 (1951).
13. R. Relcher, D. H. Davies, T. S. West, Talanta, 12, 43 (1965).
14. A. Grawford, M. Glover, J. H. Wood, Mikrochim. Acta, 1961, 46.
15. А. И. Лебедева, Н. А. Николаева, ЖАХ, 18, 984 (1963).
16. A. Hintermaier, R. Grätzner, Mikrochim. Acta, 1955, 944; Б. Г. Ермина, Газовый анализ, Госхимиздат, Ленинград, 1955, стр. 162.
17. L. Haraldson, Mikrochim. Acta, 1962, 650.
18. T. S. West, Information Bulletin Jupac, NO, 26, 39 (1966).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921+546.33

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ  
 СОЕДИНЕНИЙ

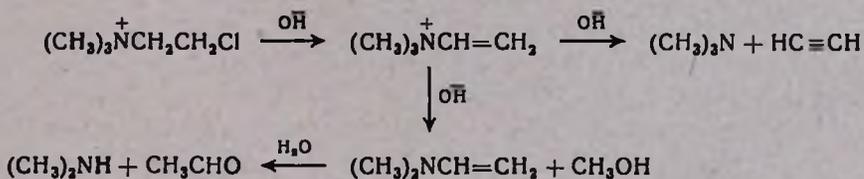
LIX. К РАСЩЕПЛЕНИЮ ХОЛИНА

А. Т. БАБАЯН, Л. Х. ГАМБУРЯН и Эл. О. ЧУХАДЖЯН

Установлено, что при термическом расщеплении холина и щелочном расщеплении хлористого холина имеет место частичное образование ацетилена и диметиламина, что свидетельствует о протекании реакции через промежуточное образование нейрина.

Показано, что  $\beta$ -алкильный заместитель способствует реакции нуклеофильного замещения и предотвращает реакцию дегидратации. Замена двух метильных групп в аммониевом комплексе на этильные отрицательно сказывается на реакции нуклеофильного замещения.

Ранее было установлено, что воднощелочное расщепление хлористого триметил-( $\beta$ -хлорэтил)аммония протекает ступенчато, через стадию образования нейрина, и в качестве конечных продуктов реакции получают в основном триметиламин и ацетилен и, в небольших количествах, диметиламин и карбонильное соединение [1]:



Эти результаты, на наш взгляд, вносили ясность в имеющиеся противоречивые литературные данные по расщеплению холина—соединения, содержащего в  $\beta$ -положении вместо хлора гидроксильную группу.

Расщепление холина впервые было осуществлено Вюрцем [2]. В качестве неаминных продуктов реакции им были получены гликоль и полиэтиленгликоль. Наряду с этим, из продуктов расщепления удалось получить холин, что послужило косвенным доказательством образования также и окиси этилена.

Позднее Нотнагель [3] подтвердил данные Вюрца и кроме того выделил из дистиллята также нейрин.

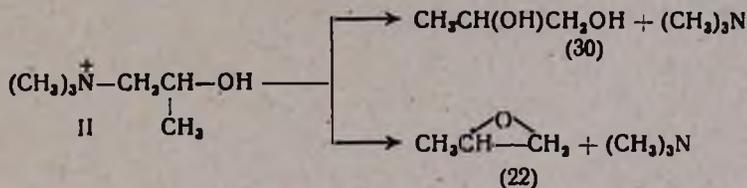
Позже Майер и Холфф [4] из продуктов расщепления холина выделили триметиламин, этиленгликоль, полиэтиленгликоль, небольшие количества диметиламина и диметилвиниламина. Однако, в дистилляте им не удалось установить образование ни холина, ни нейрина. Не увенчалась успехом и попытка получения нейрина путем продолжительного взаимодействия в запаянной трубке смеси триметил-



(в простых скобках указаны выходы в процентах для щелочного расщепления хлористого холина, в квадратных — для термического расщепления гидроокиси холина). Общий выход триметиламина 85—90%.

Интересно было получить сведения о влиянии алкильного заместителя в β-положении β-оксиэтильной группы, а также наличия в аммониевом комплексе других, способных к β-отщеплению групп. С этой целью было изучено щелочное расщепление бромистых солей триметил-β-оксипропиламмония (II) и метилдиэтил-β-оксиэтиламмония (III).

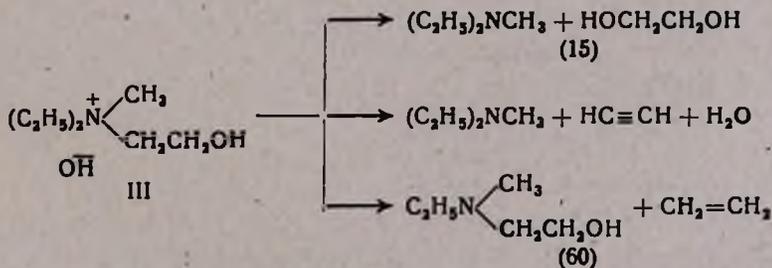
Как это видно из нижеприведенной схемы, в продуктах расщепления соли II в качестве аминного соединения найден лишь триметиламин. В качестве нейтральных продуктов — окись пропилена и пропиленгликоль. Метилацетилен не обнаружен. Выделено небольшое количество карбонильного соединения (1,5%); т. пл. 2,4-динитрофенилгидраза 95°. Природа карбонильного соединения пока не установлена.



Общий выход триметиламина 85%.

Полученные данные согласуются с представлением о том, что β-метильный заместитель, благодаря своему положительному индукционному эффекту, должен способствовать реакции нуклеофильного замещения и, наоборот, отрицательно влиять на протонизацию водородных атомов.

В результате щелочного расщепления соли III получены метилдиэтил-β-оксиэтиламин, метилдиэтиламин, этиленгликоль и смесь этилена с небольшим количеством ацетилена. Ни окиси этилена, ни карбонильного соединения в продуктах реакции не обнаружено:



Общий выход газообразных продуктов 75%. Судя по количеству метилдиэтил-β-оксиэтиламина выход этилена не менее 60%. Общий выход диэтилметиламина 35%. Парно с ним образовались этиленгликоль и ацетилен. Полученные данные ясно свидетельствуют о том, как положи-

тельный индукционный эффект обеих этильных групп отрицательно сказывается на реакции нуклеофильного замещения.

### Экспериментальная часть

*Щелочное расщепление хлористого триметил(β-оксиэтил)аммония (I).* К аммониевой соли прибавлялось двукратное молярное количество 40—45%-ного водного раствора едкого кали. Нагревание проводилось на бане из сплава Вуда. Отгон собирался в соляной кислоте, насыщенной хлористым натрием (для перевода окиси этилена в этиленхлоргидрин). В конце системы имелся газометр. Обратным титрованием кислоты, а также ионного хлора, определялись количества амина и окиси этилена. Часть воды из солянокислого раствора отгонялась. В ней количественным осаждением 2,4-динитрофенилгидразоном или титрацией гидросиламинным методом определялись количества альдегида. Подщелачиванием раствора и экстрагированием эфиром извлекались амины. Эфирный экстракт сушился и отгонялся. К отогнанному эфиру, содержащему триметил- и диметиламины, добавлялся акрилонитрил. После трехдневного стояния эфир отгонялся, остаток подвергался разгонке. В отогнанном эфире титрацией определялось количество триметиламина, а по количеству образовавшегося диметил-β-цианэтиламина судили о количестве диметиламина. Идентификация аминов проводилась по температуре плавления пикратов и проб смещения с известным образцом. Для выделения гликоля к реакционному остатку добавлялся этиловый спирт, щелочь нейтрализовалась пропуском углекислого газа. Затем фильтрованием и отгонкой спирта выделялся гликоль.

Из 14 г (0,1 моля) соли I получено 0,089 моля триметиламина с т. пл. пикрата 214° и 0,005 моля диметиламина, выделенного в виде диметил-β-цианэтиламина, с т. пл. пикрата 154—155°. В газометре собрано 348 мл (0,015 моля) ацетилен, дающего красный осадок с раствором Илосвая. Количественным осаждением 2,4-динитрофенилгидразона (т. пл. 144—145°) установлено наличие 0,004 моля уксусного альдегида. Образовалось минимум 0,014 моля окиси этилена. Выделено 1,55 г (0,026 моля) этиленгликоля с т. кип. 198—208°/680 мм. Найдено %: С 38,62, Н 9,8. С<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 38,7, Н 9,6. По данным ИКС вещество содержит гидроксильную группу (поглощение в области 3400, 3600 см<sup>-1</sup>).

*Термическое расщепление гидроокиси холина.* Из 0,1 моля получено: 0,084 моля триметиламина, 0,005 моля диметиламина, 205 мл, 0,009 моля ацетилен, 0,014 моля окиси этилена и 0,004 моля уксусного альдегида.

*Щелочное расщепление бромистого триметил-(β-оксипропил)аммония (II).* Из 23 г (0,1 моля) соли II получено: 0,0862 моля триметиламина, 2,4 г (0,03 моля) пропиленгликоля с т. кип. 180—187°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,429. ИКС свидетельствует о наличии гидроксильной

группы (поглощение в области 3400, 3600  $\text{см}^{-1}$ ). Установлено образование 0,022 моля окиси пропилена. Метилацетилен не обнаружен. Получено всего 0,0015 моля карбонильного соединения, природа которого не установлена, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 95°.

*Щелочное расщепление хлористого диэтилметил- $\beta$ -оксиэтил-аммония (III)*. Из 24 г (0,1 моля) соли III получено: 0,06 моля метилэтилэтанолamina с т. кип. 144—148°;  $n_D^{20}$  1,4399; 0,035 моля диэтилметиламина с т. пл. пикрата 185° и 1,7 л (0,075 моля) смеси этилена с небольшим количеством ацетиленa. Выделено 0,9 г (0,015 моля) этиленгликоля, т. кип. 187°;  $n_D^{20}$  1,4319. Карбонильного соединения не найдено.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 27 XII 1967

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LIX. ԽՈՒՐԻ ՃԵՂՔՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱՄԲՈՒՐՅԱՆ ԵՎ Է. Զ. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ խոլինի ջրմալին ճեղքման և նրա քլորական աղի ջրահիմնալին ճեղքման ժամանակ նախկինում հայտնաբերած ալլ նյութերի հետ մեկտեղ առաջանում են նաև ացետիլեն (10—15%) ու դիմեթիլամին (50%): Սրա հիման վրա արված է ենթադրություն, որ ճեղքումը մասամբ (15—20%) ընթանում է միջանկյալորեն նեյրինի առաջացման փուլով:

Տրիմեթիլ- $\beta$ -օքսիպրոպիլամինումի բրոմիդի և դիէթիլմեթիլ- $\beta$ -օքսիէթիլամինումի քլորիդի հիմքային ճեղքման օրինակի վրա ցույց է տրված, որ  $\beta$ -ալիլիային տեղակալիչը նպաստում է նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիային և խափանում է դեհիդրատացիայի ռեակցիան: Ամոնիակային կոմպլեքսում երկու մեթիլ խմբերի փոխարինումը էթիլ խմբերով բացասաբար է անդրադառնում նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիայի ընթացքի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Л. Х. Гамбурян, Э. О. Чухаджян, Э. С. Ананян, ДАН АрмССР, 35, № 5, 209 (1962).
2. J. A. Wurtz, Lieb. Ann. Spl., 6, 200 (1868).
3. G. Nothnagel, Ar., 232, 8 (1894).
4. K. H. Meyer, H. Hopff, Ber., 54, 2274 (1921).
5. А. Т. Бабаян, Л. Х. Гамбурян, Э. О. Чухаджян, ДАН АрмССР, 44, 1, 29, (1967)

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

### IV. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭМУЛЬГАТОРА НА МИКРОСТРУКТУРУ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Э. О. АЖАНДЖЯН

Исследована микроструктура полихлоропрена, полученного с применением комбинированного эмульгатора (КЭ) (Е-30 и СНИМС). Показано, что природа этого эмульгатора влияет на микроструктуру полихлоропрена, полученного путем эмульсионной полимеризации. Использование КЭ приводит к изменению соотношения 1,4-цис и 1,4-транс микроструктур полихлоропрена и изменению содержания структур 3,4 и 1,2.

Согласно теории эмульсионной полимеризации, развиваемой Медведевым [1], процесс полимеризации протекает вблизи молекул эмульгатора, находящегося в виде мицелл или в виде адсорбционных защитных слоев на поверхности полимерно-мономерных частиц. Это приводит к тому, что эмульгатор принимает непосредственное участие в процессе полимеризации. Так, часто энергия активации инициирования при эмульсионной полимеризации имеет более низкое значение, чем в случае полимеризации в массе или в растворе. На этом основании можно предположить, что изменение состояния адсорбционных слоев эмульгатора будет влиять как на процесс полимеризации в целом, так и на структуру образующихся полимерных молекул. Для выяснения этого нами была изучена эмульсионная полимеризация хлоропрена в условиях изменения полярности мицелл эмульгатора. Такого рода условия создавались введением в эмульсию КЭ [Е-30 и натриевая соль сульфированного низкомолекулярного полистирола (СНИМПС)].

На рисунке 1 представлены данные о полимеризации хлоропрена в водной эмульсии при применении в качестве эмульгатора КЭ. Построенный на основании этих данных график показывает, что эта система (КЭ) является наиболее эффективной, когда указанные компоненты находятся в соотношении 1:3, соответственно.

Увеличение концентрации КЭ (Е-30 полистирола : СНИМПС = 1 : 3) от 1 до 6% приводит к росту скорости полимеризации (рис. 2).

Предполагается, что введение СНИМПС в полимеризационную систему не оказывает влияния на общий характер процесса эмульсионной полимеризации, но его присутствие увеличивает скорость полимеризации и приводит к изменению микроструктуры полученного полимера.

Исследование микроструктуры полихлоропрена методом ИК спектроскопии [2] показало, что изменение соотношения вышеуказанных эмульгаторов в эмульсионной полимеризации вызывает изменение соотношения *цис* и *транс* структур. При этом наиболее существенное влияние на структуру полихлоропрена оказывает эмульгатор с соотношением E-30 : СНИМПС = 1 : 1 (см. таблицу).

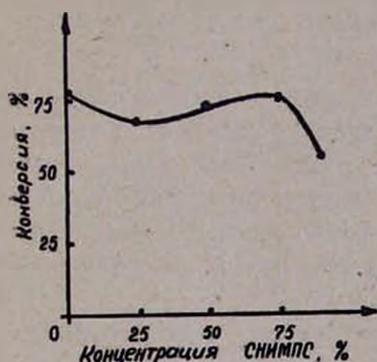


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации хлоропрена от соотношения комбинированного эмульгатора (E-30 + СНИМПС): с КЭ — 2 г/100 мл в. ф., (в. ф. — водная фаза), с  $K_2S_2O_8$  0,3 г/100 мл в. ф., соотношение фаз = 1:2,  $t = 40^\circ$ .

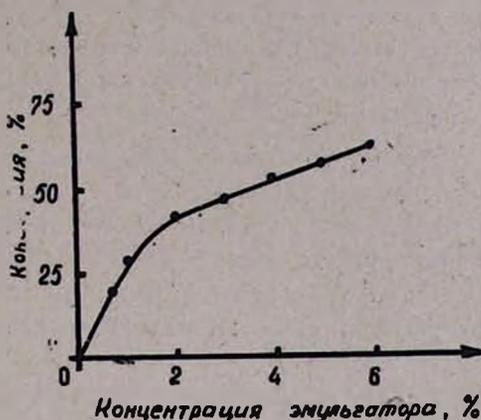


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации хлоропрена от концентрации эмульгатора (эмульгатор: 75% СНИМПС + 25% E-30,  $t = 40^\circ$ , соотношение фаз = 1:2).

Недавно появилось сообщение [3] о значительном влиянии природы эмульгаторов — натриевых солей сульфокислот, отличающихся строением и молекулярным весом углеводородного радикала, на структуру полихлоропрена, получаемого при эмульсионной полимеризации.

Таблица

Содержание *цис*-, *транс*-3,4 и 1,2 микроструктур в эмульсионном полихлоропрене (соотношение фаз = 1:2, концентрация инициатора 0,6% от веса мономера, температура полимеризации  $40^\circ$ )

Соотношение эмульгаторов	К-во эмульгатора, %	Структура, %			
		1,4		3,4	1,2
		<i>цис</i>	<i>транс</i>		
E-30	4	11,5	66,0	1,0	1,5
75% E-30: 25% СНИМПС	4	15,0	81,0	1,8	2,2
50% E-30: 50% СНИМПС	4	20,0	74,0	2,3	3,7
25% E-30: 75% СНИМПС	4	21,5	71,0	3,0	4,5
25% E-30: 75% СНИМПС	5	22,0	71,0	3,2	3,8
25% E-30: 75% СНИМПС	6	22,5	70,0	3,8	3,7
50% E-30: 50% СНИМПС	6	22,0	69,5	4,0	4,5

Таким образом, подтверждена принципиальная возможность влияния природы эмульгатора на структуру полимера, получаемого в процессе эмульсионной полимеризации.

### Экспериментальная часть

*Исходные продукты.* Хлоропрен-ректификат после трехкратной промывки 5%-ным раствором NaOH подвергался ректификации на лабораторной колонке. Очищенный хлоропрен имел  $d_4^{20}$  0,9558 и  $n_D^{20}$  1,4580.

Эмульгатор E-30 — натриевые соли сульфокислот жирного ряда среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_2Na$  — характеризующийся высокой степенью чистоты, подвергался дополнительной очистке от солей; высушенный до постоянного веса E-30 растворялся в спирте, нерастворившаяся часть отделялась центрифугированием. Спиртовый раствор подвергался отгонке в вакууме при 40°. Полученный в колбе осадок высушивался и выдерживался 10—12 часов в вакууме при 40—60°.

СНИМПС получен нами из Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова.

В качестве инициатора был использован дважды перекристаллизованный персульфат калия.

Полимеризация проводилась в трехтубусной колбе емкостью 200 мл с мешалкой и гидрозатвором, в атмосфере чистого аргона, при 40°. Выход полимера оценивался по величине сухого остатка латекса.

По окончании реакции полимер из латекса высаживался этиловым спиртом, тщательно отмывался от примесей и сушился в вакуумном шкафу при 35° после предварительного переосаждения метанолом из раствора в бензоле, после чего определялась его микроструктура на ИК спектрофотометре Н-800.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 15 XI 1967

## ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԱՏՐՈՒԿՏՈՒՐԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ:

IV. ԷՄՈՒԼՅԱՏՈՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԲՆՈՒՅԹԻ ԱՋՐԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՄԻԿՐՈՍՏՐՈՒԿՏՈՒՐԱՅԻ ՎՐԱ

### 2. 2. ԱԺԱՆՋՅԱՆ

#### Ա մ ֆ ք ն փ ու մ

Ուսումնասիրված է պոլիքլորապրենի միկրոսարոակտուրան կոմբինացված էմուլգատորի օգտագործման ղեկըրում և ցուլց է տրված, որ օգտագործված էմուլգատորի քիմիական բնույթը ազդում է էմուլսիոն պոլիմերիզացիայի եղանակով ստացված պոլիքլորապրենի միկրոսարոակտուրայի վրա:

Կոմբինացված էմուլգատորի (E-30 և СНИМПС) օգտագործումը բերում է 1,4-ցիս, 1,4-տրանս, 3,4 և 1,2 միկրոստրուկտուրաների հարաբերութունների փոփոխմանը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физической химии, Труды научно-исследовательского ин-та им. Карпова, вып. 1, 5, 1958.
2. Э. О. Ажиджян, Л. Г. Мелконян. Арм. хим. ж., 20, 98 (1967).
3. А. Я. Черников, М. Ф. Маргаритова, Высокомоля. соед., 6, 227 (1964).

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

### IV. ПЕРЕГРУППИРОВКА ТРИХЛОРВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В $\alpha, \alpha$ -ДИХЛОРКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ ПРИ ОКСИЛЕНИИ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН, В. А. ГАРИВЯН, М. Т. ДАНГЯН и С. Ф. МЕСРОПЯН

При окислении трихлорвиниловых соединений и тетрахлорэтилена надуксусной кислотой получаются  $\alpha, \alpha$ -дихлоркарбоновые кислоты и трихлоруксусная кислота. Кроме продуктов перегруппировки получаются также продукты присоединения хлора по двойной связи. Внесены методические изменения в способ получения 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 из 1,1,1,2,5-пентахлорпентана и разработан метод получения 1,1,2,3-тетрахлорпропена-1 из 1,1,1,2,3-пентахлорпропана дегидрохлорированием смесью хлористого цинка и хлорного железа. Найден метод контроля за ходом реакции окисления, основанный на обесцвечивании капель индикаторного раствора (метилрот, метилоранж) пробой реакционной смеси.

За последние годы окисление моно- и дихлорвиниловых соединений надкислотами было предметом наших исследований.

В этих работах показано, что из алифатических дихлорвиниловых соединений получаются с хорошими выходами  $\alpha$ -хлоркарбоновые кислоты [1, 2], а из дихлорвиниловых соединений с ароматическими радикалами кроме перегруппированных  $\alpha$ -хлоркарбоновых кислот получаются продукты циклизации — производные 2-хлоргидриндона [2]. Если моно- и дихлорвиниловые соединения имеют карбоксильную группу в  $\gamma$ -положении, получают  $\gamma$ -бутиролактон- $\gamma$ -карбоновые кислоты [3], в случае более отдаленных карбоксильных групп получены  $\alpha$ -хлордикарбоновые кислоты [4]. Общей стадией в этих превращениях является перегруппировка промежуточных хлорэпоксидных соединений.

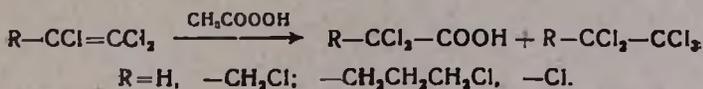
Данное сообщение является продолжением этих работ и посвящено окислению трихлорвиниловых соединений и тетрахлорэтилена надуксусной кислотой. Окисление подобных соединений другими окислителями ( $O_3$ ,  $HNO_3$ ) известно давно [5]; во всех случаях наряду с другими соединениями получены  $\alpha$ -хлор- и  $\alpha, \alpha$ -дихлоркарбоновые кислоты.

Нами исследовано окисление трихлорэтилена, 1,1,2,3-тетрахлорпропена-1, 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 и тетрахлорэтилена, причем во всех случаях бралось молярное соотношение надуксусная кислота: исходное вещество = 4:1, что обеспечивает хорошие выходы продуктов перегруппировки.

Установлено, что, аналогично дихлорвиниловым соединениям, трихлорвиниловые в процессе окисления надуксусной кислотой подвергаются перегруппировке, вследствие чего получаются дихлоруксусная кислота из трихлорэтилена,  $\alpha, \alpha, \beta$ -трихлорпропионовая кислота

из 1,1,2,3-тетрахлорпропена-1,  $\alpha,\alpha,\delta$ -трихлорвалериановая кислота из 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 и трихлоруксусная кислота из тетрахлорэтилена.

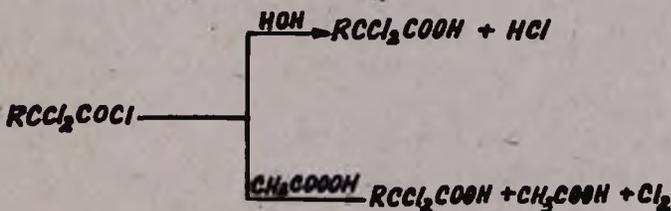
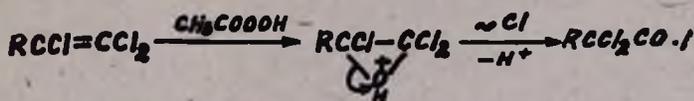
В продуктах реакции кроме  $\alpha,\alpha$ -дихлоркарбоновых кислот обнаружены также продукты присоединения хлора по двойной связи исходных веществ: 1,1,1,2,2-пентахлорэтан, 1,1,1,2,2,3-гексахлорпропан, 1,1,1,2,2,5-гексахлорпентан и гексахлорэтан:



Для нахождения источника выделения хлора в испытанных нами условиях проведены некоторые дополнительные опыты. На примере хлористого бензоила показано, что из хлорангидридов карбоновых кислот под действием надкислот (надуксусная, надбензойная) выделяется хлор. Это доказывалось получением хлорбензола из смеси бензола, хлористого бензоила и надкислоты.

Выделение хлора происходит также при взаимодействии хлористого водорода с надуксусной кислотой; вопреки ожиданиям, надбензойная кислота не взаимодействует. При пропускании хлористого водорода через уксуснокислый раствор надуксусной кислоты наблюдается пожелтение и саморазогревание до  $60-70^\circ$ . Введенный в смесь бензол также хлорируется в хлорбензол. Отсюда следует заключение, что хлор выделяется одновременно двумя путями: из промежуточного хлорангидрида, образовавшегося в результате перегруппировки оксониевого соединения и из хлористого водорода, выделившегося вследствие гидролиза хлорангидрида.

Предполагается следующая схема этих превращений:



Таким образом, окисление ди- и трихлорвиниловых соединений надкислотами является более сложным процессом, по сравнению с окислением обычных непредельных и монохлорвиниловых соедине-

ний. Окисление сопровождается указанными в схеме процессами, а также каталитическим, бимолекулярным разложением надуксусной кислоты [6]:  $2\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow 2\text{CH}_2\text{COH} + \text{O}_2$ , которое значительно при повышенной температуре. Поэтому наряду с окислением надкислотой приходится считаться также с автоокислением кислородом.

Конец реакций окисления трихлорвиниловых соединений надуксусной кислотой контролировался найденным нами способом обесцвечивания индикаторного раствора метилрота, метилоранжа пробой реакционной смеси. О сущности этого контроля пока нет окончательных выводов. По предварительным данным, этот метод контроля может быть применен, когда в реакционной среде образуется галоген, т. е. по существу это является методом обнаружения свободного галогена.

1,1,2,5-Тетрахлорпентен-1 получен измененным методом дегидрохлорирования 1,1,1,2,5-пентахлорпентана (проведение процесса под уменьшенным давлением). Этот метод, по сравнению с литературным [7], обеспечивает резкое уменьшение осмоления и повышение выхода продукта до 88%. 1,1,2,3-Тетрахлорпропен-1 получен разработанным нами методом дегидрохлорирования 1,1,1,2,3-пентахлорпропана смесью хлористого цинка и хлорного железа, дающим 95%-ный выход продукта дегидрохлорирования (метод дегидрохлорирования спиртовым раствором щелочи [8] дает одновременно 2 изомерных продукта: 1,1,2,3-тетрахлорпропен-1 (15%) и 1,1,1,2-тетрахлорпропен-2 (50%)).

### Экспериментальная часть

*Дихлоруксусная кислота.* К смеси 85 г (0,64 моля) трихлорэтилена и 100 мл уксусного ангидрида медленно, при перемешивании и охлаждении прибавляют смесь 218 мл 35%-ной перекиси водорода (2,4 моля) и 600 мл уксусного ангидрида\*. Реакционную смесь нагревают при 50—60° до тех пор, пока капля метилрота перестанет обесцвечиваться пробой реакционной смеси (112 часов). Затем с ёлочным дефлегматором отгоняют уксусную кислоту, с которой перегоняются трихлорэтилен и пентахлорэтан. Остаток фракционируют и собирают дихлоруксусную кислоту при 107—108°/21 мм. Выход 38,3 г (45,6%),  $n_D^{20}$  1,4660. Литературные данные [9]: т. кип. 102°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,4659.

*Этиловый эфир:* т. кип. 152—155°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4372. Литературные данные [9]: т. кип. 158°,  $n_D^{20}$  1,4386.

Фракционированием смеси трихлорэтилена и пентахлорэтана выделено 1,4 г трихлорэтилена и 16,4 г пентахлорэтана, т. кип. 101—

\* В некоторых опытах уксусный ангидрид взят в большом избытке, который можно сократить до количества, обеспечивающего гомогенность раствора. Выход продукта не изменяется.

103°/91 мм,  $p_D^{20}$  1,5035. Литературные данные [10]: т. кип. 161°,  $p_D^{20}$  1,5040.

*Трихлоруксусная кислота.* К смеси 50 г (0,3 моля) тетрахлорэтилена и 100 мл уксусного ангидрида медленно при перемешивании и охлаждении прибавляют смесь 123 мл 30%-ной перекиси водорода (1,2 моля) и 260 мл уксусного ангидрида. Продолжение аналогично предыдущему.

После окончания реакции (по метилроту) отгоняют уксусную кислоту, из которой при разбавлении водой выпадает 1,2 г гексахлорэтана, т. пл. 185—186° (запаянный капилляр). Найдено %: Cl 89,10.  $C_2Cl_6$ . Вычислено %: Cl 88,97. Литературные данные [11]: т. пл. 186,8—187,4°.

Остаток перегоняют под уменьшенным давлением и собирают трихлоруксусную кислоту, т. кип. 139—141°/25 мм. Выход 28,95 г (58%). Литературные данные [12]: т. кип. 141—142°/25 мм, 196,5°/760 мм.

*Этиловый эфир:* т. кип. 56,5—57,5°/11 мм,  $p_D^{20}$  1,4503.

Литературные данные [12]: т. кип. 60—61°/12 мм,  $p_D^{20}$  1,45068.

*1,1,2,3-Тетрахлорпропен-1.* К 172 г 1,1,1,2,3-пентахлорпропана добавляют 1,1 г безводного хлорного железа, 1,6 г предварительно прокаленного хлористого цинка и нагревают в течение 1,5—2,0 часов, поднимая температуру смеси до 150° (наблюдается бурное выделение хлористого водорода). Затем под уменьшенным давлением медленно перегоняют, не поднимая температуру выше 140°. Дегидрохлорированный продукт вторично перегоняют с дефлегматором и собирают перегоняющийся при 79—82°/30 мм 1,1,2,3-тетрахлорпропен-1. Выход 137 г (95,5%),  $p_D^{20}$  1,5200. Литературные данные [8]: т. кип. 68—69°/30 мм,  $p_D^{20}$  1,5160.

*$\alpha,\beta$ -Трихлорпропионовая кислота.* К смеси 24 г (0,13 моля) 1,1,2,3-тетрахлорпропена-1 и 80 мл уксусного ангидрида медленно, при перемешивании и охлаждении прибавляют смесь 44 мл 35%-ной перекиси водорода (0,52 моля) и 100 мл уксусного ангидрида. Продолжение аналогично предыдущим. После завершения реакции (по метилроту, 80 часов) удаляют уксусную кислоту в слабом вакууме, остаток перегоняют и собирают перегоняющуюся при 81—85°/3 мм  $\alpha,\beta$ -трихлорпропионовую кислоту (9,5 г), т. пл. 50—51° (сероуглерод). Литературные данные [13]: т. пл. 50—52°.

*Этиловый эфир:* т. кип. 115—116°/53 мм,  $p_D^{20}$  1,4576. Литературные данные [13]: т. кип. 121°/55 мм,  $p_D^{20}$  1,4580. Незакристаллизовавшуюся фракцию, перегоняющуюся при 60—75°/3 мм, обрабатывают насыщенным раствором соды, экстрагируют эфиром вещества не кислого характера, а остаток подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром и высушивают над сульфатом натрия. При перегонке кислых продуктов выделено еще 1,5 г  $\alpha,\beta$ -трихлорпропионовой кислоты. Выход 11 г (55,8%). При разбавлении уксусной кислоты водой выделяется вещество, которое присоединяют к нейтральным продук-

там. Перегонкой с дефлегматором выделяют около 1 г 1,1,2,3-тетрахлорпропена-1 и 2,2 г 1,1,1,2,2,3-гексахлорпропана, т. кип. 135—136°/30 мм,  $n_D^{20}$  1,5279. Литературные данные [14]: т. кип. 101—102°/1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5282.

**1,1,2,5-Тетрахлорпентен-1.** Перегонную колбу со смесью 32 г 1,1,1,2,5-пентахлорпентана и 2 г безводного хлорного железа соединяют с водоструйным насосом и нагревают при 80—90° в течение часа (наблюдается бурное выделение хлористого водорода). Затем медленно перегоняют реакцию смесь, поднимая температуру не выше 155°. Вещество вторично перегоняют с дефлегматором и собирают перегоняющийся при 89—92°/7 мм 1,1,2,5-тетрахлорпентен-1. Выход 22,7 г (88%),  $n_D^{20}$  1,5110. Литературные данные [7]: т. кип. 92—93°/8 мм,  $n_D^{20}$  1,5113.

**$\alpha, \alpha, \delta$ -Трихлорвалериановая кислота.** К смеси 20 г (0,1 моля) 1,1,2,5-тетрахлорпентена-1 и 15 мл уксусного ангидрида медленно, при перемешивании и охлаждении прибавляют смесь 41 мл 30%-ной перекиси водорода (0,4 моля) и 100 мл уксусного ангидрида. Продолжение аналогично предыдущим. После завершения реакции удаляют уксусную кислоту в слабом вакууме, остаток обрабатывают 10%-ным раствором щелочи и экстрагируют эфиром нейтральные продукты реакции. Водный раствор подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром и высушивают над сульфатом магния. При перегонке кислых продуктов получают 10,5 г (53%)  $\alpha, \alpha, \delta$ -трихлорвалериановой кислоты, т. кип. 130—133°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4935,  $n_D^{17}$  1,4950,  $d_4^{20}$  1,4483. Литературные данные [15]: т. кип. 131—133°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4948.

При перегонке нейтральных продуктов выделено 1,5 г исходного вещества и 4,35 г гексахлорпентана, т. кип. 100—103°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5257. Литературные данные [16]: т. кип. 93°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5260.

Ереванский государственный  
университет

Поступило 5 VI 1968

### ՄՈՆԻՏՈՐԻՆԳ ԱՐ ՎԵՐԱԿԱՏՐԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

IV. ՏՐԻՔԼՈՐՎԱԼԵՐԻԱՑԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՏՐԱՎՈՐՈՒՄԸ  
ԳԻՔԼՈՐԿԱՐՐՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԳԵՐՔԱՑԱՆԱԹԹՎՈՎ ՕՔՍԻԿՆԱՑՆԻՒՄ

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Վ. Ա. ՂԱՐԻՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ ԵՎ Ս. Ֆ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ն ի մ

Մույն աշխատանքը վերաբերվում է տրիքլորվինիլային միացությունների  $RCCl=CCl_2$  ( $R=H, CH_2Cl, (CH_2)_3Cl, Cl$ ) վերախմբավորմանը  $\alpha, \alpha$ -դիքլորկարբոնաթթուների  $RCCl_2COOH$  և տրիքլորքացախաթթվի պերքացախաթթվով օքսիդացնելիս,  $\alpha, \alpha$ -Տրիքլորկարբոնաթթուներից բացի ստաց-

ված են ելանյութերի կրկնակի կապին քլորի միացման պրոդուկտներ  $\text{RCCl}_2\text{CCl}_2$ ,

Պարզված է, որ ռեակցիոն միջավայրում քլորի առաջացումը կարող է տեղի ունենալ երկու ճանապարհով՝ միջանկյալ էպօքսիդի վերախմբավորումից առաջացած քլորանհիդրիդի և քլորանհիդրիդի հիդրոլիզից առաջացած քլորաջրածնի օքսիդացումից:

Օքսիդացման ռեակցիայի ընթացքին հետեւելու նոր մշակված եղանակը հիմնված է մեթիլրոթ, մեթիլօրանո ինդիկատորային լուծույթների կաթիլի անգունացման վրա ռեակցիոն խառնուրդից վերցրած նմուշում կաթեցնելիս:

Փոփոխության է հեթարկված 1,1,1,2,5-պենտաքլորպենտանից 1,1,2,5-տետրաքլորպենտեն-1-ի ստացման եղանակը և մշակված է 1,1,2,3-տետրաքլորպրոպեն-1-ի ստացման եղանակ 1,1,1,2,3-պենտաքլորպրոպանը երկաթի քլորիդ, ցինկի քլորիդ խառնուրդով դիհիդրոքլորացման հեթարկելու միջոցով: Երկու մեթոդներն էլ ապահովում են բարձր ելքեր (88—95%):

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Гарибян, Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 19, 812 (1966); Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Авт. свид. 197571 (1967) бюл. изобр. № 13 (1967).
2. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, ЖОРХ, 5, 711 (1968).
3. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 353 (1959); ЖОХ, 31, 1643 (1961), Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 253 (1962); Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, ЖОРХ, 2, 1793 (1966).
4. Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 195 (1967).
5. E. Demole, Ber., 11, 1307 (1878); E. Demole, M. Durr, Ber., 11, 1302 (1878); Пат. США, 2.292.129, [С. А., 37, 656 (1943)]; Герм. пат. 746451 (1941); Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1064; Е. И. Васильева, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1215; R. N. Haszeldine, F. Numan, J. Chem. Soc., 1959, 1084; Б. Г. Ясницкий, Г. И. Коваленко, Е. Б. Дольберг, ЖОРХ, 3, 470 (1967).
6. J. Drimuz, C. Matasa, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 3994.
7. Л. И. Захаркин, Докт. диссертация, Москва (1958).
8. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 505.
9. Словарь орг. соед., ИЛ, 1949, т. I, стр. 731.
10. R. L. Shriner, R. C. Fuson, D. Y. Curtin, „The systematic ident. of Org. Comp.“, N. Y., 1965, p. 533.
11. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. II, стр. 162.
12. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. III, стр. 812.
13. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. III, стр. 823.
14. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Усп. хим., 25, 695 (1956).
15. Е. И. Васильева, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1215.
16. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Е. И. Васильева, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 155.

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

### V. ПЕРЕГРУППИРОВКА ДИ-, ТРИХЛОРВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА ПРИ ЭПОКСИДИРОВАНИИ НАДКИСЛОТАМИ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН, В. А. ГАРИБЯН и М. Т. ДАНГЯН

Изучено окисление некоторых ди- и трихлорвиниловых соединений, а также тетрахлорэтилена надкислотами (надуксусная, надбензойная). Установлено, что при взаимодействии ди- и трихлорвиниловых соединений с надуксусной кислотой в зависимости от молярного соотношения реагирующих веществ (хлорвинилового соединения и надуксусной кислоты) получают продукты перегруппировки промежуточных хлорэпоксидных соединений —  $\alpha$ -хлор-,  $\alpha,\alpha$ -дихлоркарбоновые кислоты и продукты присоединения хлора по двойной связи в различных пропорциях.

1,1,3-Трихлорпропен-1 при стоянии более двух лет превращается в  $\alpha,\beta$ -дихлорпропионовую кислоту; при этом не обнаружены продукты присоединения хлора по двойной связи. При эпексидировании надбензойной кислотой из ди-, трихлорвиниловых соединений и тетрахлорэтилена получается смесь, состоящая главным образом из хлорангидридов  $\alpha$ -хлор- и  $\alpha,\alpha$ -дихлоркарбоновых кислот, ди- и трихлорэпоксидов и продуктов присоединения хлора по двойной связи. В случае *транс*-дихлорэтилена кроме перечисленных продуктов получен дихлоруксусный альдегид.

В предыдущих сообщениях было показано, что при окислении ди- и трихлорвиниловых соединений перекисью водорода в уксусном ангидриде образуются  $\alpha$ -хлор- и  $\alpha,\alpha$ -дихлоркарбоновые кислоты с хорошими выходами [1—4].

Наши работы последних лет, а также неопубликованные данные показали, что перегруппировка при эпексидировании галогенвиниловых соединений носит общий характер, является универсальной для моно-, ди- и трихлорвиниловых соединений и может служить общим способом приготовления  $\alpha$ -хлоральдегидов, -кетонров и -карбоновых кислот. Этим методом нами синтезирован ряд  $\alpha$ -хлор-,  $\alpha,\alpha$ -дихлоркарбоновых кислот алифатического и ароматического рядов, а также  $\alpha$ -хлордикарбоновых кислот и их моноэтиловых эфиров, получение которых другими путями весьма трудно, причем выходы, как правило, высокие.

Накопление атомов галогена в эпоксидах приводит к увеличению склонности галоидэпоксида к перегруппировке. Количественно это увеличение пока не определено, однако можно утверждать, что оно зависит от нуклеофильности и поляризуемости галогена, а также от энергии связи C—Г. Первые два фактора для галогенов, как известно, располагаются в ряду  $F < Cl < Br < I$  в то время как энергия связи увеличивается в обратном порядке. Следовательно, из галогенокисей наиболее стабильными должны быть фторокиси, что и подтверждают литературные данные [5, 6, 7].

В настоящей работе рассматриваются результаты, полученные нами при изучении факторов, влияющих на направленность реакции перегруппировки моно-, ди- и трихлоридов винилового типа при

эпоксидировании надкислотами (надуксусная, надбензойная), в различных молярных соотношениях.

Надуксусная кислота нами готовилась смешением пергидроля и уксусного ангидрида. Определение концентраций надуксусной кислоты, перекиси водорода и перекиси ацетила недавно разработанным способом [8] показало, что количества перекиси водорода и перекиси ацетила в использованной нами смеси ничтожны (см. табл. 1).

Таблица 1

Изменение состава смеси 35%-ной перекиси водорода и уксусного ангидрида (68 мл  $H_2O_2$ , 188 мл укс. анг.) в зависимости от температуры

Время нагревания, часы	Т-ра, °С	Сравнительное уменьшение в смеси колич. надуксусной к-ты, %	Сравнительное уменьшение в смеси колич. $H_2O_2$ , %	Количество перекиси ацетила в смеси
0	20	92	8	следы
70	20	85,7	4,92	"
10	60	42,9	1,54	"
20	60	16	0,615	"
49	60	6,4	0,308	"
71	60	0,53	—	"

В большинстве опытов после завершения окисления реакционная смесь без дальнейшей обработки подвергалась фракционной перегонке. При проведении окисления надуксусной кислотой реакция контролировалась найденным нами методом, заключающимся в обесцвечивании каплей индикаторного раствора (метилрот, метилоранж) пробой реакционной смеси [3а]. Результаты, полученные этим и йодометрическим методом, иногда не совпадают; особенно это наблюдается в тех случаях, когда надуксусная кислота берется в большом избытке. Как только в реакционной смеси исчезает хлор (галоген), что означает полное вступление в реакцию ди- или трихлорвиниловых соединений, обесцвечивание прекращается, несмотря на то, что в реакционной среде еще имеется надкислота. Таким образом, преимущество этого контроля за ходом реакции над йодометрическим, очевидно.

Окисление ди- и трихлорвиниловых соединений протекает очень медленно: в случае надуксусной кислоты реакция длится до недели, а надбензойной кислоты—даже месяца. Установлено, что при окислении ди-, трихлорвиниловых соединений и тетрахлорэтилена получают продукты эпоксидирования—перегруппировки; при этом миграция атома хлора происходит от того атома углерода, у которого число атомов хлора больше. Найдено, что при окислении кроме основных продуктов  $\alpha$ -хлор- и  $\alpha,\alpha$ -дихлоркарбоновых кислот получают продукты присоединения хлора по двойной связи. Состав продуктов

реакции сильно зависит от молярного соотношения исходное вещество: надуксусная кислота. При изменении соотношения надуксусная кислота: 1,1,3-трихлорпропен-1 до 4 образуется смесь  $\alpha,\beta$ -дихлорпропионовой кислоты и 1,1,1,2,3-пентахлорпропана в различных пропорциях. По мере увеличения соотношения надкислота: трихлорпропен убывают продукты присоединения хлора и возрастают продукты перегруппировки (см. табл. 2). Эти данные в равной мере относятся и к другим [1—4] дихлорвиниловым соединениям, а также к трихлорвиниловым и тетрахлорэтилену, что видно из таблиц 3 и 4.

Таблица 2

Влияние соотношения реагентов на выходы конечных продуктов в реакции 1,1,3-трихлорпропена-1 с надуксусной кислотой

Исходные вещества, моли			Продолжительность реакции по метрлоту, часы	Продукты реакции, моли			Выход $\alpha,\beta$ -дихлорпропионовой к-ты (пентахлорпропана), %
1,1,3-трихлорпропен, (z)	надуксусная кислота	1,1,3-трихлорпропен надуксусная к-та		$\alpha,\beta$ -дихлорпропионовая кислота, (z)	1,1,1,2,3-пентахлорпропан, (z)	$\alpha,\beta$ -дихлорпропионовая к-та пентахлорпропан	
0,1 (14,5)	0,05	1:0,5	30	0,0434 (6,2)	0,0222 (4,8)	1,95	43,5 (2,2)
0,1 (14,5)	0,1	1:1	43	0,0455 (6,5)	0,0148 (3,2)	3,035	45,4 (1,48)
0,1 (14,5)	0,2	1:2	61,5	0,049 (7,0)	0,00925 (2,0)	5,2	49,1 (0,9)
0,1 (14,5)	0,3	1:3	61,5	0,068 (9,7)	0,0051 (1,1)	13,3	68 (0,51)
0,1 (14,5)	0,4	1:4	130	0,074 (10,6)	0,00277 (0,6)	26,7	74,2 (0,27)

Таблица 3

Влияние соотношения реагентов на выходы конечных продуктов в реакции трихлорэтилена с надуксусной кислотой

Исходные вещества, моли			Продолжительность реакции по метрлоту, часы	Продукты реакции, моли			Выход дихлоруксусной кислоты (пентахлорэтана), %
трихлорэтилен, (z)	надуксусная кислота	ТХЭ надкислота		дихлоруксусная кислота (z)	пентахлорэтан, (z)	дихлоруксусная к-та пентахлорэтан	
0,6 (80)	0,6	1:1	76	0,1565 (20,2)	0,13 (28,1)	1,2	25,8 (22,7)
0,6 (80)	1,8	1:3	—	0,28 (36,2)	0,089 (18,0)	3,14	46,1 (14,6)
0,6 (80)	2,4	1:4	112	0,297 (38,3)	0,0812 (16,4)	3,66	48,8 (13,3)
0,6 (80)	3,0	1:5	50,5	0,325 (41,9)	0,0495 (10,0)	6,56	53 (8,1)

При соотношении более 1:5 выход основных продуктов уменьшается и образуются высококипящие гигроскопичные вещества. Это наблюдение исследуется.

При окислении надбензойной кислотой из ди-, три- и тетрахлорвиниловых соединений, как показано на примерах 1,1,3-трихлорпропена, трихлорэтилена и тетрахлорэтилена, получается смесь, состоящая из хлорэпоксидов и изомерных им хлорангидридов  $\alpha$ -хлор- и

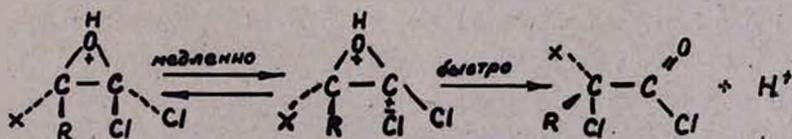
$\alpha,\alpha$ -дихлоркислот, структура которых подтверждена их превращением в соответствующие кислоты и ИК спектрами поглощения, а также продукты присоединения хлора по двойной связи. При окислении *транс*-дихлорэтилена ( $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ ) кроме перечисленных веществ образуется дихлоруксусный альдегид. В случае трихлорэтилена наличие окиси контролировалось еще титрованием (алкалометрическим и аргентометрическим) продуктов реакции [9], основанным на выделении разных количеств  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$  ионов при гидролизе водой хлорангидрида дихлоруксусной кислоты и окиси трихлорэтилена. Эти опыты показали наличие только хлорангидрида. Таким образом, имеется противоречие между данными спектрального анализа и титрования, но оба метода подтверждают присутствие карбонильного соединения и ставят под вопрос присутствие окиси. Этот вопрос будет рассмотрен в дальнейших работах.

Таблица 4

Влияние соотношения реагентов на выходы конечных продуктов в реакции тетрахлорэтилена с надуксусной кислотой

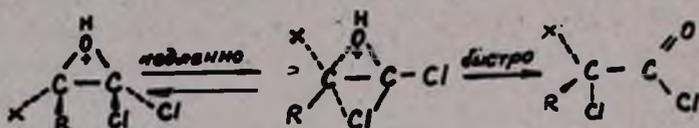
Исходные вещества, моли			Продолжительность реакции по метриру, часы	Продукты реакции, моли			Выход трихлоруксусной кислоты (гексахлорэтана), %
тетрахлорэтилен, (г)	надуксусная кислота	тетрахлорэтилен		трихлоруксусная кислота, (г)	гексахлорэтан, (г)	трихлоруксусная кислота	
		надуксусная кислота	пентахлорэтан				
0,3 (50)	0,3	1:1	132	0,098 (16,0)	0,036 (8,5)	2,72	32,6 (11,9)
0,3 (50)	0,6	1:2	—	0,11 (18,6)	0,0252 (6,0)	4,36	37,8 (8,4)
0,3 (50)	0,9	1:3	140	0,147 (24,0)	0,0055 (1,3)	26,9	48,7 (1,825)
0,3 (50)	1,2	1:4	—	0,177 (28,95)	0,0051 (1,2)	34,7	58,8 (1,685)

На основании состава и строения полученных продуктов, а также их количественного соотношения в зависимости от соотношения надкислота: исходное вещество, однозначной миграции хлора и особенно того, что присутствие ацетата натрия не влияет на миграцию хлора, сделано заключение, что перегруппировку лишь условно можно рассматривать как миграцию автономных хлор ионов (поскольку по данным [10] эпоксиды под действием хлор ионов раскрываются с обеих сторон окиси), а в действительности нужно говорить о наличии в них ионной пары; естественно, мигрировать будет та группа, которая легче образует анион. В данном случае таким является хлор. Этот механизм легко объясняет предпочтительность миграции хлора.

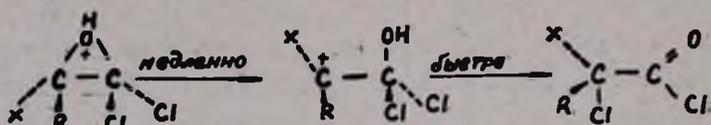


Такая трактовка механизма перегруппировки была выдвинута для монохлорэпоксидов [11, 12].

Однако, принимая этот механизм, не исключаем альтернативные механизмы. Так перегруппировка может протекать одностадийно с образованием энергетически невыгодного бибциклического переходного состояния эпоксилхлорониевого типа



Такая структура обладала бы высокой степенью напряженности и стремилась бы к стабилизации путем быстрой миграции хлора. Подобный механизм под названием модифицированного  $\text{S}_{\text{N}}2$  механизма [13] в настоящее время очень часто привлекают для объяснения размыкания  $\alpha$ -оксидов. Согласно другому механизму перегруппировка может протекать через образование иона карбония с последующей миграцией хлора; миграция хлора происходит столь быстро, что ион карбония не успевает стабилизироваться ацетат ионом.



Решающих оснований для выбора между этими предположениями пока нет. Хотя сейчас отдают предпочтение механизму, включающему образование промежуточных ионных пар, механизм перегруппировки может быть различным в зависимости от строения хлорэпоксидов.

Следует отметить, что 1,1,3-трихлорпропен, в течение приблизительно двух лет превращается в  $\alpha, \beta$ -дихлорпропионовую кислоту, причем не обнаружены продукты присоединения хлора по двойной связи, что противоречит данным [9, 14, 15], согласно которым при окислении три- и тетрагалогенидов этилена молекулярным кислородом образуются также продукты присоединения галогена по двойной связи. Присоединение хлора наблюдалось также при реакции с гипохлорной кислотой [16].

### Экспериментальная часть

**Дихлоруксусная кислота.** К смеси трихлорэтилена и уксусного ангидрида медленно при перемешивании и охлаждении прибавляют смесь перекиси водорода и уксусного ангидрида. Реакционную смесь нагревают при  $50-60^\circ$  пока капля метилрота не обесцвечивается пробой реакционной смеси. Затем перегонкой с ёлочным дефлегматором удаляют уксусную кислоту, причем сначала перегоняется нерастворимое в уксусной кислоте вещество. Остаток (дихлоруксусную кислоту) перегоняют при  $107-108^\circ/21 \text{ мм}$ ,  $n_{\text{D}}^{20} 1,4660$ . Литературные данные [17]: т. кип.  $102^\circ/20 \text{ мм}$ ,  $n_{\text{D}}^{20} 1,4659$ .

Пентахлорэтан, перегонявшийся с уксусной кислотой, отделяют, высушивают хлористым кальцием и перегоняют при  $101-103^\circ/91 \text{ мм}$ ,  $n_{\text{D}}^{20} 1,5035$ . Литературные данные [18]: т. кип.  $161^\circ$ ,  $n_{\text{D}}^{20} 1,5040$ . Количественные данные приведены в таблице 3.

**Трихлоруксусная кислота.** Опыт проведен аналогично предыдущему с тетрахлорэтиленом. После завершения реакции перегонкой с ёлочным дефлегматором удаляют уксусную кислоту, из которой при разбавлении водой выпадает кристаллический, легко возгоняющийся гексахлорэтан с т. пл.  $185-186^\circ$  (запаянный капилляр). Литературные данные [19]: т. пл.  $186,8-187,4^\circ$ . Найдено %: Cl 89,1.  $C_2Cl_6$ . Вычислено %: Cl 88,9. Остаток перегоняют под уменьшенным давлением и собирают кристаллическую трихлоруксусную кислоту; т. кип.  $139-141^\circ/25$  мм. Литературные данные: [20] т. кип.  $141-142^\circ/25$  мм. Количественные данные приведены в таблице 4.

**$\alpha,\beta$ -Дихлорпропионовая кислота.** Опыт проведен аналогично предыдущим с 1,1,3-трихлорпропеном-1. После завершения реакции уксусную кислоту удаляют в вакууме водоструйного насоса. Остаток ( $\alpha,\beta$ -дихлорпропионовую кислоту) перегоняют при  $83-84^\circ/3$  мм; т. пл.  $51^\circ$  (из петролейного эфира). Литературные данные: [21] т. кип.  $75^\circ/1,5$  мм, т. пл.  $52^\circ$ . При разбавлении уксусной кислоты водой выделяется 1,1,1,2,3-пентахлорпропан; т. кип.  $61-64^\circ/8$  мм,  $n_D^{20}$  1,5105. Литературные данные: [22] т. кип.  $63-64^\circ/8$  мм,  $n_D^{20}$  1,5100. Количественные данные приведены в таблице 2.

**$\alpha,\beta$ -Дихлорпропионовая кислота.** 15,6 г 1,1,3-трихлорпропена-1 при стоянии в колбе закрытой резиновой пробкой в течение приблизительно двух лет постепенно превращаются в кристаллическую массу. Отфильтровывают 7,2 г кристаллической  $\alpha,\beta$ -дихлорпропионовой кислоты и фильтрат обрабатывают насыщенным раствором бикарбоната натрия и экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют, экстрагируют эфиром и перегонкой при  $83-84^\circ/2$  мм выделяют дополнительно 2,5 г  $\alpha,\beta$ -дихлорпропионовой кислоты. Выход 9,7 г (63,1%), т. пл.  $50^\circ$ . Смешанная проба с заведомым образцом не дает депрессии температуры плавления. При перегонке нейтральных продуктов выделено 3 г 1,1,3-трихлорпропена-1,  $n_D^{20}$  1,4958 [36].

**Эпоксидирование транс-дихлорэтилена.** К хлороформному раствору 17 г (0,12 моля) надбензойной кислоты добавляют 10,67 г (0,11 моля) транс-дихлорэтилена и оставляют в закрытой колбе при комнатной температуре (52 дня, йодометрически). Затем перегонкой с ёлочным дефлегматором выделяют фракции, перегоняющиеся при  $89-94^\circ/680$  мм (1,5 г) и  $100-110^\circ/680$  мм (1,8 г),  $n_D^{20}$  1,4190. В ИК спектрах обеих фракций имеются те же полосы поглощения, характерные для СОС ( $930, 1200-1300$  см<sup>-1</sup>), С=О ( $1680-1750$  см<sup>-1</sup>), С—Н<sub>альд.</sub> ( $2690$  см<sup>-1</sup>), причем в низкокипящей фракции из СОСI и СНО преобладает СНО, а в вышекипящей—наоборот. Литературные данные для дихлоруксусного альдегида [23]: т. кип.  $90-91^\circ$ , для хлорангидрида хлоруксусной кислоты [24] т. кип.  $108-110^\circ$ .

**Эпоксидирование трихлорэтилена.** К хлороформному раствору 43,3 г (0,314 моля) надбензойной кислоты добавляют 34,5 г (0,3 моля) трихлорэтилена и оставляют в закрытой колбе при комнатной темпе-

ратуре до окончания реакции (52 дня, йодометрически). После отгонки хлороформа, остаток перегнан с елочным дефлегматором; получены следующие фракции: I т. кип. 79—81° (2,8 г),  $n_D^{20}$  1,4580. II т. кип. 95—103°/680 мм (3,2 г),  $n_D^{20}$  1,4480. Литературные данные для хлорангидрида дихлоруксусной кислоты [25]: т. кип. 108—111°.

В ИК спектрах обе фракции содержат одни и те же полосы поглощения, характерные для СОС (1215—1290  $см^{-1}$ , 920—950  $см^{-1}$ ), С=О (1725  $см^{-1}$ ).

При 150—155°/680 мм перегоняется 8,5 г пентахлорэтана,  $n_D^{20}$  1,5020. Литературные данные [18], т. кип. 162°,  $n_D^{20}$  1,5040. К 1,35070 г II фракции в 100 мл мерной колбе добавляют дистиллированной воды до метки. Алкалиметрически и методом Фольгарда устанавливают наличие  $1,7 \cdot 10^{-4}$  грамм-ионов водорода (А) и  $0,75 \cdot 10^{-4}$  грамм-ионов хлора (В) в смеси. Соотношение  $\frac{A}{B} = \frac{1,7 \cdot 10^{-4}}{0,75 \cdot 10^{-4}} \approx 2$  соответствует существованию только хлорангидрида [9]. В смеси обнаружено 0,5 г непрореагировавшего трихлорэтилена.

*Эпоксидирование 1,1,3-трихлорпропена-1.* К хлороформному раствору 19,25 г (0,14 моля) надбензойной кислоты добавляют 18,9 г (0,13 моля) 1,1,3-трихлорпропена-1 и оставляют в закрытой колбе при комнатной температуре (1,5 месяца, йодометрически). Затем перегонкой с елочным дефлегматором выделяют фракцию перегоняющуюся при 42—45°/16 мм, 4,2 г, являющуюся смесью окиси трихлорпропена с хлорангидридом  $\alpha,\beta$ -дихлорпропионовой кислоты. В ИК спектре имеются полосы поглощения характерные для СОС (1255, 1290, 950  $см^{-1}$ ), С=С (1625  $см^{-1}$ ), С=О (1750  $см^{-1}$ ). Литературные данные для хлорангидрида дихлорпропионовой [26] кислоты: 52—54°/16 мм. Выделено также 3,6 г 1,1,1,2,3-пентахлорпропана, перегоняющегося при 69—71°/8 мм,  $n_D^{20}$  1,5080. Литературные данные [22]: 63—64°/8 мм,  $n_D^{20}$  1,5100.

*Эпоксидирование тетрахлорэтилена.* К хлороформному раствору 20 г (0,145 моля) надбензойной кислоты добавляют 23,24 г (0,14 моля) тетрахлорэтилена и оставляют в закрытой колбе при комнатной температуре (38 дней, йодометрически). Перегонкой с елочным дефлегматором отделен хлороформ, а затем собрана фракция, перегоняющаяся при 115—116°/680 мм, 9,5 г. Литературные данные для хлорангидрида трихлоруксусной кислоты [27]; т. кип. 118°. В ИК спектре имеются полосы поглощения, характерные для СОС (925, 1225, 1300  $см^{-1}$ ) и С=О (1725, 1790  $см^{-1}$ ). Через три дня после перегонки содержимое колбы закристаллизовалось. При нагревании остатка возгоняется гексахлорэтан.

## ՄՈԼԵԿՈՒԼՅԱՐ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

V. ԴԻ., ՏՐԻՔԼՈՐՎԻՆԻԼԱՑԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱՔԼՈՐԹԻԼԵՆԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ ՊԵՐԹԹՈՒՆԵՐՈՎ ԷՊՕՔՍԻՄԱՑՆԵԼԻՍ

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Վ. Ա. ՂԱՐԻՅԱՆ ԵՎ Մ. Տ. ԴԱՆՂՑԱՆ

## Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է մի շարք դի- և տրիքլորվինիլալին միացությունների, ինչպես նաև տետրաքլորէթիլենի օքսիդացումը պերթթուներով (պերքացախաթթու, պերբենզոական թթու); Հաստատված է, որ դի- և տրիքլորվինիլալին միացությունների փոխադրեցությունից պերքացախաթթվի հետ կախված ռեակցող նյութերի քանակական փոխհարաբերությունից ստացվում են միջանկյալ քլորէպօքսիդների վերախմբավորման արդյունքները՝ α-քլոր-α,α-դիքլորկարբոնաթթուները, և կրկնակի կապին քլորի միացման պրոդուկտները, տարբեր հարաբերություններով. պերքացախաթթվի քանակի մեծացումը մինչև 5 : 1 հարաբերության բերում է կրկնակի կապին քլորի միացման պրոդուկտների քանակի նվազման և վերախմբավորման նյութերի քանակի մեծացման:

1,1,3-Տրիքլորպրոպեն-1-ը 2 տարվա ընթացքում վեր է ածվում α,β-դիքլորպրոպիոնաթթվի, ընդ որում կրկնակի կապին քլորի միացման պրոդուկտներ չեն հալստաբերվել:

Յուլց է տրված, որ դի-, տրի-, և տետրաքլորէթիլենի էպօքսիդացումից պերբենզոական թթվով ստացվում է նյութերի խառնուրդ, որը կազմված է α-քլոր-, α,α-դիքլորկարբոնաթթուների քլորանհիդրիդներից և դի-, տրիքլորէպօքսիդներից, ինչպես նաև՝ կրկնակի կապին քլորի միացման պրոդուկտներից: Նշված նյութերի առկայությունը հիմնականում հաստատված է սպեկտրալ անալիզով: Արաքս-7ի քլորէթիլենի դեպքում նշված նյութերից բացի ստացվում է նաև դիքլորքացախալղեհիդ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

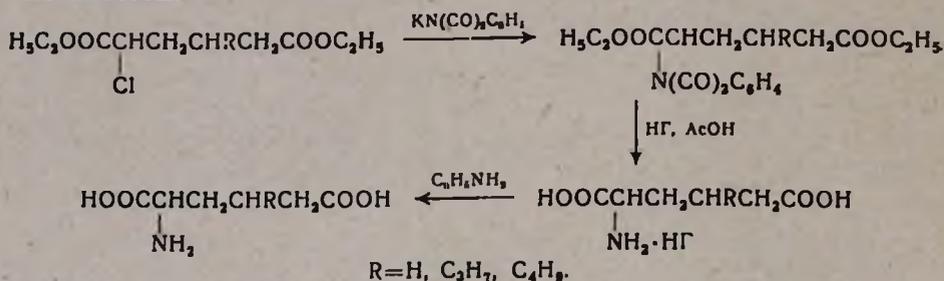
1. В. А. Гарибян, Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 19, 815 (1966).
2. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 4, 771 (1968).
- 3а) Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 965 (1968).
- б) Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Авт. свид. 197571 (1967).
4. Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 195 (1967); там же, 20 893 (1967); (в печати).
5. И. А. Кнунянц, В. А. Шокина, И. В. Галахов, ХГС, 1966, № 6, 87.
6. Англ. пат. 928315 (1963); [С. А., 59, 11169F (1963)].
7. В. А. Гинсбург, М. Н. Васильева, ЖОХ, 37, 2493 (1967).
8. М. Maciejewska, Chem. analit., 11, 187 (1966).
9. Б. Г. Ясницкий, Г. И. Коваленко, Е. Б. Дольберг, ЖОрХ, 3, 470 (1967).
10. J. K. Addy, R. E. Parker, J. Chem. Soc., 1965, 644.
11. R. N. McDonald, P. D. Schwab, J. Am. Chem. Soc., 85, 820 (1963).
12. R. N. McDonald, P. D. Schwab, J. Am. Chem. Soc., 85, 4004 (1963).

13. Э. Илнелъ, в сборнике Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, Москва, 1960, стр. 105.
14. Б. Г. Ясницкий, ЖОрХ, 3, 800 (1967).
15. E. Detole, Ber., 11, 1302 (1878); Ber., 12, 2247 (1879).
16. L. Henry, J. Chem. Soc., 42, 1039 (1882).
17. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. I, стр. 731.
18. R. L. Shriner, R. C. Fuson, D. Y. Curtin, „The systematic identification of Organic Compounds“, N. Y., 1965, p. 355.
19. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. II, стр. 162.
20. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. III, стр. 812.
21. А. Н. Несмеянов, Избр. тр., т. III, Москва, 1959, стр. 496.
22. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 505.
23. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. I, стр. 731.
24. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. I, стр. 423.
25. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, т. I, стр. 732.
26. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. I, стр. 778.
27. Словарь орг. соед.; ИЛ, Москва, 1949, т. III, стр. 813.



Исходные вещества—диэтиловые эфиры  $\gamma$ -замещенных  $\alpha$ -хлорадипиновых кислот—получены этерификацией продуктов окисления надуксусной кислотой 3-замещенных 6,6-дихлоргексен-5-овых кислот, которые в свою очередь получены гомологизацией замещенных  $\gamma,\gamma$ -дихлораллилуксусных кислот по реакции Арндта—Эйстера.

Конденсацией диэтиловых эфиров  $\gamma$ -замещенных  $\alpha$ -хлорадипиновых кислот с фталимидом калия в диметилформамиде получены фталимидные производные замещенных адипиновых кислот, которые охарактеризованы как индивидуальные вещества. Они представляют густые жидкости с желтоватым оттенком, хорошо растворимые в органических растворителях. Из последних, при продолжительном кипячении в соляной или бромистоводородной кислоте (лучше в смеси с уксусной кислотой), выделены хлоргидраты и бромгидраты, которые обработкой анилином превращаются в  $S$ -замещенные  $\alpha$ -аминоадипиновые кислоты.



### Экспериментальная часть

*Диэтиловый эфир  $\alpha$ -фталимидоадипиновой кислоты.* Смесь 6 г диэтилового эфира  $\alpha$ -хлорадипиновой кислоты, 5,25 г фталимида калия и 20 мл диметилформамида нагревают 6 часов. После охлаждения отфильтровывают хлористый калий и отгоняют растворитель в слабом вакууме. К остатку прибавляют эфир и фильтруют. Эфирную часть, после удаления эфира, перегоняют в вакууме, собирая фракцию кипящую при 222—224°/5 мм. Выход 4,8 г (54,4%);  $n_D^{20}$  1,5145;  $d_4^{20}$  1,2040;  $M_{RD}$  найдено 86,83, вычислено 86,65. Найдено %: N 4,20.  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ . Вычислено %: N 4,03. Литературные данные [9] т. пл. 48°.

*Диэтиловый эфир  $\gamma$ -пропил- $\alpha$ -фталимидоадипиновой кислоты.* Опыт проведен аналогично предыдущему; из 3,2 г  $\gamma$ -пропил- $\alpha$ -хлорадипиновой кислоты и 2,4 г фталимида калия получено 4 г (90%) диэтилового эфира  $\gamma$ -пропил- $\alpha$ -фталимидоадипиновой кислоты. Т. кип. 220—222°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,5070;  $d_4^{20}$  1,1503;  $M_{RD}$  найдено 100,60, вычислено 100,50. Найдено %: N 3,45.  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_6$ . Вычислено %: N 3,60.

Аналогично получен диэтиловый эфир  $\gamma$ -бутил- $\alpha$ -фталимидоадипиновой кислоты. Выход 86%; т. кип. 218—220°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4970,  $d_4^{20}$  1,1226;  $M_{RD}$  найдено 105,40, вычислено 105,11. Найдено %: N 3,86.  $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_6$ . Вычислено %: N 3,52.

*$\alpha$ -Аминоадипиновая кислота.* К 1,6 г диэтилового эфира  $\alpha$ -фтальмидоадипиновой кислоты прибавляют 20 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают до получения гомогенного раствора. Затем смесь охлаждают, отделяют выпавшую фталевую кислоту, фильтрат упаривают на водяной бане, промывают эфиром, растворяют в 4 мл воды, добавляют 0,6 г анилина и нагревают несколько минут на водяной бане. После охлаждения до комнатной температуры прибавляют спирт и оставляют при комнатной температуре. Отфильтровывают выпавшую  $\alpha$ -аминоадипиновую кислоту, промывают несколько раз 95%-ным спиртом до отрицательной реакции на галоген. Выход 0,54 г (77%); т. пл. 165°. Найдено %: N 8,9.  $C_8H_{11}NO_4$ . Вычислено %: N 8,69. Литературные данные [9] т. пл. 165—202°.

*$\gamma$ -Пропил- $\alpha$ -аминоадипиновая кислота.* Смесь 3,2 г диэтилового эфира  $\gamma$ -пропил- $\alpha$ -фтальмидоадипиновой кислоты, 20 мл соляной кислоты и 10 мл уксусной кислоты нагревают 15—20 часов. После обработки, аналогичной предыдущей, получают  $\gamma$ -пропил- $\alpha$ -аминоадипиновую кислоту. Выход 85%; т. пл. 133°. Найдено %: N 6,78.  $C_9H_{17}NO_4$ . Вычислено %: N 6,89.

*$\gamma$ -Бутил- $\alpha$ -аминоадипиновая кислота.* Опыт проводился аналогично предыдущему. Выход  $\gamma$ -бутил- $\alpha$ -аминоадипиновой кислоты 88%; т. пл. 130°. Найдено %: N 6,65.  $C_{10}H_{19}NO_4$ . Вычислено %: N 6,45.

Ереванский государственный  
университет

Поступило 19 VIII 1968

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՄԻՆԱԲՈՒՆԵՐԻ ՐՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

### VI. $\gamma$ -ՏԵՂԱԿԱՎԱՄ $\alpha$ -ԱՄԻՆԱԳԻԹԻՆԱԲՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Լ. Ա. ՍԱՀԱԳՅԱՆ, Մ. Յ. ԴԱՆԴՅԱՆ ԵՎ Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ու լ մ

3-Տեղակաված 6,6-դիքլորհեքսան-5-թթուների օքսիդացումից և էսթերիֆիկացիայից ստացված  $\gamma$ -տեղակաված  $\alpha$ -քլորադիպինաթթվի դիէթիլ էսթերների և կալիումի ֆտալիմիդի կոնդենսացումից ստացվել և բնութագրվել են  $\gamma$ -տեղակաված  $\alpha$ -ֆտալիմիդադիպինաթթուների դիէթիլ էսթերները: Վերջիններս հիդրոլիզվել են աղաթթվի և քացախաթթվի խառնուրդով և առանձնացվել համապատասխան քլորհիդրատները: Ամինաթթուների անջատումը քլորհիդրատներից իրականացվել է անիլինի միջոցով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Մ. Շաхназарян, Լ. Ա. Տաակյան, Ա. Ա. Ախназарյան, Մ. Թ. Դանգյան, *ՋՕՐՄ*, 2, 1790 (1966); Գ. Մ. Շաхназарյան, Լ. Ա. Տաակյան, Մ. Թ. Դանգյան, *ՋՕՐՄ*, 4, 1914 (1968).
2. Գ. Մ. Շաхназарյան, Լ. Ա. Վոսկանյան, Մ. Թ. Դանգյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 20, 828 (1967).

3. Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., в печати.
4. Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 893 (1967).
5. Ch. Lespagnol, J. Mizou, Bull. Soc. chim. France, 1965, 1453.
6. S. P. Sörenson, C. Zbl, 1903, 11, 34.
7. М. Ф. Шостаковский, М. С. Рабинович, Е. В. Преображенская, Г. Н. Зыкова, ЖОХ, 30, 67 (1960).
8. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, Т. Т. Васильева, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, 1959, 826; M. Augustin, Acta Chem. Acad. Sci. Hung., 46, 85 (1965), Z. Chem., 5, 183 (1965).
9. T. P. Waalkes, W. S. Fones, S. White, J. Am. Chem. Soc., 72, 5760 (1950).
10. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина, ДАН СССР, 103, 1029 (1955).
11. Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, М. Т. Дангян, ЖОХ, 4, 1588 (1968).

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

### VII. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ 6,6-ДИХЛОРГЕКСЕН-5-ОВЫХ КИСЛОТ

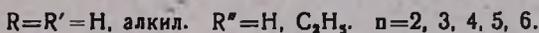
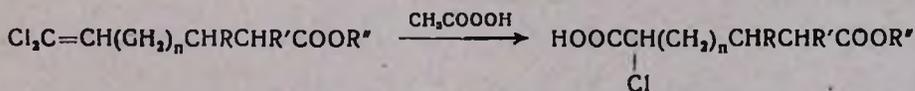
Л. А. СААКЯН, М. Т. ДАНГЯН и Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Гомологизацией замещенных  $\gamma$ -хлор- и  $\gamma,\gamma$ -дихлораллилуксусных кислот по Аридт-Эйстерту получены этиловые эфиры 3-замещенных  $\delta$ -хлор- и 6,6-дихлоргексен-5-овых кислот и соответствующие кислоты. Окислением последних надуксусной кислотой из 6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты получена  $\alpha$ -хлорадипиновая кислота, а из замещенных 6,6-дихлоргексен-5-овых кислот — смесь  $\gamma$ -замещенных  $\alpha$ -хлорадипиновых кислот и соответствующего лактона ( $\beta$ -замещенная  $\delta$ -валеролактон- $\delta$ -карбоновая кислота). При действии хлористого тионила и этилового спирта из смеси получены диэтиловые эфиры  $\gamma$ -замещенных  $\alpha$ -хлорадипиновых кислот. Из 3-бутил-6-хлоргексен-5-овой кислоты окислением получена  $\beta$ -бутил- $\delta$ -валеролактон- $\delta$ -карбоновая кислота.

Доступность продуктов теломеризации этилена и четыреххлористого углерода открыла возможности синтеза, наряду с другими ценными соединениями, и  $\alpha$ -хлоркарбонových кислот.

Синтез  $\alpha$ -хлоркарбонových кислот был осуществлен посредством сопряженного присоединения хлора к гемдихлорвиниловым соединениям в среде концентрированной серной кислоты при 0—20°. Эта реакция была распространена на синтез  $\alpha$ -хлордикарбонových кислот и получены с хорошими выходами  $\alpha$ -хлорадипиновая,  $\alpha$ -хлорпимелиновая и  $\alpha$ -хлорпробковая кислоты из 6,6-дихлоргексен-5-, 7,7-дихлоргептен-6- и 8,8-дихлороктен-7-овых кислот соответственно [1]. В дальнейшем этот метод неоднократно был использован для получения  $\alpha$ -хлорглутаровой кислоты [2].

В последние годы нами разработан новый метод синтеза  $\alpha$ -хлор- и  $\alpha,\alpha$ -дихлоркарбонových кислот, основанный на перегруппировке дихлор- и трихлорвиниловых соединений в  $\alpha$ -хлор- и  $\alpha,\alpha$ -дихлоркарбонových кислоты при эпексидировании надуксусной кислотой. Этим методом был синтезирован целый ряд  $\alpha$ -хлордикарбонových кислот и их C-замещенные в  $\alpha'$ - и  $\beta'$ -положениях.

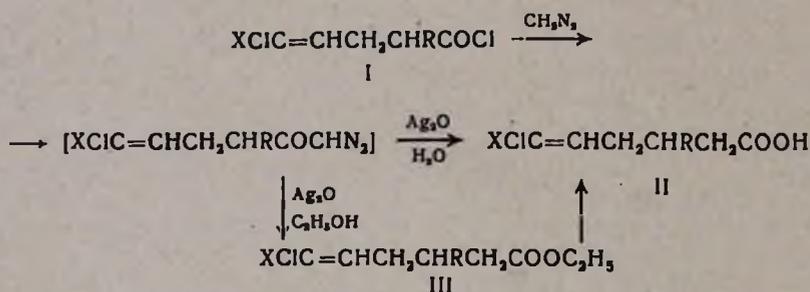


Далее, на большом количестве примеров было показано, что замещенные  $\gamma$ -хлор- и  $\gamma,\gamma$ -дихлораллилуксусные кислоты ( $n=0$ ,  $R=R'=\text{H}$ ,  $R'=\text{алкил}$ , арил) при окислении превращаются в  $\alpha$ -замещенные  $\gamma$ -бутиролактон- $\gamma$ -карбоновые кислоты [3], причем доказано, что лактонизация протекает через стадию образования замещенных  $\alpha$ -хлорглутаровых кислот. Последние при перегонке или при перекристаллизации переходят в лактоны.

Таким образом, открываются широкие возможности для синтеза  $\alpha$ -галогенокислот, окислением моно-, ди- и трихлорвиниловых соединений надкислотами [4].

Эти результаты побудили нас исследовать возможности получения новых соединений гомологического ряда  $\alpha$ -хлордикарбоновых кислот. Для этой цели нам казалось весьма интересным привлечь к исследованию окисление дихлорвиниловых соединений с карбоксилем или карбэтоксидом в  $\delta$ -положении ( $n = 1$ ), исходя из того, что полученные  $S$ -замещенные  $\alpha$ -хлорадипиновые кислоты ( $n = 1$ ) занимают промежуточное положение между замещенными  $\alpha$ -хлорглутаровыми кислотами, которые в условиях реакции или при перегонке с хорошими выходами дают лактонокислоты, и  $S$ -замещенными  $\alpha$ -хлорпимелиновыми кислотами, которые не превращаются в лактоны.

Кроме того, до настоящего времени нет способов получения не только  $S$ -замещенных  $\alpha$ -хлорадипиновых кислот, но и замещенных  $\delta$ -валеролактон- $\delta$ -карбоновых кислот. Этого представляется возможным достигнуть путем гомологизации замещенных  $\gamma, \gamma$ -дихлораллилуксусных кислот по реакции Арндта—Эйстерта [5] в  $3$ -замещенные  $6,6$ -дихлоргексен- $5$ -овые кислоты или их этиловые эфиры, с последующим окислением надкислотами. На примере бутил- $\gamma$ -хлораллилуксусной кислоты показано, что замещенные  $\gamma$ -хлораллилуксусные кислоты с успехом можно применять для гомологизации. Выходы, как правило хорошие.



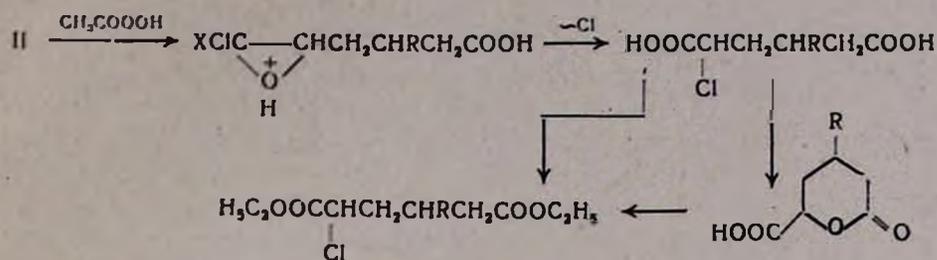
когда  $X=\text{H}$   $R=\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $X=\text{Cl}$   $R=\text{H}, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ .

Во всех случаях кроме продуктов перегруппировки Вольфа получают высококипящие продукты. В перегонной колбе остается 5—10% по весу азот-содержащих продуктов, бурно разлагающихся при попытке перегонки.

Для обеспечения удовлетворительных выходов лучше получать II через III.

Продукты перегруппировки использованы для получения  $S$ -замещенных  $\alpha$ -хлорадипиновых кислот, а из них  $\alpha$ -аминоадипиновых кислот и их производных. Эта часть работы будет опубликована отдельно.

Окислением II надуксусной кислотой предполагали получить  $\beta$ -замещенные  $\delta$ -валеролактон- $\delta$ -карбоновой кислоты, однако, вопреки ожиданиям была получена смесь  $\gamma$ -замещенных  $\alpha$ -хлорадипиновых кислот с лактонокислотами.



Следует также заметить, что высказанное нами ранее предположение, что изомеризация обусловлена стремлением к образованию системы более устойчивой за счет размыкания кольца и миграции хлора остается в силе [6].

Таким образом, в отличие от замещенных  $\alpha$ -хлорглутаровых кислот [4], которые очень легко в условиях опыта, а также при перегонке превращаются в  $\gamma$ -лактонокислоты,  $\gamma$ -замещенные  $\alpha$ -хлорадипиновые кислоты в аналогичных условиях лишь частично образуют  $\delta$ -лактоны. О том, что лактонизация происходит и в самой реакционной среде свидетельствует тот факт, что при этерификации в присутствии серной кислоты по данным ИК спектра получается смесь эфиров с  $\delta$ -лактонным кольцом. При образовании лактонного цикла при перегонке, легкость отщепления HCl отчасти определяется строением соответствующей хлоркислоты и температурой перегонки. Так, замещенные  $\alpha$ -хлорадипиновые кислоты образуют при перегонке больше  $\delta$ -лактона, чем сама  $\alpha$ -хлорадипиновая кислота. По данным анализа (% хлора) и ТСХ, установлено, что в смеси процентное соотношение  $\delta$ -лактонокислоты и  $\gamma$ -пропил- $\alpha$ -хлорадипиновой кислоты составляет 55:45. Присутствие лактона в смеси подтверждается также данными ИК поглощения. Однако нам не удалось перегонкой выделить оба продукта в индивидуальном виде, т. к. при этом выделяется HCl и перегоняется смесь обоих веществ. При этерификации смеси разработанным нами методом [3] получают один продукт—диэтиловый эфир  $\gamma$ -замещенной  $\alpha$ -хлорадипиновой кислоты.

### Экспериментальная часть

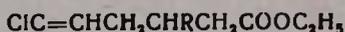
*Хлорангидриды замещенных  $\gamma$ -хлор- и  $\gamma,\gamma$ -дихлораллилуксусных кислот* [3] получены действием на кислоты хлористым тиоилом.

Хлорангидрид 5,5-дихлорпентен-4-овой кислоты, т. кип. 66—68°/2 мм. Хлорангидрид 2-пропил-5,5-дихлорпентен-4-овой кислоты, т. кип. 83—85°/3 мм. Хлорангидрид 2-бутил-5,5-дихлорпентен-4-овой кислоты, т. кип. 88—90°/2 мм. Хлорангидрид 2-бутил-5-хлорпентен-4-овой кислоты, т. кип. 90—94°/4 мм.

*Этиловые эфиры 3-замещенных 6-хлор- и 6,6-дихлоргексен-5-овых кислот.* К эфирному раствору диазометана, приготовленному из 0,4 моля нитрозометилмочевины по методике [5], при охлаждении

и перемешивании добавляют при 0° по каплям раствор 0,1 моля хлорангидрида замещенной  $\gamma$ -хлор- или  $\gamma,\gamma$ -дихлораллилуксусной кислоты в 100 мл эфира. После добавления хлорангидрида смесь оставляют на 1 час при комнатной температуре. Удаляют растворитель без повышения температуры, неочищенный diaзокетон растворяют в 300 мл абсолютного спирта, нагревают до 55—60° и при перемешивании по каплям добавляют суспензию 3 г катализатора (окиси серебра) в 60 мл абсолютного спирта. Затем при перемешивании кипятят 2 часа, добавляют около 0,5 г животного угля, снова кипятят и фильтруют в горячем состоянии. После отгонки спирта продукт перегоняют в вакууме. Данные об этиловых эфирах 3-замещенных 6-хлор- и 6,6-дихлоргексен-5-овых кислот приведены в таблице 1.

Таблица 1

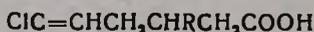


X

X	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Найдено % Cl	Молекулярная формула	Вычислено % Cl
						найдено	вычислено			
Cl	H	69,7	84—88/3	1,4682	1,1773	49,84	50,07	33,1	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	33,6
Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	48	101—104/3	1,4630	1,1080	63,84	63,93	28,2	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	28,06
Cl	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	67	105—107/3—4	1,4692	1,0790	68,63	68,53	26,58	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	26,50
H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	74,8	110—114/4	1,4580	0,9980	63,47	63,66	15,19	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15,27

3-Замещенные 6-хлор- и 6,6-дихлоргексен-5-овые кислоты. К раствору 0,17 моля едкого натра в 50 мл водного спирта (1:1) добавляют 0,085 моля этилового эфира 3-замещенной 6-хлор- или 6,6-дихлоргексен-6-овой кислоты и при перемешивании нагревают на водяной бане 15—16 часов. После отгонки спирта, подкисляют, экстрагируют эфиром и после удаления эфира 3-замещенные 6-хлор- и 6,6-дихлоргексен-5-овые кислоты перегоняют в вакууме. Данные приведены в таблице 2.

Таблица 2



X

X	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Найдено % Cl	Молекулярная формула	Вычислено % Cl
						найдено	вычислено			
Cl	H*	62,8	108—110/2	1,4886	—	—	—	—	—	—
Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	56	145—148/3	1,4832	1,1773	54,46	54,56	31,28	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	31,55
Cl	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	82	156—159/3	1,4800	1,1422	59,42	59,18	30,08	C <sub>10</sub> C <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	29,70
H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	85	153—154/4	1,4680	1,0416	54,42	54,38	36,09	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>2</sub>	17,35

\* Литературные данные [1] т. кип. 139—140°/8 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4895, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,2967.

*Хлорадипиновая кислота.* Смесь 8 г 6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты, 75 мл уксусного ангидрида и 20 мл пергидроля нагревают при 55°—60° до окончания реакции (по метилроту). Удаляют растворитель, а остаток перекристаллизовывают из хлороформа. Выход  $\alpha$ -хлорадипиновой кислоты 4,5 г (56%), т. пл. 104°. Литературные данные 104—105° [1].

$\alpha$ -Хлорадипиновая кислота получена также по прописи [1] хлорированием 6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты в среде концентрированной серной кислоты. Из 10 г 6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты получено 6 г (67%)  $\alpha$ -хлорадипиновой кислоты. При перегонке  $\alpha$ -хлорадипиновая кислота не превращается в  $\delta$ -валеролактон- $\delta$ -карбоновую кислоту.

Этерификацией  $\alpha$ -хлорадипиновой кислоты получен диэтиловый эфир [7]. Выход 76%, т. кип. 98—100°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4376,  $d_4^{20}$  1,0953.  $M_{RD}$  найдено 56,56, вычислено 56,57. Найдено %: Cl 14,8.  $C_{10}H_{17}ClO_4$ . Вычислено %: Cl 14,4.

*Окисление 3-пропил-6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты надуксусной кислотой.* Опыт проведен аналогично предыдущему. Взято 12 г 3-пропил-6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты, 100 мл уксусного ангидрида и 28 мл 30%-ной перекиси водорода. Реакция продолжалась 38 часов (по метилроту). После отгонки уксусной кислоты остаток перегоняют в вакууме и собирают фракцию с т. кип. 190—194°/3 мм. Выход 8,5 г. Найдено %: Cl 11,05. Для  $\gamma$ -пропил- $\alpha$ -хлорадипиновой кислоты ( $C_9H_{16}ClO_4$ ) вычислено %: Cl 15,95. По данным ТСХ смесь состоит из двух веществ, процентное соотношение которых составляет 55:45. В ИК спектре имеется полоса поглощения, характерная для валентного колебания C=O в  $\delta$ -лактонах 1738  $cm^{-1}$ , C=O в кислотах, 1712  $cm^{-1}$ , широкая область поглощения 1050—1290  $cm^{-1}$  C—O—C группировки.

Этерификацией смеси при помощи хлористого тионила по прописи [5] получен диэтиловый эфир  $\gamma$ -пропил- $\alpha$ -хлорадипиновой кислоты. Выход 56%, т. кип. 122—124°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4495;  $d_4^{20}$  1,0613.  $M_{RD}$  найдено 70,45, вычислено 70,41. Найдено %: Cl 12,85.  $C_{13}H_{23}ClO_4$ . Вычислено %: Cl 12,71.

*Окисление 3-бутил-6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты надуксусной кислотой.* Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 8,6 г 3-бутил-6,6-дихлоргексен-5-овой кислоты, 17 мл пергидроля и 65 мл уксусного ангидрида получено 6,8 г продукта, т. кип. 190—195°/2 мм. Найдено %: Cl 7,53. Для  $\gamma$ -бутил- $\alpha$ -хлорадипиновой кислоты ( $C_{10}H_{17}ClO_4$ ) вычислено %: Cl 15,01.

По данным ТСХ продукт состоит из двух веществ с процентным соотношением 44:56. В ИК спектре имеется поглощение при 1738  $cm^{-1}$  характерное для C=O в  $\delta$ -лактонах, 1200—1260  $cm^{-1}$  характерное для C—O—C. В спектре отсутствуют полоса поглощения —CH=CCl<sub>2</sub> и OH группы в спиртах.

При этерификации по описанному нами ранее методу получен только диэтиловый эфир  $\gamma$ -бутил- $\alpha$ -хлорадипиновой кислоты. Выход 62%, т. кип.  $140^\circ/5$  мм,  $n_D^{20}$  1,4526,  $d_4^{20}$  1,0547.  $M_{RD}$  найдено 74,90, вычислено 75,02. Найдено %: Cl 12,33.  $C_{14}H_{25}ClO_4$ . Вычислено %: Cl 12,14.

$\beta$ -Бутил- $\delta$ -валеролактон- $\delta$ -карбоновая кислота. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 7,7 г 3-бутил-6-хлоргексен-5-овой кислоты, 16 мл пергидрола и 45 мл уксусного ангидрида получено 6 г (80%)  $\beta$ -бутил- $\delta$ -валеролактон- $\delta$ -карбоновой кислоты с т. кип.  $176-180^\circ/3$  мм,  $n_D^{20}$  1,4570;  $d_4^{20}$  1,1424;  $M_{RD}$  найдено 49,28, вычислено 49,37. Найдено %: C 59,82; H 8,05.  $C_{10}H_{18}O_4$ . Вычислено %: C 60,00, H 8,00.

Ереванский государственный  
университет

Поступило 19 VIII 1968

### ՄՈՒԵԿՈՒԼՅԱՐ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

VII. 3-ՅԵՂԱԿԱԿԱՄ Թ-ՔԼՈՐ- ԵՎ Ե,Ե-ԴԻՔԼՈՐԷՆԵՄԱՆ-Ե-ԲԹՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ  
ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Լ. Ա. ՍԱԿՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ ԵՎ Գ. Մ. ՇԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Արնդտ—էյստերտի ուսուցիչով  $\gamma$ -քլոր- և  $\gamma,\gamma$ -դիքլորալիլքացախաթթուներից ստացվել են 3-տեղակաված  $\theta$ -քլոր- և  $\theta,\theta$ -դիքլորհեքսեն-5-թթուների էթիլ էսթերները և համապատասխան թթուները,  $\theta,\theta$ -դիքլորհեքսեն-5-թթուն պերքացախաթթվով օքսիդացնելիս տալիս է  $\alpha$ -քլորադիպինաթթու, իսկ 3-տեղակաված  $\theta,\theta$ -դիքլորհեքսեն-5-թթուները տալիս են  $\gamma$ -տեղակաված  $\alpha$ -քլորադիպինաթթվի և համապատասխան լակտոնի խառնուրդ: Սառնուրդի վրա տիոնիլ քլորիդ և էթիլ սպիրտ ազդելիս ստացվել են  $\gamma$ -տեղակաված  $\alpha$ -քլորադիպինաթթվի դիէթիլ էսթերներ: 3-Բուտիլ- $\theta$ -քլորհեքսեն-5-թթվի օքսիդացումից ստացվել է  $\beta$ -բուտիլ- $\delta$ -վալերոլակտոն- $\delta$ -կարբոնաթթու: Ստացված պրոդուկտների կառուցվածքը հաստատվել է ինչ սպեկտրներիով:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина, ДАН СССР, 103, 1029 (1955).
2. Японск. пат., № 2460 (1964); РЖХим., 1966, 24Н27П; пат. США, № 3256325 (1966); РЖХим., 1967, 17Н66П.
3. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, ЖОХ, 31, 1643 (1961); Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, ЖОРХ, 2, 1793 (1966); ЖОРХ, 4, 1588 (1968).
4. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 963 (1968).
5. Б. Эйстерт, Новые методы препаративной органической химии, ИЛ, Москва, 1950, стр. 91—138.
6. В. А. Гарибян, Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 19, 812 (1966).
7. E. Schwenk, D. Papa, J. Am. Chem. Soc., 70, 3626 (1948).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ  
 ЗАМЕЩЕННЫХ УКСУСНЫХ КИСЛОТ

XXVI. НЕКОТОРЫЕ ДИАЛКИЛАМИНОАЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ  
 α-ФЕНИЛЦИКЛОГЕКСИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

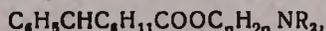
О. Л. МНДЖОЯН, Э. Р. БАГДАСАРЯН и С. Н. АСРАТЯН

Взаимодействием некоторых диалкиламиноалканолов с хлорангидридом α-фенилциклогексилуксусной кислоты осуществлен синтез 12 аминокэфиров. Фармакологические испытания хлоргидратов полученных соединений показывают возможность усиления холинолитической активности с переходом от производных диалкиламиноэтанолов к производным диалкиламинопропанолов.

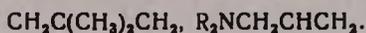
Среди аминокэфиров замещенных уксусных кислот имеется много соединений, обладающих эффективным физиологическим действием.

Большинство из них отчетливо действуют на М-холинорецепторы ацетилхолина, а влияние на Н-холинорецепторы выражено более слабо. Среди этих препаратов особое место занимает препарат арпенал — γ-диэтиламинопропиловый эфир дифенилуксусной кислоты, обладающий сильно выраженным никотинолитическим действием [1]. Это усиление, по-видимому, не случайно и связано с пространственным расположением двух гетероатомов — азота и кислорода, благоприятным для взаимодействия с определенным рецептором в организме.

С целью уточнения этого предположения нами были проведены синтезы диалкиламиноалкиловых эфиров — фенилциклогексилуксусной кислоты общего строения



где  $R=CH_3, C_2H_5$ ;  $C_nH_{2n} = (CH_2)_2, (CH_2)_3, CH(CH_3)(CH_2)_2, CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2,$



Синтез аминокэфиров осуществлен взаимодействием соответствующих аминок спиртов с хлорангидридом фенилциклогексилуксусной кислоты. В отличие от литературных данных [2], получение фенилциклогексилуксусной кислоты было осуществлено омылением ее нитрила с помощью едкого кали под давлением. Исходный нитрил был получен алкилированием бензилцианида бромистым циклогексолом в присутствии амида натрия [3].

Хлористоводородные соли полученных аминокэфиров, в большинстве своем, кристаллические вещества, при фармакологическом испытании в виде водных растворов показали слабый гипотензивный эффект; среди них наибольшей активностью обладает препарат 6 β,β-диметил-γ-диэтиламинопропиловый эфир фенилциклогексилуксусной кислоты, в дозе 5 мг/кг снижающий кровяное давление на 80%<sup>0</sup>-ов.

*Влияние на депрессорный эффект ацетилхолина.* В ряду диметил- и диэтил-аминопроизводных удлинение аминоспиртовой цепи приводит к усилению действия; в случае  $\gamma$ -диэтиламинопропилового эфира в дозе 5 мг/кг происходит полное снятие эффекта ацетилхолина. Разветвление алкаминовой цепи снижает активность.

*Влияние на прессорный эффект субехолина.* Тут также обнаруживается увеличение активности с удлинением аминоспиртовой цепи как в случае диметиламино, так и диэтиламинопроизводных. В некоторых случаях при разветвлении активность остается на такой же высоте, а в общей сложности отмечается снижение активности. Эти данные еще раз подчеркивают важность наличия диалкиламинопропанолов для создания никотинолитической активности в ряду аминоэфиров замещенных уксусных кислот. В противоположность данным, полученным при остальных текст-объектах, где производные тетраалкилдиаминоизопропанолов лишены активности или проявляют незначительную активность, в случае прессорного эффекта субехолина они проявляют достаточно сильно выраженное действие.

*Влияние на депрессорный эффект, вызванный раздражением блуждающего нерва.* Отмечается усиление эффекта при переходе от производных этанола к производным пропанола. Особую активность проявляет  $\gamma$ -диэтиламинопропиловый эфир — аналог арпенала, который в дозе 2 мг/кг полностью снимает эффект ацетилхолина. С разветвлением цепи активность снижается.

Наибольшую активность имеет  $\alpha, \beta$ -диметил- $\gamma$ -диэтиламинопропиловый эфир фенилциклогексилуксусной кислоты, который в дозе 5 мг/кг полностью снимает эффект ацетилхолина; значительный эффект получается от тетраметилдиаминоизопропилового эфира.

*Влияние на гладкую мускулатуру.* Спазмолитическая активность увеличивается с переходом к производным пропанола и в случае  $\gamma$ -диэтиламинопропилового эфира в концентрации  $1 \times 10^{-8}$  эффект ацетилхолина снимается полностью; разветвление пропилового остатка приводит к снижению активности. Явное преобладание активности отмечается у разветвленных аминоэфиров при снятии спазма, вызванного хлористым барием.

Таким образом, установлено, что при переходе от производных  $\beta$ -диэтил- и  $\beta$ -диметиламиноэтиловых эфиров в  $\gamma$ -диэтил- и  $\gamma$ -диметиламинопропиловым эфирам фенилциклогексилуксусной кислоты, как и в случае спазмолитина и арпенала, холинолитическая, и особенно никотинолитическая активность, повышается, а при разветвлении пропилового радикала снова наступает понижение.

### Экспериментальная часть

*$\gamma$ -Диэтиламинопропиловый эфир  $\alpha$ -фенилциклогексилуксусной кислоты.* Смесь 5,0 г (0,02 моля) хлорангидрида  $\alpha$ -фенилциклогексилуксусной кислоты, 5,5 г (0,04 моля)  $\gamma$ -диэтиламинопропанола и 50 мл абсолютного бензола кипятят в течение 15 часов, бензол отгоняют при уменьшенном давлении. Остаток обрабатывают насыщенным раствором карбоната калия до щелочной реакции и экстрагируют эфиром. После высушивания сульфатом натрия и отгонки эфира перегоняют в вакууме; т. кип. 185—187°/0,5 мм выход 6,6 г (95,6%).

При взаимодействии полученного аминоэфира с эфирным раствором хлористого водорода выпадает хлористоводородная соль с т. пл. 139—141°.



Таблица

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	M <sub>D</sub>		Анализ, %				Т. пл., хлорид- ратов, °С		
						вычислено	найдено	С		Н			N	
								вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено		вычис- лено	найдено
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	91,2	165—70,5	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	1,0122	1,5108	84,999	85,631	74,74	75,08	9,34	9,61	4,84	4,96	153—155
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	90,0	176—80,5	C <sub>20</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>2</sub>	1,0047	1,5091	94,353	94,366	75,70	75,57	9,77	9,54	4,41	4,68	140—142
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	95,1	178—80/0,5	C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub>	1,0139	1,5060	89,617	89,214	75,24	75,54	9,57	9,27	4,62	4,79	134—136
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	95,6	185—70,5	C <sub>21</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub>	0,2994	1,5040	98,971	99,279	76,13	76,29	9,96	9,88	4,22	4,93	139—141
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	92,2	173—60,5	C <sub>21</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub>	0,9886	1,5012	98,671	98,824	76,13	75,87	9,96	9,76	4,22	4,35	144
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	98,9	192—5/2	C <sub>23</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>2</sub>	0,9791	1,4993	108,267	107,868	76,88	76,96	10,30	10,28	3,89	4,16	*
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	94,7	195—80,5	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,9956	1,5031	102,911	102,895	72,83	72,76	9,82	10,00	8,09	8,22	210—212
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	83,7	210—15/0,5	C <sub>29</sub> H <sub>49</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,9779	1,5010	121,383	121,299	74,62	74,33	10,44	10,20	6,96	6,67	156
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )	95,5	188—91/0,5	C <sub>21</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub>	0,9894	1,5025	98,971	98,954	76,13	76,44	9,96	10,02	4,22	3,92	*
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )	88,7	184—7/0,5	C <sub>23</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>2</sub>	0,9813	1,5001	108,267	107,774	76,88	76,81	10,30	10,50	3,89	3,65	*
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	98,7	178—80/0,5	C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub>	0,2984	1,5020	94,353	94,754	75,70	75,94	9,77	9,86	4,41	4,51	158—160
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	87,3	190—5/0,5	C <sub>22</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub>	0,9846	1,5020	103,589	103,555	76,52	76,79	10,14	10,41	4,05	3,80	*

\* Хлоридраты кашеобразные.

Так же получены остальные, указанные в таблице, аминоксифиры и их хлористоводородные соли.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 22 XI 1967

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՔԱՅԱԽԱԹՔՈՒՆՆԵՐԻ ԱՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԴԱՎԱՌՈՒՄ

XXVI. α-Ֆենիլցիկլոզեֆուլքսանաթթվի սի քանի ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱԱԿԻԿ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Հ. Լ. ՄԵՋՈՏԱՆ, Է. Ռ. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ ԵՎ Ս. Ն. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու լ մ

Երկտեղակալված քացախաթթուների մի քանի ածանցյալների կառուցվածքի և նրանց խորինալիտիկ հատկությունների միջև եղած կապն ուսումնասիրելու նպատակով թթվի քլորանհիդրիդից և համապատասխան ամինապիրտներից սինթեզվել են՝ ֆենիլցիկլոզեֆուլքսանաթթվի 12 ամինաէսթերներ:

Ֆարմակալոգիական ուսումնասիրությունների արդյունքներն ասում են այն մասին, որ ինչպես դիֆինիլքացախաթթվի, այնպես էլ ֆենիլցիկլոզեֆուլքսանաթթվի ամինաէսթերների շղթայի երկարացումը՝ էթիլենայինից մինչև պրոպիլենայինը, հանդեցնում է խորինալիտիկ և հատկապես՝ նիկոտինալիտիկ հատկությունների ուժեղացման:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Я. Михельсон, В. С. Артемьев, Э. А. Дроздова, Э. В. Зеймаль, Т. Н. Корчинская, Н. Я. Лукомская, Л. Г. Магазаник, Р. С. Рыбаловлев, Н. В. Саватвев, И. В. Семенов, В. Е. Смирнов, Е. П. Успенская, Н. К. Фруентов, К. Г. Цирк, Фармакологическая характеристика арпенала в книге «Арпенал» и опыт его клинического применения, Ереван, 1964, стр. 76.
2. A. W. Weston, J. Am. Chem. Soc., 68, 2345 (1946); Э. Д. Венус-Данилова, А. И. Большухин, ЖОХ, 7, 2823 (1937); Американский патент, 2, 346,027, Арг. 4 (1944) [С. А., 38р. 4758<sup>а</sup>].
3. Синтезы органических препаратов, т. I, стр. 502, 1949 г., Москва, J. H. Blal, H. L. Friedman, H. A. Lleser, E. P. Sprengeler, J. Am. Chem. Soc., 74, 1485 (1952).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.732.51

ПОЛУЧЕНИЕ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

III. ОСУШКА МАСЛЯНОГО АЛЬДЕГИДА

А. Е. АКОПЯН, М. С. ЕГИҚЯН и Т. Н. ДОРНИНА

Исследовалась осушка масляного альдегида различными осушителями. Показано, что наиболее эффективным из испытанных осушителей является сульфат магния. Разработаны непрерывные процессы осушки масляного альдегида сульфатом магния в аппарате колонного типа и регенерации осушителя.

В предыдущих сообщениях рассматривались процессы получения кротонowego альдегида из ацетальдегида в паровой фазе на фосфатных катализаторах [1] и масляной кислоты из масляного альдегида путем его окисления кислородом в жидкой фазе в присутствии бутирата марганца [2].

Вне зависимости от способа получения, в техническом масляном альдегиде обычно содержится не менее 2—3% воды. Осушка же путем ректификации не может быть рекомендована для технического осуществления, т. к. он образует азеотропную смесь с содержанием 6% воды. Таким образом, при ректификации масляного альдегида с содержанием 3% воды теоретически в азеотропную смесь должно перейти 50% исходного альдегида.

Представляло определенный интерес изыскание эффективных и доступных осушителей для осушки масляного альдегида, применение которых не вызвало бы больших технических затруднений и позволило бы снизить содержание воды в нем от 2—3 до 0,3—0,6%.

С этой целью были испытаны силикагель, активированный уголь марки АГ-3 и АР-3, карбид кальция и прокаленные сульфаты натрия и магния. Наиболее эффективным оказался сульфат магния. Одновременно проводились опыты по регенерации осушителя, что сводилось к отгонке масляного альдегида и воды, адсорбированных осушителем.

Экспериментальная часть

Опыты по обезвоживанию масляного альдегида проводились в колбе, снабженной механической мешалкой. В колбу, заливалось 0,5 л альдегида, содержащего 2,5—3,0% воды, и осушитель в количестве 1% от веса альдегида. Осушка производилась при комнатной температуре и перемешивании смеси.

Из испытанных осушителей только карбид кальция и сульфат магния оказались способными обезвоживать альдегид. Однако карбид кальция, помимо осушки, вызывал также осмоление альдегида. Поэтому в дальнейших опытах использовался только сульфат магния.

*Зависимость интенсивности осушки от количества осушителя.*

Опыты проводились при различных количествах сульфата магния. Через каждые 6 часов отбиралась проба, в которой определялось содержание воды. Осушка считалась завершенной, когда содержание

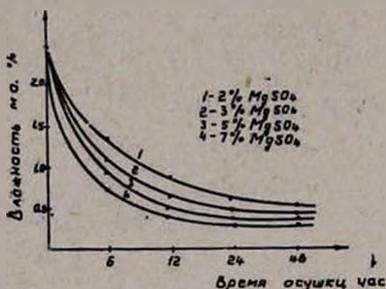


Рис. 1. Зависимость поглощающей способности разных количеств осушителя от времени.

воды в отбираемых пробах оставалось постоянным. Результаты, полученные при этих опытах, изображены в виде графика (рис. 1). Полученные данные показывают, что удовлетворительная осушка масляного альдегида имеет место при использовании сульфата магния в количестве около 3% от исходного альдегида. Содержание воды в альдегиде в течение 12—18 часов снижается от 2,7% до 0,3—0,5%.

Дальнейшее увеличение количества осушителя не приводит к заметному повышению эффективности процесса осушки.

В этих опытах наблюдалось также частичное окисление альдегида в масляную кислоту за счет кислорода воздуха. При проведении осушки в атмосфере азота содержание масляной кислоты в альдегиде не увеличивается.

*Непрерывная осушка масляного альдегида.* Периодический процесс осушки альдегида прокаленным сульфатом магния, несмотря на полученные удовлетворительные результаты, не может быть рекомендован для внедрения в производство, так как требует сложного аппаратного оформления и связан со значительными потерями альдегида при фильтровании смеси для выделения осушителя. Поэтому исследована возможность осуществления осушки на установке непрерывного действия, принципиальная технологическая схема которой приведена на рисунке 2.

Исходный альдегид из мерника (1) поступает в колонку (2) сверху. Колонка представляет собой стеклянный цилиндрический аппарат, снабженный рубашкой (3) для подогрева колонки маслом или глицерином.

В нижней части реактора имеется сетка, на которой удерживается зернистый осушитель. Внутренний диаметр колонки 35 мм, высота слоя осушителя 1000 мм. При прохождении альдегида через прокаленный сульфат магния происходит его осушка, и осушенный альдегид собирается в приемник (4), из которого периодически отбирается проба и определяется в ней содержание воды.

После насыщения осушителя водой в рубашку колонны подается из термостата (5) горячее масло или глицерин и отгоняются адсорбированный альдегид и вода, пары которых конденсируются в холодильнике (6), а конденсат стекает в приемник (7).

Опыты проводились при комнатной температуре и различных скоростях подачи масляного альдегида. Полученные в этих опытах результаты изображены в виде графика (рис. 3). Приведенные данные

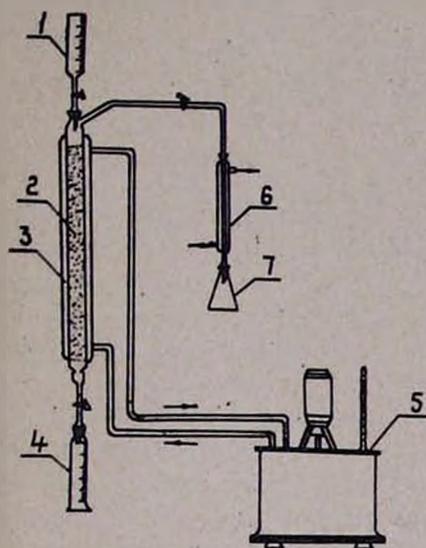


Рис. 2. Технологическая схема осушки масляного альдегида.

показывают, что с увеличением объемной скорости подачи альдегида содержание остаточной воды в нем растет. За оптимальную скорость подачи масляного альдегида поэтому можно принять 0,1—0,2 л/л осуш. час.

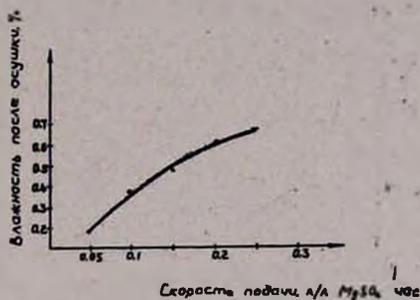


Рис. 3. Зависимость поглощающей способности осушителя от скорости подачи масляного альдегида.

При этом содержание воды в осушенном масляном альдегиде снижается от 2,7—3,0 до 0,3—0,6%.

Следует отметить, что при непрерывном способе, в отличие от периодического, осушитель не может работать до полного насыщения водой, что, безусловно, должно привести к значительному увеличению потребного количества сульфата магния. Однако непрерывный способ позволяет легко регенерировать осушитель с многократным его использованием, что резко снижает расход осушителя на единицу продукта.

**Регенерация осушителя.** Осушитель в колонке может работать до определенной степени насыщения, после чего содержание воды в осушенном альдегиде начинает расти. Удовлетворительные результаты получаются, когда содержание поглощенной воды в сульфате магния не превышает 20—30%. На осушителе адсорбируется также определенное количество альдегида (15—20%).

Длительность одного цикла регенерации зависит от объема осушителя в колонке; для описанной колонки она составляет 30—40 часов.

Во время регенерации подача масляного альдегида прекращается, и при закрытом нижнем отводе в рубашку колонны подается из тер-

мостата нагретое масло. При достижении  $75-77^{\circ}$  начинается отгонка альдегида и воды, пары которых сверху колонки поступают в холодильник, откуда конденсат стекает в приемник. По мере отгонки температура постепенно повышается до  $140-180^{\circ}$ . Таким образом, удается регенерировать 2—4 л альдегида (вместе с масляной кислотой) со 100 л осушителя.

После отстоя полученный регенерат расслаивается: верхний — альдегидный слой, нижний — водный. Слой имеют следующий состав:

	Верхний слой	Нижний слой
Масляный альдегид, %	22—26	3—5
Масляная кислота, %	17—21	8—12
В о д а, %	55—59	84—88

Весовое соотношение слоев примерно составляет 1:1. Полнота регенерации отработанного осушителя зависит от температуры отгонки.

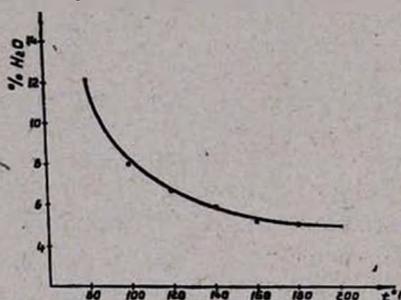


Рис. 4. Зависимость поглощающей способности осушителя от температуры.

Масляный альдегид полностью удаляется уже при  $75-80^{\circ}$ , удаление же кристаллизационной воды требует более высоких температур.

Проводились опыты регенерации отработанного осушителя при различных температурах, при которых степень регенерации определялась содержанием воды в пробах регенерированного осушителя. Содержание воды в них определялось путем осушки проб до постоянного веса. Результаты, полученные в этих опытах, изображены в виде графика (рис. 4).

Регенерацию осушителя целесообразно проводить при  $160-180^{\circ}$ . При этой температуре содержание влаги в регенерированном осушителе не превышает  $5-6\%$ . Повторное использование регенерированного в указанных условиях осушителя для обезвоживания альдегида показало удовлетворительные результаты.

Возврат выделенного при отгонке альдегида в цикл значительно снижает его потери в процессе регенерации осушителя, доводя их до  $1\%$ . Повышение содержания масляной кислоты в возвратном масляном альдегиде нельзя рассматривать как потери, т. к. масляный альдегид предназначен для получения масляной кислоты.

## ԿԱՐԱԳԱԹՔՎԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

## III. ԿԱՐԱԳԱԹՔՎԱԿԱՆ ԱԼԴԵՅԻՒԻ ԶՈՐԱՑՈՒՄԸ

Հ. Կ. ՉԱԿՈՐՅԱՆ, Մ. Ս. ԵՂԻԿՅԱՆ ԵՎ Տ. Ն. ԴՈՐՈՆՆԵԱ

## Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է կարագաթթվական ալդեհիդի շորացման պրոցեսը տարրեր ջրազրկող նյութերի ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ ամենից լավ ջրազրկող հատկություն է ցուցաբերում շոր մազնեզիումի սուլֆատը:

Առաջարկված է կարագաթթվական ալդեհիդի անընդհատ շորացման սխեմա, որտեղ նախատեսված է ջրազրկող նյութի (մազնեզիումի սուլֆատի) բազմակի օգտագործում:

Պարզված է, որ եթե կարագաթթվական ալդեհիդը բաց թողնվի աշտարակի մեջ լցված մազնեզիումի սուլֆատի յուրաքանչյուր մեկ լիտր ծավալով 0,1—0,2 լիժամ արագությամբ, նրա մեջ եղած ջրի պարունակությունը 2,7—3,0 % -ից իջնում է 0,3—0,5:

Մշակված է ադսորբցված ջրից և օրգանական նյութերից մազնեզիումի սուլֆատի վերականգնման եղանակ:

Բերվում են վերականգնման օպտիմալ պայմանները:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Егикян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., в печати.
2. М. С. Егикян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 20, 401 (1967).

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИНИТРИЛА АЗОИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ПО ХОДУ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

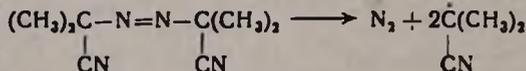
Р. В. БАГДАСАРЯН, А. А. ХИЗАРЧЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Разработан полярографический метод определения концентрации динитрила азоизомасляной кислоты (ДН) в полихлоропреновых латексах, полученных с применением его в качестве инициатора и *трет*-додецилмеркаптана в качестве регулятора. Максимальная погрешность измерений в пределах от 0,0204 до 0,1360 мг динитрила азоизомасляной кислоты на 1 мл латекса не превышает 6% отн. Продолжительность измерения не более 20 минут.

По ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена расход ДН является линейной функцией от степени конверсии. В условиях опыта максимальный расход его в конце процесса полимеризации составляет примерно 27% от заданного количества ДН. Относительная скорость расхода ДН в пределах 0,5—1,5% от мономера не зависит от его начальной концентрации в системе.

Одним из наиболее интересных классов инициаторов полимеризации являются азосоединения [1]. Многие из них распадаются на радикалы перекисных соединений.

Из числа азосоединений, применяемых для иницирования полимеризации большое распространение получила динитрил азоизомасляной кислоты. При нагревании в различных средах это вещество распадается на диметилцианметильный радикал и молекулярный азот [2]



Большинство авторов о скорости разложения ДН судит по количеству выделившегося азота.

Химические свойства диметилцианметильного радикала изучены довольно хорошо [3]. Скорость распада ДН изучалась многими авторами [1, 4]. Установлено, что в отличие от перекиси бензонла скорость распада ДН мало зависит от растворителя.

В литературе имеются данные, посвященные полярографическому изучению органических азосоединений [2, 5]. Опубликовано несколько сообщений [5], относящихся к восстановлению ДН на ртутном капельном электроде.

Динитрил азоизомасляной кислоты применяется также при эмульсионной полимеризации хлоропрена в качестве маслорастворимого инициатора. Поэтому изучение кинетики расхода ДН по ходу полимеризации хлоропрена представляет определенный интерес, так как с расходом его связаны не только скорость полимеризации, но и процесс регулирования молекулярного веса полимера в послемицеллярном и конечном (после исчезновения мономерной фазы) этапах эмульсионной полимеризации. Однако, существующие методы определения

расхода (разложения) ДН оказались неприемлемыми для вышеуказанной эмульсионной системы. Для определения концентрации ДН в эмульсионной системе хлоропрена мы применили полярографический метод.

### Экспериментальная часть

Измерения производились на полярографе ОН-101 с ртутным капельным электродом и следующими характеристиками:  $m=1,91$  мг/сек,  $t=3$  сек,  $m^{1/2}t^{1/2}=1,83$  мг<sup>1/2</sup>сек<sup>-1/2</sup>.

Фоновым электродом служил 0,1 н водный раствор хлористого калия. Полярографические измерения стандартных спиртовых растворов чистого ДН производились в пределах концентраций от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

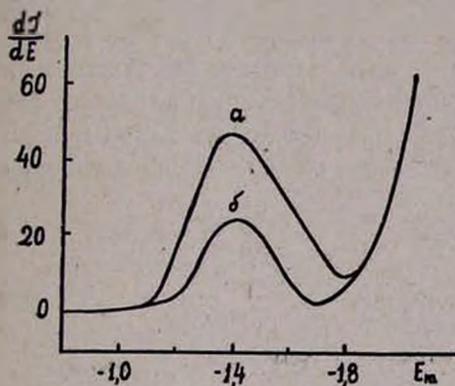


Рис. 1. Полярограмма спиртового раствора динитрила азоизомаасляной кислоты на фоне 0,1 н раствора хлористого калия, при содержании ДН: а) 0,112 мг/мл; б) 0,055 мг/мл.

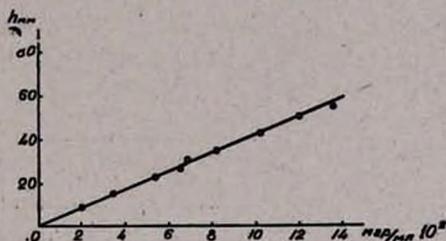


Рис. 2. Градуировочная кривая для динитрила азоизомаасляной кислоты на фоне 0,1 н раствора хлористого калия.

Исследования показали, что на фоне 0,1 н раствора хлористого калия ДН образует хорошо выраженные полярографические волны с  $E_{1/2} = -1,4$  в, относительно насыщенного каломельного электрода (рис. 1). Величина диффузионного тока для ДН линейно зависит от его концентрации (рис. 2). Для определения процентного содержания ДН в полимеризационной системе, начиная от 0 практически до 100% конверсии, был снят специальный градуировочный график. В пределах возможных содержаний ДН в полимеризационной системе, на чистом препарате был приготовлен ряд стандартных растворов с известными концентрациями ДН и снимались вольт-амперные кривые для этих растворов. На основании данных величин концентраций ДН и измеренных значений высот волн строилась градуировочная кривая. Растворы ДН готовились следующим образом: в 100 мл мерной колбе, содержащей приблизительно 15 мл этилового спирта, на аналитиче-

ских весах взвешивалось около 100 мг ДН. Содержимое колбы доводилось спиртом до метки. Из полученного раствора микропипеткой отбирался 1 мл и переносился в колбу емкостью 30 мл. Туда же добавлялось 10 мл фонового электролита, 3 мл эмульсии, не содержащей ДН, 0,5 мл 1%-ного раствора желатины и объем раствора доводился водой до 20 мл. Часть полученного раствора переносилась в электролитическую ячейку и осторожно, в течение 5 минут, продувалась аргоном, не содержащим кислорода.

Учитывая, что потенциал полуволны  $DH = 1,4$  в, для сокращения времени анализа полярограмма снималась, начиная с минус 0,8 в. Аналогичным образом готовился ряд (7—8) растворов с разной концентрацией ДН, снимались полярограммы и измерялись высоты волн. По значениям высот волн и соответствующих им концентраций ДН в электролитической ячейке строилась калибровочная кривая (рис. 2), откладываясь по оси абсцисс концентрации ДН в ячейке в мг/мл, а по оси ординат — соответствующие величины высот волн в миллиметрах. Так как угол наклона прямой к оси абсцисс будет зависеть от выбранной чувствительности прибора, то все измерения проводили при постоянной чувствительности. После построения градуировочного графика серией аналогичных измерений была определена величина погрешности измерений (см. табл.).

Таблица

Количество динитрила, мг/мл $\times 10^2$		Погрешность измерения	
задано	получено	абсолютная, мг/мл $\times 10^2$	относительная, %
2,04	2,10	0,06	2,9
3,40	3,60	0,20	6,0
5,44	5,50	0,06	1,1
6,80	6,60	0,20	2,9
10,20	10,50	0,30	2,9
13,60	13,00	0,60	2,9

Из данных таблицы видно, что в пределах от 0,0204 до 0,1360 мг/мл в ДН электролитической ячейке (соответствует изменению концентрации ДН в полимеризационной системе) максимальная погрешность измерения не превышает 6% отн.

**Методика определения концентрации ДН в полимеризационной системе.** Эмульсионная полимеризация хлоропрена проводилась при 40° в атмосфере воздуха. В качестве инициатора был применен динитрил азоизомасляной кислоты, в качестве регулятора — трет-додецилмеркаптан (ТДМ). Эмульгаторами служили СТЭК (натриевые соли сульфированной газойлевой фракции нефти) или E-30 ( $C_{15}H_{31}SO_3Na$ ) в комбинации с канифольным мылом.

Концентрация непрореагировавшего ДН в полимеризационной шихте определялась следующим образом: 100 мл мерная колба, содержащая 20 мл воды, предварительно взвешивалась, затем добавлялась проба латекса, примерно 7 мл, и снова взвешивалась. Из полученного раствора отбиралось пипеткой 5 мл, переносилось в колбу емкостью 30 мл, добавлялось 10 мл 0,1 н водного фонового раствора КСl, 0,5 мл 1%-ного раствора желатины и 4,5 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивалась и переносилась в электролитическую ячейку (предварительно прополоснутую этой смесью) и осторожно продувалась аргоном в течение 5 минут. Через 2—3 минуты после прекращения продувки снималась полярограмма. На полученной дифференциальной полярограмме измерялась высота максимума в миллиметрах и определялась соответствующая этому максимуму концентрация ДН (С) в растворе ячейки по градуировочному графику (рис. 2).

Процентное содержание ДН во взятых пробах латекса рассчитывалось по формуле:

$$\% \text{ ДН} = \frac{V_0 \cdot 20 \cdot C}{a \cdot V} \cdot 100,$$

где  $V_0$  — объем исходного водного раствора латекса (100 мл),  $C$  — концентрация ДН в мг/мл, найденная по градуировочному графику,  $a$  — навеска латекса ( $\sim 7$  г),  $V$  — объем, взятый из исходного водного раствора латекса для анализа (5 мл), 20 — число мл приготовленного для полярографирования раствора.

С целью определения расхода ДН по ходу полимеризации был проведен ряд опытов по эмульсионной полимеризации хлоропрена, с применением ДН в качестве инициатора и ТДМ в качестве регулятора. Все опыты проводились в одинаковых условиях. Динитрил азоизомасляной кислоты и *трет*-додецилмеркаптан в полимеризационную систему вводились в начале процесса. Результаты измерений по расходу ДН приведены на рисунке 3, из которого видно, что расход ДН является линейной функцией от степени конверсии и максимальный расход его при доведении процесса полимеризации до 98% конверсии (в условиях опыта), составляет примерно 27% от заданного количества ДН.

Для выяснения зависимости расхода динитрила азоизомасляной кислоты от его начальной концентрации в эмульсионной системе, был проведен ряд опытов с различными концентрациями ДН. Результаты приведены на рисунке 4. Из рисунка видно, что в интервале от 0,5 до 1,5% содержания ДН по весу хлоропрена относительная скорость расхода ДН не зависит от его начальной концентрации в эмульсионной системе. Однако, с увеличением начальной концентрации: ДН в системе происходит регулярное уменьшение молекулярного веса полимера по всему ходу процесса полимеризации. При этом эффект уменьшения молекулярного веса более ярко проявляется при глубоких

стадиях процесса—после исчезновения мономерной фазы. Например при 0,5%-ном содержании ДН молекулярный вес полимера от 370000 (при 50% конверсии) растет до 790000 (при 95% конверсии), тогда как при 1,5%-ном содержании ДН — от 340000 до 570000, при тех же конверсиях.

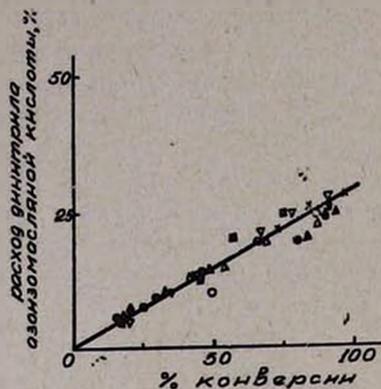


Рис. 3. Зависимость расхода динитрила азонизомасляной кислоты от степени конверсии хлоропрена (○, ×, △, □, ●, ▲, данные повторных опытов).

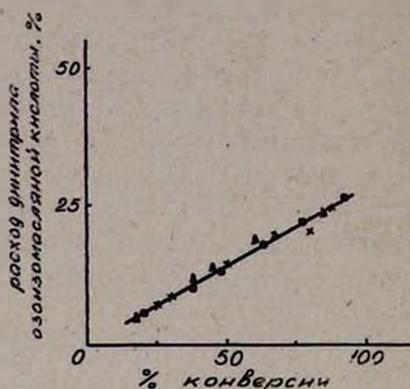


Рис. 4. Кривая расхода динитрила азонизомасляной кислоты при различных начальных концентрациях (по весу хлоропрена). ● — 0,5, × — 1,0, ▲ — 1,5%.

Таким образом, при высоких степенях конверсии уменьшение молекулярного веса примерно в 7 раз больше.

Всесоюзный научно-исследовательский институт полимерных продуктов

Поступило 12 IX 1967

ՊՈԼՅԱՐՈՂԻԱՅԻՆ ՄԵԹՈԴՈՎ ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅՄԱՆ ԸՆԹԱՅՔՈՒՄ ԱԶՈՒԶՈՒԿԱՐԱԿԱԹՔՎԻ ԴԻՆԻՏՐԻԼԻ ԿՈՆՅԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

Բ. Վ. ԲԱԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ա. Ա. ԽԻԶԱՐՉՅԱՆ ԵՎ Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Մշակված է պոլիբլորապրենային լատեքսներում ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլի կոնյեկտրացիայի որոշման պոլյարոգրաֆիկ մեթոդ:

Երբ մեկ միլիլիտր լատեքսում ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլի քանակությունը տատանվում է 0,0204-ից մինչև 0,1360 մգ սահմաններում, չափման առավելագույն հարաբերական սխալը չի անցնում 6%-ից, չափման տևողությունը՝ 20 րոպեից ոչ ավել:

Պարզված է, որ բլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ընթացքում ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլի ծախսը գծային ֆունկցիա է պոլիմերացման աստիճանից. փորձի պայմաններում ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլի առավելագույն ծախսը պոլիմերացման պրոցեսի վերջում կազմում է տրված քանակի մոտավորապես 27%-ը:

Պարզված է, որ ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլի ծախսման հարաբերական արագությունը, երբ մոնոմերի նկատմամբ այդ հարուցիչի քանակը կազմում է 0,5—1,5%, կախված չի իր սկզբնական կոնցենտրացիայից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. M. Lewis, M. Matheson, J. Am. Chem. Soc., 71, 747 (1949); G. Overberger, M. O'Shangenssy, H. Shallit, J. Am. Chem. Soc., 71, 2661 (1949); И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, Госхимиздат, Москва, 1960 г., стр. 103
2. X. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, Москва, 1959 г., стр. 49.
3. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Е. Н. Федотова, Усп. хим., 21, 379 (1952).
4. I. Arnett, J. Am. Chem. Soc., 74, 2027 (1952); C. Bawn, S. Mellish, Trans. Farad. Soc., 47, 1216 (1951); M. Talat-Erben, S. Bywater, J. Am. Chem. Soc., 77, 3712 (1955); F. Lewis, M. Matheson, J. Am. Chem. Soc., 72, 3951 (1950).
5. Y. Ukida, T. Takayama, T. Komminami, Chem. High. Polym., (Tokyo), 11, 233 (1954); Y. Ukida, Chem. High Polym. (Tokyo), 12, 235 (1955); В. Н. Димитрива, В. Д. Базуглий, Высокомоля. соед., 4, 1672 (1962).



ряют в подкисленной (HCl) воде, экстрагируют эфиром и высушивают безводным хлористым кальцием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход диэтилового эфира бутил( $\beta$ -метил- $\gamma$ -хлоркротил)малоновой кислоты 59%; т. кип. 140—143°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4608;  $d_4^{20}$  1,0475; найдено  $MR_D$  83,40, вычислено 83,79. Найдено %: Cl 10,96.  $C_{18}H_{21}O_4Cl$ . Вычислено %: Cl 11,14.

*Бутил( $\beta$ -метил- $\gamma$ -хлоркротил)уксусная кислота (II)*. В колбе, соединенной с обратным холодильником, помещают 0,2 моля диэтилового эфира бутил( $\beta$ -метил- $\gamma$ -хлоркротил)малоновой кислоты и 0,6 моля едкого натра в 3 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане 6—8 часов. После обычной обработки и декарбоксилирования (водоструйный насос) вещество перегоняют в вакууме. Выход бутил( $\beta$ -метил- $\gamma$ -хлоркротил) уксусной кислоты 77,5%; т. кип. 142—145°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4682;  $d_4^{20}$  1,0363; найдено  $MR_D$  58,63, вычислено 58,93. Найдено %: Cl 16,41.  $C_{11}H_{19}O_2Cl$ . Вычислено %: Cl 16,24.

*$\alpha$ -Бутил- $\gamma$ -метил- $\gamma$ -ацетилбутиролактон (III)*. Перемешиваемую смесь 0,036 моля бутил( $\beta$ -метил- $\gamma$ -хлоркротил)уксусной кислоты и 30 мл 85%-ной муравьиной кислоты нагревают до 40—45°, из капельной воронки прикапывают 3,7 мл (0,043 моля) 35%-ной перекиси водорода в 10 мл муравьиной кислоты и нагревают на водяной бане 16 часов при 50—55°. Под уменьшенным давлением (водоструйный насос) отгоняют муравьиную кислоту, а остаток перегоняют в вакууме. Получен  $\alpha$ -бутил- $\gamma$ -метил- $\gamma$ -ацетилбутиролактон с выходом 60%. Т. кип. 120—121°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4560;  $d_4^{20}$  1,030; найдено  $MR_D$  52,25, вычислено 52,46. Найдено %: C 66,38, H 9,52.  $C_{11}H_{18}O_3$ . Вычислено %: C 66,60, H 9,30. Семикарбазон плавится при 168—169° (вода—спирт). Найдено %: N 16,89.  $C_{13}H_{21}O_3N_3$ . Вычислено %: 16,47.

Ереванский государственный  
университет

Поступило 18 I 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

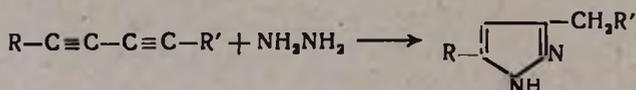
1. М. Г. Залинян, М. Т. Дангян. Научные труды ЕГУ, 53, 15 (1956); 60, 9 (1957).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.91+547.772

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ  
 ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ГИДРАЗИНОМ

Нами найден новый путь синтеза 3- и 5-замещенных пиразолов конденсацией диацетиленовых соединений с гидразином по общей схеме:



Реакция образования пиразольных циклов в зависимости от строения исходного диацетиленового соединения и концентрации водного раствора гидразин-гидрата (25—100%) протекает при комнатной температуре или при нагревании до 120° в присутствии или отсутствии растворителя (спирт, диоксан и др.). Так, из диацетилена и дифенилдиацетилена были получены с выходами 60 и 91% соответственно:

*3(5)-Метилпиразол*, т. кип. 75—76° при 4 мм,  $n_D^{20}$  1,4940,  $d_4^{20}$  1,0214.  $M_{R_D}$  найдено 23,37, вычислено 24,22 (по рефракциям связей Фогеля). Найдено %: N 33,95, 34,00.  $C_4H_6N_2$ . Вычислено %: N 34,10. Пикрат, т. пл. 142° (из воды);  $2C_4H_6N_2 + AgNO_3$ , т. пл. 121° (из воды);  $2C_4H_6N_2 + 3HgCl_2$ , т. пл. 166—167° (из нонана).

*3(5)-Фенил-5(3)-бензилпиразол*, т. пл. 90—91° (из этанола). Найдено %: N 11,98, 12,00.  $C_{16}H_{14}N_2$ . Вычислено %: N 11,95. Хлоргидрат, т. пл. 149—151° (из смеси спирт—бензол).

Найденные константы обоих пиразолов довольно близко совпали с литературными данными [1]. Аналогичным образом при конденсации диметилдиацетиленилкарбинола и 2,7-диметилоктадин-3,5-диола-2,7 с гидразин-гидратом были получены соответствующий пиразольный спирт и гликоль.

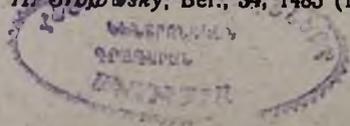
С. Г. МАЦОЯН  
 Э. Г. ДАРБИНЯН  
 Ю. Б. МИТАРДЖЯН

Институт органической химии  
 АН АрмССР

Поступило 9 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Словарь органических соединений, Москва, ИЛ, т. II, стр. 802, 1949; В. Вилонг, Н. Броковски, Ber., 34, 1485 (1901).



Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

ԸՅԳԻՏԱԿԱՆ և ՖԻԳՐԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻԽ

- Ա. Վ. Կեօրցյան, Ռ. Ա. Կարապետյան — Ցածրջերմաստիճանային պլիքլորապրենի լուծույթների լուսացրումը և մածուցիկությունը . . . . . 921
- Ա. Հ. Դուրգարյան, Ռ. Հ. Կուրոյան, Ա. Զ. Ալոյան, Ռ. Հ. Առաքելյան, Ռ. Մ. Բեգինյան — Հեռերոշրթայական համապլիմերում: IX. Էպօքսիդների և նիտրիլների համապլիմերների կառուցվածքի ուսումնասիրությունը ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով . . . . . 925

Մ.ՅՈՐԳԱՑՄԱԿԱՆ և ՎՃԱՅԻՑԻԿ ԲԻՄԻԽ

- Ա. Գ. Բաբայան, Ա. Ս. Իսախանյան — Միկրոխառնուրդի բաշխման հետազոտումը ինքնաջրային նաարիումի մեխասիկիկատի աճող բյուրեղներում: I. Կալցիումի բաշխման հետազոտում . . . . . 930
- Ե. Ն. Հովսեփյան, Մ. Ա. Սիրեկանյան — Պղնձի(II) ամպերաչափական որոշում մեքլապատարիազով . . . . . 936
- Ն. Ա. Նիկոլայևա, Պ. Ի. Իսլագուսկայա, Ռ. Յա. Ռեզլեր — Օբգանական միացությունների միջոցով թթվածնի միջորոշումը կերամիկով դետեկտոր ըստ շերմահազորականության . . . . . 941

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻԽ

- Ա. Թ. Բաբայան, Լ. Կ. Գամբուրյան, Էլ. Հ. Զուխաջյան — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: LIX. Խօլինի ճեղքման մասին . . . . . 947
- Հ. Հ. Ամանջյան — Պլիքլորապրենի ստրուկտուրայի ուսումնասիրությունը: IV. Էմուլզատորի ջրմեղման բնույթի ազդեցությունը պլիքլորապրենի միկրոստրուկտուրայի վրա . . . . . 952
- Գ. Մ. Շահնազարյան, Վ. Ա. Ղարիբյան, Մ. Տ. Դանդյան, Ա. Ֆ. Մեսրոպյան — Մոլեկուլայր վերախմբավորումներ: IV. Տրիքլորվինիլային միացությունների վերախմբավորումը α-դիքլորկարբոնաթթուների պերբացախաթթվով օքսիդացնելիս . . . . . 956
- Գ. Մ. Շահնազարյան, Վ. Ա. Ղարիբյան, Մ. Տ. Դանդյան — Մոլեկուլայր վերախմբավորումներ: V. Դի-տրիքլորվինիլային միացությունների և տետրաքլորէթիլենի վերախմբավորումը պերթթուներիով էպօքսիդացնելիս . . . . . 962
- Լ. Ա. Սահակյան, Մ. Տ. Դանդյան, Գ. Մ. Շահնազարյան — Հետազոտություններ ամինաթթուների բնագավառում: VI. γ-Տեղակալված α-ամինաադիպինաթթուների սինթեզ . . . . . 971
- Լ. Ա. Սահակյան, Մ. Տ. Դանդյան, Գ. Մ. Շահնազարյան — Մոլեկուլայր վերախմբավորումներ: VII. δ-Տեղակալված θ-բյուր- և θ,θ-դիքլորհեքսեն-δ-թթուների սինթեզը և փոխարկումները . . . . . 975
- Հ. Լ. Մեջոյան, Է. Ռ. Բաղդասարյան, Ա. Ն. Հասրաբյան — Հետազոտություններ ազդակալված քացախաթթուների ածանցյալների սինթեզի բնագավառում: XXVI. α-Ֆենիլլիկոհեքսիլքացախաթթվի մի քանի դիալիլամինաակիլ էսթերներ . . . . . 981

**Քիմիական օեխնուգիտ**

2. Ե. Հակոբյան, Մ. Ս. Նդիկյան, Տ. Ն. Դորսնիցա — Կարագաթթվի ստացումը III. Կարագաթթվական ալգինիդի շտրաքուժը . . . . .	985
Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Ա. Ա. Խիզարյան, Լ. Գ. Մելքոնյան — Գոլյարոզբաֆիկ մեթոդով քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացման ընթացքում ազոթոկարագաթթվի դինիտրիլի կոնցենտրացիայի որոշում . . . . .	990

**Նարն հագորգումներ**

Մ. Գ. Զալիճյան, Շ. Ա. Հազարյան, Վ. Ս. Հարությունյան, Օ. Հ. Սարգսյան, Մ. Տ. Դանդոյան — $\alpha$ -Բուտիլ- $\gamma$ -մեթիլ- $\gamma$ -ացետիլբուտիլալկոոնի սինթեզ . . . . .	996
---	-----

**Նամակներ խմբագրությունը**

Ս. Գ. Մացոյան, Է. Գ. Դարբինյան, Յուս. Բ. Միտարյան — Տեղահալված պիրազոլինների «ինթեզ» հեղրագրի հետ դիացետիլենային միացությունների կոնգենսումով . . . . .	998
---	-----

**СОДЕРЖАНИЕ**

Стр.

**Общая и физическая химия**

А. В. Геворкян, Р. А. Карпетян — Светорассеяние и вязкость растворов низкотемпературного полихлоропрена . . . . .	921
А. А. Дургарян, Р. А. Куроян, А. З. Алоян, Р. А. Аракелян, Р. М. Бегинян — Гетероцепная сополимеризация. IX. Исследование структуры сополимеров эпоксидов с нитрилами методом ИК спектроскопии . . . . .	925

**Неорганическая и аналитическая химия**

С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян — Исследование распределения микропримеси в растущих кристаллах девятиводного метасиликата натрия. I. Исследование распределения кальция . . . . .	930
Е. Н. Овсепян, М. А. Сиракян — Амперометрическое определение меди(II) меркаптотриазолом . . . . .	936
Н. А. Николаева, П. И. Долгопольская, Р. Я. Резлер — Микроопределение кислорода в органических соединениях с применением детектора по теплопроводности . . . . .	941

**Органическая химия**

А. Т. Бабаян, Л. Х. Гамбурян, Эл. О. Чухаджян — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LIX. К расщеплению холина . . . . .	947
Э. О. Аждаджян — Изучение структуры полихлоропрена. IV. Влияние природы эмульгатора на микроструктуру полихлоропрена . . . . .	952
Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, С. Ф. Месропян — Молекулярные перегруппировки. IV. Перегруппировка трихлорвиниловых соединений в $\alpha, \alpha$ -дихлоркарбоновые кислоты при окислении надуксусной кислотой . . . . .	956
Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян — Молекулярные перегруппировки. V. Перегруппировка ди-, трихлорвиниловых соединений и тетрагалорэтилена при эпосидировании надкислотами . . . . .	962
Л. А. Саакян, М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян — Исследования в области аминокислот. VI. Синтез $\gamma$ -замещенных $\alpha$ -аминоадипиновых кислот . . . . .	971

<i>Л. А. Саакян, М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян</i> — Молекулярные перегруппировки. VII. Синтез и превращения 3-замещенных 6,6-дихлоргексен-5-овых кислот . . . . .	975
<i>О. Л. Миджоян, Э. Р. Багдасарян, С. Н. Асратян</i> — Исследования в области синтеза производных замещенных уксусных кислот. XXVI. Некоторые диалкиламиноалкиловые эфиры $\alpha$ -фенилциклогексилуксусной кислоты . . . . .	981

#### Химическая технология

<i>А. Е. Акопян, М. С. Егикян, Т. Н. Доронина</i> — Получение масляной кислоты. III. Осушка масляного альдегида . . . . .	985
<i>Р. В. Багдасарян, А. А. Хизарчян, Л. Г. Мелконян</i> — Полярографическое определение концентрации динитрила $\alpha$ -изомазляной кислоты по ходу эмульсионной полимеризации хлоропрена . . . . .	990

#### Краткие сообщения

<i>М. Г. Залинян, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян</i> — Синтез $\alpha$ -бутил- $\gamma$ -метил- $\gamma$ -ацетилбутиролактона . . . . .	996
--	-----

#### Письма в редакцию

<i>С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян</i> — Синтез замещенных пирозолов конденсацией диацетиленовых соединений с гидразином . . . . .	998
--	-----