

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐԻ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալյուշյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Քաղեռայան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Չարիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Գանիբյան (պատ. թարգմանող), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

*Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24*  
Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54-143+537.311+666.112.2

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ  $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$   
 И  $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$  В РАСПЛАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

Е. А. ЕРЗНҚЯН и К. А. КОСТАНЯН

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 24 IX 1968

Измерена электропроводность стекол  $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$  с 10 и 20 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{O}$  и 10 и 20 мол. %  $\text{RO}$  (где  $\text{RO}=\text{BeO}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{ZnO}, \text{CdO}, \text{BaO}, \text{PbO}$ ) в интервале  $600-1100^\circ$ . Показано, что зависимость  $\lg \gamma$  от  $1/T$  прямолинейная лишь в интервале  $900-1100^\circ$ .

Влияние окислов двухвалентных металлов на проводимость щелочно-боратных стекол зависит от состава исходного стекла, количества вводимого окисла и температуры.

Рис. 4, табл. 3, библиографических ссылок 20.

Исследование взаимодействия между различными окислами, входящими в состав технических стекол, удобнее всего производить на примере трехкомпонентных систем.

Наибольший практический интерес представляют щелочно-боратные и щелочно-силикатные стекла, в которых третьим компонентом являются окислы двухвалентных металлов. Изучение таких стекол интересно и с теоретической стороны. Известно, что двухкомпонентные щелочно-боратные стекла отличаются от щелочно-силикатных тем, что введение щелочного окисла разрыхляет структуру окиси кремния, но упрочняет структуру борного ангидрида [1-3]. Щелочно-боратные стекла интересны и с точки зрения так называемой аномалии бора. В щелочно-боратных стеклах на кривых свойства — состав установлено наличие более или менее четко выраженных экстремумов, указывающих на структурные изменения. Многие исследователи объясняют это склонностью атома бора менять свою координацию по отношению к кислороду с тройной на четверную [4]. В расплавленных двухкомпонентных щелочно-боратных (литиевых, натриевых, калиевых) стеклах доказана как и в твердых, ионная природа проводимости [5, 6].

Целью данной работы является исследование влияния окислов двухвалентных элементов на электропроводность щелочно-боратных (литиевых и калиевых) стекол систем  $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$ , где  $\text{RO}=\text{BeO}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{ZnO}, \text{CdO}, \text{BaO}, \text{PbO}$ . В основу взяты двухкомпонентные стекла  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  с 10 и 20 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{O}$ . Окислы двухвалентных металлов вводились в количестве 10 и 20 мол. % за счет  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Составы стекол приведены в таблице 1. Стекла варились из чистых реактивов: борной кислоты,

углекислых лития, калия, кальция, кадмия, бария, окислов бериллия, магния, цинка, двуокиси свинца и свинцового сурика.

Варка производилась при 1100—1150° (свинцовых стекол при 900—1000°) в горшковой керосиновой печи в 1 л кварцевых тиглях

Таблица 1  
Составы стекол, мол. %

Серия	Li <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	RO*	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
I	10	—	10	80
II	10	—	20	70
III	20	—	10	70
IV	20	—	20	60
V	—	10	10	80
VI	—	10	20	70
VII	—	20	10	70
VIII	—	20	20	60

\* В каждой серии по 7 стекол.

калийевые стекла) или в электрической печи с силитовыми нагревателями в платиновых тиглях (литиевые стекла). Во избежание кристаллизации литиевые стекла выливались на пластинку. Химический анализ стекол показал совпадение их с синтетическим составом. Присутствие небольшого количества SiO<sub>2</sub> за счет растворения материала тигля (в калиевых стеклах) не влияло на результаты наших исследований.

Измерение удельной электропроводности производилось методом моста переменного тока в различных ячейках: U-образной кварцевой с постоянной порядка 20 см<sup>-1</sup>, корытообразной корундовой (70×35×25 мм) с постоянной 0,8—0,9 см<sup>-1</sup> с погружающимися пластинчатыми платиновыми электродами [7], коаксиальной платиновой и в ячейке с проволочными электродами.

В коаксиальной ячейке одним из электродов являлась полусферическая платиновая чаша с цилиндрическими стенками диаметром 50 мм, внутрь которой погружался второй платиновый цилиндрический электрод с полусферическим нижним концом, диаметром 8 мм. Ячейка подвешивалась на двух платиновых токопроводах для устранения влияния теплового расширения последних на уровень погружения внутреннего электрода. Постоянная ячейки (порядка 0,15 см<sup>-1</sup>) зависит от глубины погружения электрода.

В ячейке с проволочными электродами\* сосудом служит обыкновенный корундовый тигель емкостью 50 мл, а электродами — две параллельные платиновые проволоки диаметром 0,8 мм. Термопара жестко скреплена с электродами, что дает возможность наряду с измерением температуры регулировать глубину погружения электродов. Нормальная глубина погружения фиксировалась при соприкосновении горячего спая термопары с поверхностью стекла. Взаимное расположение электродов и термопары перед погружением в стекло проверялось по шаблону. Ячейка градуировалась растворами электролитов и расплавами солей, а не по электропроводности твердых образцов того же стекла [89]. Постоянная нашей ячейки (0,71—0,73) во всем

\* В разработке описываемого метода принимали участие Р. С. Сарингюлян и Ю. Г. Лорян.

интервале измерения (300—1400°) остается неизменной ( $\pm 0,2$ ). В данном случае не сохраняются геометрические условия ячейки [10]. Однако точность предложенного метода подтверждается приведенными на рисунке 1 результатами измерения электропроводности одного и того же стекла в различных ячейках.

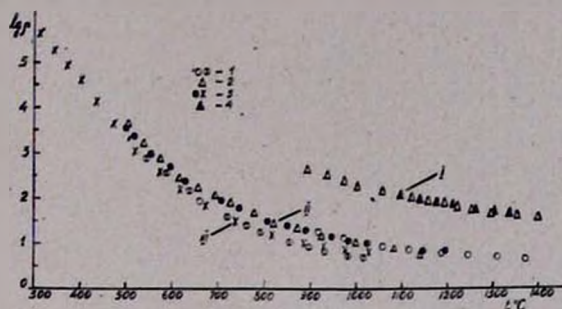


Рис. 1. Измерения произведены в ячейках: 1—U-образной; 2—корытообразной; 3—с проволочными электродами; 4—коаксиальной. Стекла состава: I—15%  $\text{K}_2\text{O}$ , 5%  $\text{MgO}$ , 80 вес. %  $\text{SiO}_2$ ; II—25%  $\text{K}_2\text{O}$ , 10%  $\text{CaO}$ , 65 вес. %  $\text{SiO}_2$ ; III (X,  $\circ$ )—20%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 80 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Сопротивление ячейки измерялось на частоте 800 гц комбинированным прибором ВМ-401 (фирмы „Tesla“), укомплектованным прецизионным мостом переменного тока, позволяющим компенсировать реактивную составляющую сопротивления, и высокочувствительным электронным вольтметром в качестве нуль-прибора. ВМ-401 позволяет измерять сопротивления от 0,01 до  $10^6$  ом с четким определением минимума дебаланса моста.

Измерения производились в интервале 600—1100°. Для сравнения влияния двухвалентных металлов на электропроводность стекол в твердом и расплавленном состояниях нами измерено удельное сопротивление в интервале 200—300° на плоскопараллельных пластинках стекла, с нанесенными на них графитовыми электродами по методике, описанной в работе [9].

Значения логарифмов удельного сопротивления измеренных стекол приведены в таблицах 2 и 3.

Стекла обозначены символами входящих в них щелочных и двухвалентных элементов, а цифры перед ними показывают содержание соответствующего окисла в мол. %. Например, 10Li 10Be означает стекло состава 10 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ , 10 мол. %  $\text{BeO}$ , 80 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Двухкомпонентные стекла обозначены LiB—10, то есть 10 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  и 90 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

На рисунке 2 показана температурная зависимость электропроводности некоторых из исследованных стекол в виде графика  $\lg x$ — $1/T$ . Из рисунка видно, что в интервале 600—1100° эта зависимость не прямолинейная (то есть не подчиняется простому экспоненциальному

Таблица 2

Значения  $\lg \rho$  стекол системы  
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 

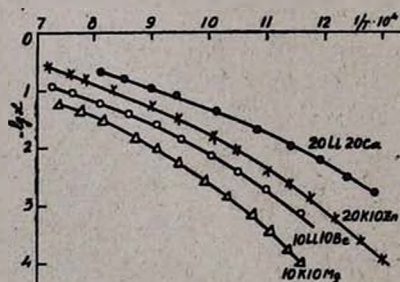
Обозначение стекала	Температура, °C				
	300	800	900	1000	1100
LiB — 10	9,20	1,87	1,48	1,22	1,05
10 Li 10 Be	9,13	1,74	1,36	1,12	0,94
10 Li 10 Mg	8,72	1,80	1,39	1,10	0,89
10 Li 10 Ca	8,67	1,98	1,48	1,15	0,91
10 Li 10 Zn	8,78	1,71	1,33	1,06	0,89
10 Li 10 Cd	8,80	1,72	1,31	1,01	0,83
10 Li 10 Ba	8,87	1,93	1,44	1,11	0,87
10 Li 10 Pb	—	1,62	1,22	0,98	—
10 Li 20 Mg	8,91	1,83	1,40	1,08	0,86
10 Li 20 Ca	8,70	2,12	1,50	1,08	0,89
10 Li 20 Zn	8,60	1,71	1,28	1,10	1,05
10 Li 20 Cd	8,18	1,88	1,30	0,99	0,80
10 Li 20 Ba	—	2,07	1,44	1,05	0,83
10 Li 20 Pb	8,68	1,51	1,05	0,80	—
LiB — 20	6,70	1,23	0,89	0,68	0,49
20 Li 10 Be	6,44	1,26	0,98	0,82	0,71
20 Li 10 Mg	6,85	1,18	0,86	0,68	0,57
20 Li 10 Ca	6,16	1,26	0,91	0,64	0,48
20 Li 10 Zn	6,40	1,12	0,85	0,71	0,64
20 Li 10 Cd	6,30	1,21	0,88	0,73	0,62
20 Li 10 Ba	—	1,32	0,96	0,74	0,59
20 Li 10 Pb	6,86	1,11	0,76	0,53	0,39
20 Li 20 Be	5,85	1,30	0,93	0,76	0,64
20 Li 20 Mg	6,20	0,98	0,74	0,60	0,52
20 Li 20 Ca	6,60	1,08	0,79	0,56	—
20 Li 20 Zn	6,49	1,22	0,97	0,81	0,71
20 Li 20 Cd	6,56	1,29	0,98	0,80	0,71
20 Li 20 Ba	7,27	1,12	0,79	0,64	0,52
20 Li 20 Pb	7,00	0,86	0,55	0,34	—

Таблица 3

Значения  $\lg \rho$  стекол системы  
 $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 

Обозначение стекала	Температура, °C				
	300	800	900	1000	1100
KB — 10	11,30	2,15	1,74	1,45	1,25
10 K 10 Be	—	2,09	1,69	1,40	1,19
10 K 10 Mg	9,78	2,17	1,74	1,40	1,18
10 K 10 Ca	10,15	2,25	1,76	1,40	1,12
10 K 10 Zn	10,47	1,98	1,58	1,29	1,08
10 K 10 Cd	10,29	2,02	1,57	1,25	1,02
10 K 10 Ba	9,93	2,11	1,64	1,33	1,14
10 K 10 Pb	10,76	2,01	1,58	1,28	—
10 K 20 Be	—	2,31	1,77	1,37	1,07
10 K 20 Mg	9,40	2,05	1,67	1,34	1,08
10 K 20 Ca	9,86	2,42	1,84	1,40	1,06
10 K 20 Zn	9,41	1,93	1,46	1,14	0,91
10 K 20 Cd	9,67	2,16	1,60	1,24	0,96
10 K 20 Ba	10,84	2,22	1,57	1,16	0,95
10 K 20 Pb	12,60	1,86	1,32	0,94	—
KB — 20	7,70	1,44	1,09	0,84	0,61
20 K 10 Be	7,80	1,29	0,95	0,73	0,55
20 K 10 Mg	7,50	1,42	1,05	0,81	0,62
20 K 10 Ca	7,45	1,35	0,94	0,74	0,55
20 K 10 Zn	7,22	1,43	1,06	0,79	0,59
20 K 10 Cd	7,20	1,45	1,08	0,77	0,48
20 K 10 Ba	7,34	1,33	0,96	0,71	0,54
20 K 10 Pb	7,87	1,25	0,94	0,73	—
20 K 20 Be	7,90	1,16	0,84	0,64	0,51
20 K 20 Mg	7,24	1,41	1,04	0,79	0,66
20 K 20 Ca	7,32	1,28	0,93	0,66	0,48
20 K 20 Zn	7,12	1,32	0,94	0,69	0,50
20 K 20 Cd	7,27	1,26	0,91	0,63	0,42
20 K 20 Ba	7,85	1,32	0,92	0,65	0,48
20 K 20 Pb	8,12	1,05	0,76	0,60	—

закону  $\chi = ae^{-\frac{E_x}{RT}}$ ). Лишь в незначительном интервале — 900—1100° — она может выражаться уравнением экспоненты (в логарифмированном виде  $\lg \chi = A - B/T$ ).

Рис. 2. Зависимость  $\lg \chi - 1/T$ .

В расплавленных щелочных боратах (системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ) зависимость  $\lg \chi$  от  $1/T$  выражается прямой линией также в небольшом интервале температур — 800—950° [6]. Зависимость удельной электропроводности от температуры расплавленных щелочно-силикатных стекол (системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ ) в интервале 900—1400° выражается прямой [11—13].

В расплавленном состоянии все окислы двухвалентных металлов в общем снижают сопротивление как литий-боратного, так и калий-

боратного стекла. Наибольшее влияние оказывает окись свинца, затем окислы бария и кальция. Окислы же цинка и кадмия при 20%  $Li_2O$  немного повышают сопротивление. При сравнительно низких температурах (600—700°) и 20%-ном содержании щелочного окисла влияние остается таким же, но при 10%  $R_2O$  наблюдается тенденция к повышению сопротивления, наибольшая в калиевых стеклах; резче всего она проявляется в кальциевых и бариевых стеклах. Окись свинца при любых содержаниях щелочей понижает сопротивление стекла.

В твердом состоянии стекла окислы двухвалентных металлов при 20% щелочного окисла мало влияют на сопротивление (только  $PbO$  повышает), а при 10% щелочного окисла они снижают сопротивление, причем окислы свинца и бария сначала снижают (10%  $RO$ ), затем повышают его (20%  $RO$ ). По данным Мазурина, в калиево—бариево—боратных твердых стеклах, содержащих 10 мол. %  $K_2O$ , замена борного ангидрида на 10 мол. %  $BaO$  также приводит к минимуму сопротивления, а дальнейшее увеличение количества окиси бария повышает сопротивление [14].

Для правильного выявления влияния состава на электропроводность следует выразить его через концентрацию щелочного иона [15].

На рисунках 3 и 4 показана зависимость удельного сопротивления исследованных стекол от концентрации иона лития или иона калия в расплавленном (900°) и твердом (300°) состояниях. На указанных рисунках приведены изотермы логарифма удельного сопротивления двухкомпонентных стекол  $Li_2O-B_2O_3$  и  $K_2O-B_2O_3$  (сплошные кривые), данные для которых взяты из литературы [2, 6, 16—18]. Около кривых кружочками (10%  $RO$ ) и треугольниками (20%  $RO$ ) проставлены полученные нами значения  $lg \rho$  в зависимости от концентрации щелочного иона (в г-ион/л) для трехкомпонентных систем  $Li_2O-RO-B_2O_3$  и  $K_2O-RO-B_2O_3$  (стекла обозначены символом соответствующего элемента).

Для расчета  $C_{Li+}$  и  $C_{K+}$  необходимо знание плотностей исследованных стекол. Плотность расплавленных стекол определялась нами методом удерживаемого шара [19]. Плотность при 25° калиевых стекол определялась методом гидростатического взвешивания [17], а литиевых—взята из работы [20]. Плотность при 300° рассчитывалась по формуле Аппена [17], исходя из значений коэффициента линейного расширения [18, 20].

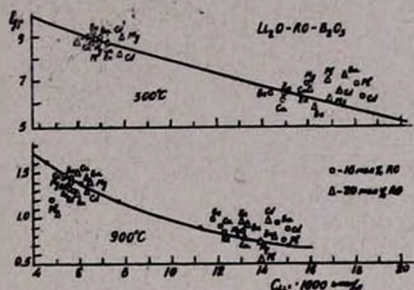


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления от концентрации иона лития при 300 и 900° стекол  $Li_2O-RO-B_2O_3$ . Кривая соответствует стеклу  $Li_2O-B_2O_3$ , значения электропроводности взяты из работы [2], а плотности — [23—25].

Анализ приведенных данных показывает, что введение в расплавленное литий—боратное стекло с малой концентрацией иона лития (0,0055—0,0065 г-ион/л) окислов двухвалентных элементов в количестве 10 мол. % повышает его электропроводность (больше всего окись свинца). При введении 20% RO окислы цинка, кадмия, свинца повышают электропроводность стекла, а остальные понижают ее. С увеличением концентрации лития (0,012—0,015 г-ион/л) введение окислов двухвалентных металлов (кроме PbO) приводит к понижению электропроводности литий—боратного стекла (рис. 3).

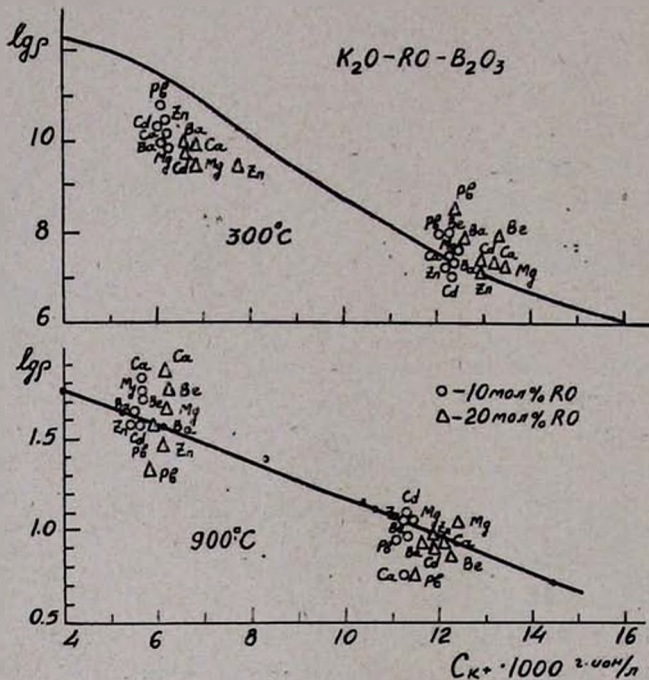


Рис. 4. Зависимости удельного сопротивления от концентрации иона калия при 300 и 900° стекол K<sub>2</sub>O—RO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кривая соответствует стеклу K<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, значения электропроводности взяты из работы [2], а плотности — [23—25].

При малых концентрациях калия (0,005—0,006 г-ион/л) окислы бериллия, магния, кальция, бария, независимо от их содержания, понижают электропроводность расплавленного калий—боратного стекла, окислы цинка, кадмия — в меньшей, а свинца — в большей степени повышают электропроводность. С увеличением концентрации иона калия (0,011—0,012 г-ион/л) наблюдается общая тенденция к повышению электропроводности, наибольшая у свинцовых стекол; окислы магния, цинка, кадмия оказывают незначительное влияние (рис. 4).

В твердых стеклах с малой концентрацией иона лития (0,0065—0,0075 г-ион/л) окислы двухвалентных металлов повышают электропроводность литий—боратного стекла; при больших концентрациях



лития (0,015—0,018 г-ион/л) окислы бериллия, кальция, цинка почти не меняют, а остальные понижают электропроводность (рис. 3). В случае калиевых стекол при малых концентрациях иона калия (0,006—0,007 г-ион/л) имеется явное повышение электропроводности, а при больших концентрациях калия (0,012—0,0135 г-ион/л) окислы двухвалентных металлов, кроме кальция и цинка, понижают электропроводность калий—боратного стекла (рис. 4).

Следовательно, влияние двухвалентных элементов на проводимость щелочно—боратных стекол зависит от состава исходного стекла, количества вводимого окисла и температуры.

Таким образом, роль двухвалентных элементов в расплавленных щелочно—боратных и щелочно—силикатных стеклах не одинаковая. Присутствие окислов двухвалентных металлов в литий—силикатных стеклах не меняет электропроводность (при малых концентрациях лития) или повышает ее (при больших концентрациях лития). В калий—силикатных же стеклах, независимо от концентрации иона калия и содержания RO, последние всегда снижают электропроводность [11, 13].

ՀԱՆՎԱԾ ՎԻՃԱԿՈՒՄ  $Li_2O-RO-B_2O_3$ , եՎ  $K_2O-RO-B_2O_3$ ,  
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ. Հ. ԵՐՋԵԿՅԱՆ, ԵՎ Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ն ի մ

Ուսումնասիրված է 10 և 20 մոլ. %  $Li_2O$  կամ  $K_2O$  ու 10 և 20 մոլ. % RO ( $BeO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ ,  $CdO$ ,  $BaO$ ,  $PbO$ ) պարունակությամբ  $Li_2O-RO-B_2O_3$  և  $K_2O-RO-B_2O_3$  ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը 600—1100°C շերմաստիճանային միջակայքում, ինչպես նաև կարծր վիճակում՝ 200 և 800°-ում:

Ցույց է տրված, որ նշված ապակիների էլեկտրահաղորդականության շերմաստիճանային կախումն արտահայտվում է  $\lg x = A - B/T$  բանաձևով միայն նեղ միջակայքում՝ 900—1100°:

Հալված լիթիում-բորատային ապակու մեջ լիթիումի ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում 10 մոլ. %<sub>0</sub> երկվալենտ մետաղների օքսիդները և 20 մոլ. %<sub>0</sub>  $ZnO$ ,  $CdO$ ,  $PbO$  ներմուծումը բարձրացնում, իսկ մյուսների ներմուծումն իջեցնում է ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը, իսկ լիթիում իոնի բարձր կոնցենտրացիայի դեպքում երկվալենտ մետաղների օքսիդները (10 և 20%<sub>0</sub>) իջեցնում են լիթիում—բորատային ապակու էլեկտրահաղորդականությունը:

Կալիում իոնի ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում  $BeO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BaO$ -ը, անկախ նրանց քանակական պարունակությունից, իջեցնում են կալիում—բորատային ապակու էլեկտրահաղորդականությունը: Կալիումի բարձր կոնցենտրացիայի դեպքում նրանց սղղեցությունը (բացի  $PbO$ ) աննշան է:

Նրկվալիննտ օքսիդները կարծր լիթիում—բորատային ապակու էլեկտրահաղորդականութունը բարձրացնում են լիթիումի ցածր կոնցենտրացիաների դեպքում, իչեցնում՝ լիթիումի բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում: Կարծր կալիում—բորատային ապակու կալիումի ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում երկվալիննտ օքսիդները բարձրացնում, իսկ բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում (բացի  $ZnO$  և  $CaO$ ) իչեցնում են էլեկտրահաղորդականութունը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Шукарев, Р. Л. Мюллер, ЖФХ, 1, 625 (1930).
2. Б. И. Маркин, Р. Л. Мюллер, ЖФХ, 5, 1262 (1934); Б. И. Маркин, Р. Л. Мюллер, ЖФХ, 7, 592 (1936).
3. Р. Л. Мюллер, ЖТФ, 25, 236 (1955).
4. J. Krogh-Moe, Phys. Chem. Glasses, 1, 26 (1960); 1, 3 (1962); T. Abe, J. Am. Ceram. Soc., 35, 284 (1952); L. Shartsis, W. Caps, S. Spinner, J. Am. Ceram. Soc., 36, 319 (1953).
5. J. D. Mackenzie, Chem. Rev., 56, 455 (1956).
6. Կ. Ա. Կոստանյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 65 (1958).
7. Կ. Ա. Կոստանյան, Ե. Ա. Երզնյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 613 (1964).
8. О. Mach, Silikáty, 4, (№ 4), 357 (1960); Ե. Կ. Мазурина, К. С. Евстропьев, Изв. ВУЗ-ов СССР, химия и хим. технология, 10, 675 (1967).
9. А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельникова, ЖФХ, 24, 1204 (1950).
10. К. С. Евстропьев, В сб. „Физико-химические свойства тройной системы окиси натрия—окиси свинца—кремнезем“, АН СССР, М—Л, 1949, стр. 83.
11. Կ. Ա. Կոստանյան, Ե. Ա. Երզնյան, ДАН АрмССР, 43, № 5, 279 (1966).
12. Ե. Ա. Երզնյան, Կ. Ա. Կոստանյան, Арм. хим. ж., 21, 759 (1968).
13. Կ. Ա. Կոստանյան, Э. М. Аветисян, Арм. хим. ж., 19, 330 (1966); Կ. Ա. Կոստանյան, К. С. Саакян, Арм. хим. ж., 19, 643 (1966).
14. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекла, Госхимиздат, Ленинград, 1962.
15. Р. Л. Мюллер; ФТТ, 2, 1333 (1960).
16. L. Shartsis, S. Spinner, W. Caps, J. Am. Ceram. Soc., 36, 35 (1953); Р. И. Брескер, К. С. Евстропьев, ЖПХ, 25, 906 (1952).
17. Н. М. Павлушкин, Г. Г. Сентюрин, Практикум по технологии стекла. Промстройиздат, Москва, 1957.
18. Диаграммы стеклообразных систем, под ред. Безбородова, Изд. БПИ, Минск, 1959.
19. Կ. Ա. Կոստանյան, Э. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 20, 253 (1967).
20. Л. Я. Мазелев, Боратные стекла, Изд. АН БССР, Минск, 1958.

## КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

### IV. СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В НЕКОТОРЫХ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Е. В. ТУМАНОВА, Е. Н. АТАНАСЯН и О. А. ЧАЛТЫҚЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 VI 1968

Определены скорости растворения поливинилацетата в бинарных смесях метанола с диоксаном, винилацетатом, бензолом, четыреххлористым углеродом и в смесях этанол — диоксан, винилацетат — метилацетат, винилацетат — этилацетат. Наблюдается соответствие между диаграммами скорость растворения полимера — состав и давление паров — состав бинарного растворителя.

Рис. 4, библиографические ссылки 17.

Проведенные нами ранее некоторые исследования по определению зависимости скорости растворения поливинилацетата (ПВА) от состава бинарного растворителя [1] показали, что в смесях типа спирт — сложный эфир и ацетон — хлороформ скорость растворения не аддитивна: при определенном соотношении компонентов в смеси кривые скорость растворения — состав имеют экстремумы. На нескольких бинарных смесях было замечено, что диаграммы скорость растворения — состав вполне соответствуют диаграммам давление паров — состав бинарной смеси растворителей.

Было интересно знать, соблюдается ли данная закономерность для других систем. С этой точки зрения настоящая статья является продолжением работы [1].

Нами определены скорости растворения отдельных фракций ПВА в смесях диоксан — метанол, диоксан — этанол, винилацетат — метанол, винилацетат — метилацетат, винилацетат — этилацетат, метанол — бензол и метанол — четыреххлористый углерод.

Растворители тщательно очищались согласно прописи [2]. Молекулярный вес фракций ПВА определялся вискозиметрически в метаноле и рассчитывался по формуле  $[\eta]^{30^\circ} = 3,14 \cdot 10^{-4} M^{0,6}$  [3]. О скорости растворения полимера ( $W$ ), как и ранее, судили по изменению показателя преломления раствора во времени с помощью интерферометра ИТР-2 при температуре  $20^\circ \pm 0,05$  ( $W \sim \frac{dn}{dt}$ ,  $n$  — показатель преломления) [4].

Полученные данные представлены на рисунках 1—4.

**Диоксан — спирт.** Кривые скорости растворения ПВА в смесях диоксан — спирт представлены на рисунке 1. Видно, что скорость растворения и в случае метансловых, и в случае этаноловых смесей не является аддитивной.

Положительное отклонение кривых скорости растворения от идеального можно объяснить изменением относительного числа комплексов с различными видами ассоциации при варьировании состава бинарного растворителя.

Спирты, как известно, посредством водородной связи в жидком состоянии образуют ассоциаты [5—7].

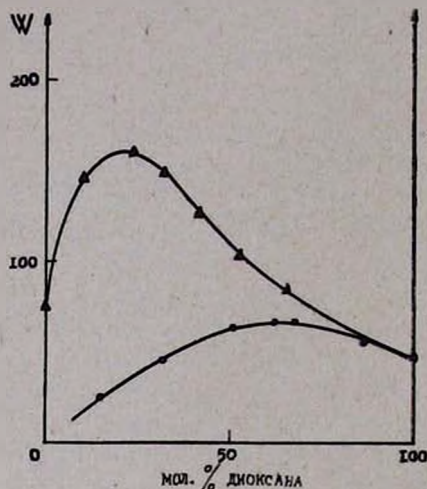


Рис. 1. Кривые зависимости скорости растворения ПВА ( $M=113900$ ) от состава бинарного растворителя метанол — диоксан — ▲ и этанол — диоксан — ●.

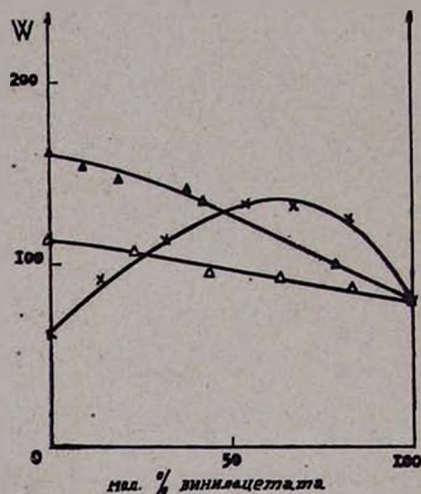


Рис. 2. Кривые зависимости скорости растворения ПВА ( $M=211700$ ) от состава бинарного растворителя метанол — винилацетат — X, метилацетат — винилацетат — ▲, этилацетат — винилацетат — Δ.

Прибавление диоксана к спирту уменьшает количество ассоциатов последнего [6, 8] за счет образования водородной связи между кислородом диоксана и водородом спирта. В системе устанавливается равновесие: спирт — спирт  $\rightleftharpoons$  спирт — диоксан, которое смещается в ту или иную сторону в зависимости от соотношения концентраций компонентов в смеси.

Об изменении степени ассоциации в смесях метанол — диоксан и этанол — диоксан при варьировании состава последних свидетельствуют также данные измерения вязкости рассматриваемых систем. В обоих случаях кривые вязкость — состав бинарной смеси отрицательно отклоняются от аддитивности [9—11].

Этанол обладает меньшей степенью ассоциации по сравнению с метанолом [5] и, казалось бы, количество диоксана в смеси, соответствующей максимуму, в случае системы метиловый спирт — диоксан должно быть больше, чем в случае системы этиловый спирт — диок-

сан. Однако из экспериментальных данных следует обратное (рис. 1). Вообще говоря, положение экстремумов на кривых скорость растворения ПВА — состав бинарного растворителя должно определяться не одним, а несколькими факторами, а именно: степенью ассоциации чистых компонентов, силами межмолекулярного взаимодействия в чистых компонентах, степенью взаимодействия молекул компонентов бинарного растворителя между собой и величинами скорости растворения полимера в чистых компонентах. В рассматриваемых системах преобладающими факторами в определении положения максимума на кривой скорость растворения — состав, очевидно, являются второй и четвертый.

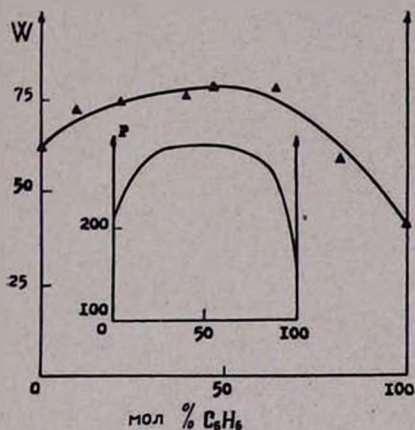


Рис. 3. Кривые зависимости скорости растворения ПВА ( $M=211700$ ) и давления паров ( $P$  мм ст. ст.) от состава бинарной смеси метанол — бензол.

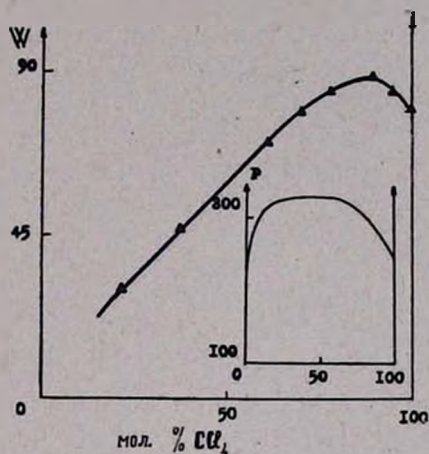


Рис. 4. Кривые зависимости скорости растворения ПВА ( $M=105000$ ) и давления паров ( $P$  мм рт. ст.) от состава бинарной смеси метанол — четыреххлористый углерод.

Данных по зависимости давления паров от состава указанных систем нами не найдено, однако, есть данные относительно температуры кипения смесей, составленных из диоксана с метанолом [12] и диоксана с этанолом [11]. В обоих случаях кривые температура кипения — состав вогнуты к оси абсцисс.

**Метанол — винилацетат.** Была измерена скорость растворения фракции поливинилацетата со средним молекулярным весом 211700 в смеси метанола с винилацетатом. Эта смесь, как и другие, составленные из метанола со сложными эфирами (метил-, этил-, пропил-, бутил-, амилацетат), характеризуется положительным отклонением скорости растворения ПВА от линейной зависимости [1]. При концентрации винилацетата 62—63 мол. % в смеси скорость растворения имеет наибольшее значение.

Изучение зависимости температуры кипения смеси винилацетат — метанол от состава показало, что при атмосферном давлении система имеет азеотроп состава: 38,35 мол. % винилацетата и 61,65 мол. % ме-

тилового спирта [13]. По всей вероятности, и здесь имеется специфическое взаимодействие между атомом кислорода в эфире и атомом водорода гидроксильной группы, обуславливающим ассоциацию [14]. Как и в случае диоксана, наряду с ассоциатами типа спирт — спирт в системе имеются ассоциаты типа спирт — эфир. Измайлов предполагает, что в таких системах как метанол — сложный эфир образуются соединения переменного состава в силу того, что взаимодействуют между собой не только мономерные молекулы, но и агрегаты молекул [15].

Нами были определены также скорости растворения ПВА в смесях метилацетата с винилацетатом и этилацетата с винилацетатом. В обоих случаях кривые скорость растворения — состав показывают незначительное положительное отклонение от аддитивности.

*Смеси метанола с бензолом и четыреххлористым углеродом.* Интересно было определить скорость растворения поливинилацетата в бинарных системах метанол — бензол и метанол — четыреххлористый углерод по следующим соображениям. Бензол и четыреххлористый углерод относятся к нейтральным растворителям. Дипольные моменты их равны нулю. Спектроскопические данные показывают, что при концентрации метанола в смеси метиловый спирт — четыреххлористый углерод до 2 об. % метанол практически не ассоциирован. В системе бензол — метанол ассоциация метанола начинается при больших концентрациях спирта (с 10%) [16].

Данные определений скорости растворения ПВА в смесях  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CCl}_4$ , полученные нами, представлены на рисунках 3 и 4. Там же даны кривые зависимости давления паров от состава при 35° по данным Скэтчарда и сотрудников [17]. Как видно, и в этом случае положительным отклонениям упругости паров соответствуют положительные отклонения скорости растворения ПВА от линейной зависимости.

Таким образом, результаты, полученные по скорости растворения поливинилацетата во всех вышеуказанных смесях, подтверждают вывод, сделанный в предыдущей работе [1]: наблюдается соответствие между диаграммами скорость растворения — состав и давление паров — состав бинарного растворителя.

#### ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՎԵԼՈՒ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

#### IV. ՊՈԼԻՎԻՆԻԱՑԵՏԱՍԻ ԼՈՒԾՎԵԼՈՒ ԱՐԳՎՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ԼՈՒՍԻՉՆԵՐԻ ԵՐԿԵԱՌՆՈՒՐՆԵՐՈՒՄ

Ե. Վ. ԹՈՒՄԱՆՈՎԱ, Ե. Ն. ԱԹԱՆԱՅԱՆ ԵՎ Զ. Զ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Որոշված են պոլիվինիլացետատի լուծվելու արագությունները տարբեր լուծիչներից կազմված 7 երկխառնուրդներում՝ մեթանոլ — դիօքսան, էթանոլ

— դիօրսան, մեթանոլ — բենզոլ, մեթանոլ — տետրաբլորածխածին, մեթանոլ — վինիլացետատ, մեթիլացետատ — վինիլացետատ և էթիլացետատ — վինիլացետատ:

Առաջին հինգ սիստեմներում պոլիմերի լուծվելու արագություն — բաղադրություն կորագծերն անցնում են մաքսիմումով: Վերջին երկու սիստեմների լուծվելու արագություն — բաղադրություն կորագծերը ցույց են տալիս աննշան դրական շեղում ադիտիվությունից:

Պոլիվինիլացետատի լուծվելու արագություն — բաղադրություն ու նույն լուծիչներով կազմված երկխառնուրդների զոլորշիների ճնշում — բաղադրություն դիագրամների միջև դիտվում է համապատասխանություն:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Е. Н. Атанасян, Е. В. Туманова, О. А. Чалтыкян*, Арм. хим. ж., 20, 801 (1967).
2. *А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Туис*, „Органические растворители“, ИЛ, Москва, 1958.
3. *С. Р. Рафигов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова*, „Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений“, АН СССР, Москва, 1963.
4. *Е. Н. Атанасян, Е. В. Туманова, Г. А. Мармарян, О. А. Чалтыкян*, Арм. хим. ж., 19, 396 (1966).
5. *С. А. Войткевич*, ЖФХ, 37, 1349 (1963).
6. *Н. Д. Соколов*, Усп. физ. наук, 57, 205 (1955).
7. *W. H. Zachariasen*, J. Chem. Phys., 3, 158 (1935).
8. *В. В. Паненко*, ЖФХ, 37, 1172 (1963).
9. *А. К. Шкодин, Н. К. Левицкая*, ЖСХ, 6, 424 (1967).
10. *E. S. Amis, A. R. Choppin, F. L. Padgitt*, J. Am. Chem. Soc., 64, 1207 (1942).
11. *R. N. Hopkins, E. S. Yerger, C. B. Lynch*, J. Am. Chem. Soc., 61, 2460 (1939).
12. *F. L. Padgitt, E. S. Amis, D. W. Hughes*, J. Am. Chem. Soc., 64, 1231 (1942).
13. *Т. С. Рудаковская, В. С. Тимофеев, Н. К. Тихонова, Л. А. Серафимов*, ЖПХ, 41, 583 (1968).
14. *В. Хюккель*, „Теоретические основы органической химии“, ИЛ, Москва, 1963.
15. *Н. А. Измайлов*, „Электрохимия растворов“, Химия, Москва, 1966.
16. *В. И. Малышев*, Усп. физ. наук, 64, 323 (1957).
17. *G. Scatchard, S. E. Wood, J. M. Mochel*, J. Am. Chem. Soc., 68, 1957 (1946); 68, 1960 (1946).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.6+546.32+546.41

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНО-ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ  
 $K_2CO_3 - Ca(OH)_2 - KOH - CaCO_3 - H_2O$

I. ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА  $K_2CO_3 - KOH - H_2O$

М. С. МОВСЕСЯН, Г. О. ГРИГОРЯН и А. А. ХАЧАТРЯН

Ереванский научно-исследовательский институт химии

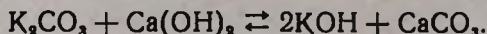
Поступило 5 III 1968

Изучена изотерма растворимости трехкомпонентной системы  $K_2CO_3 - KOH - H_2O$  при 95°C.

Установлено, что изотерма делит диаграмму растворимости системы на четыре нижеследующие области: насыщенных растворов, смеси растворов, содержащих кристаллы  $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ ,  $KOH \cdot H_2O$  и растворов, содержащих смесь кристаллов  $KOH \cdot H_2O$ ,  $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ .

Рис. 2, библиографические ссылки 4.

Для обеспечения состава оборотных растворов в процессе комплексной переработки нефелиновых сиенитов щелочно-гидротермальным способом по методу Манвеляна [1], а также для обеспечения гидроокиси калия других производств и для получения гидроокиси калия марки „х. ч.“ из поташных растворов [2], необходимо изучение физико-химических основ процесса каустификации известью, согласно реакции:



Реакция протекает в четверной взаимной системе  $K_2CO_3 - Ca(OH)_2 - KOH - CaCO_3 - H_2O$ , которая слагается из следующих трехкомпонентных систем:  $K_2CO_3 - KOH - H_2O$ ,  $K_2CO_3 - CaCO_3 - H_2O$ ,  $KOH - Ca(OH)_2 - H_2O$ ,  $CaCO_3 - Ca(OH)_2 - H_2O$ .

Исследование скорости процесса каустификации, а также скоростей осаждения, фильтрации и промывки осадков показало, что высокая интенсивность процесса каустификации обеспечивается при температуре 90—95°.

Данные по растворимости системы  $K_2CO_3 - KOH - H_2O$  при 95° в литературе отсутствуют. Система изучалась при 30° [3] и было показано, что при каустификации 53,27 вес. % карбоната калия устойчивой фазой является  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ , при 55,75 вес. % гидроокиси калия —  $KOH \cdot 2H_2O$ , а в эвтонической точке — 2,05 вес. %  $K_2CO_3$ , 55,14 вес. % гидроокиси калия —  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O + KOH \cdot 2H_2O$ .



При изучении системы  $K_2CO_3-H_2O$  политермическим методом [3] показано существование твердых фаз состава:  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$  и  $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ .

Система  $KOH-H_2O$  изучена в работах [3, 4] и установлено существование твердых фаз состава:  $KOH \cdot 4H_2O$ ,  $KOH \cdot 2H_2O$ ,  $KOH \cdot H_2O$ ,  $KOH$ .

В данной работе приводится изотерма растворимости трехкомпонентной системы  $K_2CO_3-KOH-H_2O$  при  $95^\circ$  для выяснения влияния отдельных составляющих компонентов раствора на процесс выделения твердых фаз и определения эвтонических точек.

### Экспериментальная часть

Опыты проводились в 1 л трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и контактным термометром, помещенной в водяную баню при  $95^\circ$ , а также в гидротермальных бомбах, емкостью 125 мл, укрепленных на специальном вращающем устройстве (7 об/мин), помещенных в воздушный термостат, температура в котором поддерживалась с помощью контактного термометра (точность  $\pm 0,1^\circ$ ). Вращающее устройство при перемешивании пульпы в бомбах одновременно перемешивало воздух, обеспечивая равномерное распределение температуры в термостате. Насыщенный раствор с избытком твердой фазы термостатировался непрерывным перемешиванием до достижения состояния равновесия.

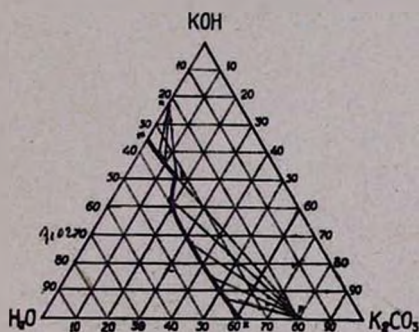


Рис. 1. Диаграмма растворимости тройной системы  $K_2CO_3-KOH-H_2O$ . Изотерма  $95^\circ$ .

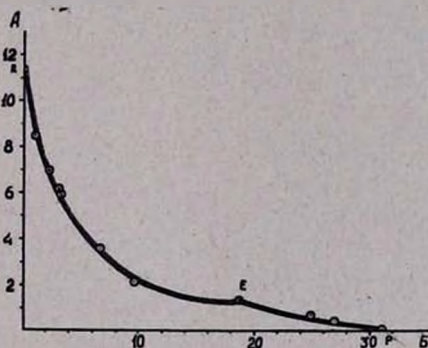


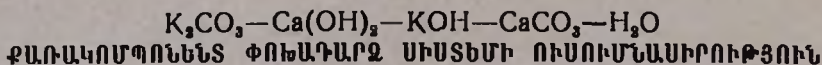
Рис. 2. Диаграмма растворимости тройной системы  $K_2CO_3-KOH-H_2O$ . Изотерма  $95^\circ$ . А. Число молей  $K_2CO_3$  на  $1000$  г растворителя; Б. Число молей  $KOH$  на  $1000$  г растворителя.

Для контроля процесса производили периодический отбор проб и их анализы. Количество  $K_2CO_3$  и  $KOH$  определяли титрованием в присутствии метилоранжа и фенолфталеина. При совпадении данных анализа равновесие считалось установленным. Оказалось, что на это требуется 6 часов, так как дальнейшее перемешивание до 52-х часов не привело к изменению концентрации. После окончания опытов

произвели анализ жидкой и твердой фаз, состав последней определяли по методу „остатков“ Шрейнемакерса. На основании полученных данных была построена изотерма растворимости системы  $K_2CO_3$ — $KOH$ — $H_2O$  при  $95^\circ$  (рис. 1, 2).

Как видно из диаграммы растворимости (рис. 1), система  $K_2CO_3$ — $KOH$ — $H_2O$  делится на четыре основные области: насыщенных растворов (mER), смеси растворов, содержащих кристаллы  $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$  (REP), растворов, содержащих кристаллы  $KOH \cdot H_2O$  (mEn) и растворов, содержащих смесь кристаллов  $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$  и  $KOH \cdot H_2O$  (nEPn).

При  $95^\circ$  в изучаемой системе двойные соли отсутствуют.



1. ԵՌՎՈՄՊՈՆԵՆՏ  $K_2CO_3$ — $KOH$ — $H_2O$  ՍԻՍՏԵՄ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ, Գ. Ն. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ԵՎ Ա. Ա. ԿԱՉԱՅՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է  $95^\circ$ -ում  $K_2CO_3$ — $KOH$ — $H_2O$  սիստեմի լուծելիության դիագրամը:

Ապացուցված է, որ  $K_2CO_3$ — $KOH$ — $H_2O$  սիստեմի դիագրամին հատկանշական են հազեցած լուծույթների,  $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ ,  $KOH \cdot H_2O$  բյուրեղներ պարունակող և  $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ ,  $KOH \cdot H_2O$  համատեղ բյուրեղներով հազեցած լուծույթների չորս տիրույթներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Химия и технология глинозема, Труды Всесоюзного совещания, Ереван, 1960.
2. Г. О. Григорян, М. С. Мовсесян, Л. А. Гюламирян, Авт. свид. № 217388, 1968.
3. А. Б. Здановский, Е. Ф. Соловьева, Л. Л. Ээрохи, Е. И. Ляховская, Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем, 1, 595 (1953); 3, 1812, 1814, 1818, 1896, 1900 (1961).
4. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, А. С. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН; 13, 25 (1960); Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян, Э. А. Саямян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 539 (1963); Т. В. Роде, Г. К. Грищенкова, А. В. Зачатская, ЖНХ, 5, 529 (1960); А. Т. Нижник, А. А. Ласточкина, Укр. хим. ж., 18, 401 (1952); В. Б. Тулинова, А. А. Стаценко, В. Е. Плюшев, ЖНХ, 5, 2531 (1960).

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСИ В РАСТУЩИХ КРИСТАЛЛАХ ДЕВЯТИВОДНОГО МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ

### II. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ МНОГОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ

С. Г. БАБАЯН и С. С. ИСАХАНЯН

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 26 IX 1967

Исследована кинетика кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , а также распределение ионов кальция в присутствии ионов алюминия.

Распределение ионов кальция хорошо описывается эмпирической формулой, схожей с уравнением Ратнера.

Произведена оценка емкости адсорбционной фазы по отношению к ионам кальция кристаллов, растущих в стационарных условиях. Подсчитано число ионов кальция и алюминия на растущей поверхности.

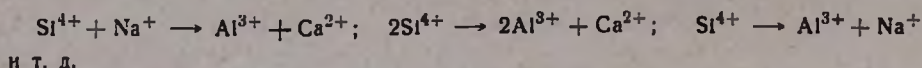
Для практически полного удаления ионов кальция из пересыщенного раствора на первой стадии кристаллизации достаточно ввести в пересыщенный раствор  $1,5 \cdot 10^{-3}$  г/л ионов алюминия.

Рис. 5, библиографических ссылок 12.

Механизм воздействия многовалентных ионов и поверхностно-активных веществ на процесс распределения микропримеси до настоящего времени остается не выясненным. Можно полагать, что в каждом конкретном случае он будет отличным, зависящим от характера процесса соосаждения.

В силикатах, отличающихся закономерным включением большого количества примеси, воздействие многовалентных ионов может идти по еще более сложному механизму. Так, например, в силикатных соединениях наблюдается определенная взаимосвязь между поведением включений ионов алюминия и щелочных и щелочно-земельных элементов.

Роль алюминия в структуре силикатов может быть двоякой. Как компонент анионного радикала  $\text{Al}^{3+}$  может находиться, также как и  $\text{Si}^{4+}$ , в четверном окружении ионов кислорода, причем замещение  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  возможно лишь в том случае, когда последний удерживает на себе отрицательный заряд [1]. Избыточный отрицательный заряд алюмоокислородного тетраэдра должен быть компенсирован каким-либо катионом в соответствии со стехиометрией данного соединения [2]. Следовательно, возникновение  $\text{AlO}_4^{5-}$  вследствие замещения может происходить при одновременном участии в строении решетки катионов с небольшим зарядом ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и т. д.). Замещение  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  может идти по следующим возможным механизмам:



Как отдельный катион, алюминий совместно с другими катионами может участвовать в нейтрализации отрицательного заряда аниона.

Для девятиводного метасиликата натрия непосредственное замещение  $\text{Na}^+$  на  $\text{Al}^{3+}$  маловероятно вследствие существенной разницы в размерах ионных радиусов ( $r_{\text{Na}} = 0,98$ ,  $r_{\text{Al}} = 0,57 \text{ \AA}$ ) и зарядов.

### Экспериментальная часть

Исследование процесса сосаждения ионов кальция с растущими кристаллами  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в присутствии  $\text{Al}^{3+}$  велось по методике, описанной нами [3]. Алюминий вводился в виде соли  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При добавлении расчетного количества  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в пересыщенный раствор метасиликата натрия, вследствие образования местного пересыщения, мгновенно выпадает хлопьевидный осадок алюмосиликата, который растворяется с большим трудом даже при нагревании раствора. Осадок не образуется, если  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  предварительно растворить в 5 мл дистиллированной воды. Алюминий вводится в количествах  $8,7 \cdot (10^{-2} - 10^{-3}) \text{ г/л}$ . Кинетика кристаллизации  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в присутствии  $\text{Al}^{3+}$  изучалась с помощью радиоактивного изотопа натрия —  $\text{Na}^{22}$  ( $t = 14^\circ$ ,  $n = 1000 \text{ об/мин}$ ). Результаты опытов показаны на рисунках 1–5.

### Обсуждение результатов

Воздействие многовалентных ионов на кинетику кристаллизации может сказаться как на стадии процесса зародышеобразования, так и на скорости роста кристаллов.

Произведем оценку количества  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , которое переходит в твердую фазу вследствие зародышеобразования.

Нами было показано, что в интенсивно перемешиваемом растворе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $n = 1000 \text{ об/мин}$ ), число центров кристаллизации  $N_{\text{min}}$  колеблется в пределах  $(0,1 - 0,5) \cdot 10^{-8}$  [3]. Средний размер кристаллов минимального размера равен  $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ . При допущении, что центры кристаллизации кубической формы, масса всех центров составит  $m = r^3 \cdot d \cdot N = 25 \cdot 10^{-12} \cdot 0,3 \cdot 10^{-8} \cdot 2 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ г}$  ( $d$  — плотность кристаллов, равная  $\sim 2 \text{ г/см}^3$ ). Для количественной оценки участия стадии зародышеобразования в процессе сосаждения ионов кальция регистрируемое количество твердой фазы должно быть, по крайней мере, на один порядок меньше, т. е.  $\sim 10^{-4} \text{ г}$ . Достоверное определение такого количества метасиликата натрия в пределах точности эксперимента не представляется возможным, вследствие чего процесс зародышеобразования нами специально не будет рассматриваться.

Основной эффект воздействия  $Al^{3+}$  на кинетику кристаллизации  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  следует ожидать на стадии роста кристаллов, т. е. по истечении первого периода кристаллизации [3]. Действительно, при введении в гомогенный пересыщенный раствор  $5,6 \cdot 10^{-2}$  г/л алюминия кинетика кристаллизации  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  претерпевает существенные изменения (рис. 1). Первая стадия процесса — стадия интенсивного зародышеобразования, практически остается без изменения.

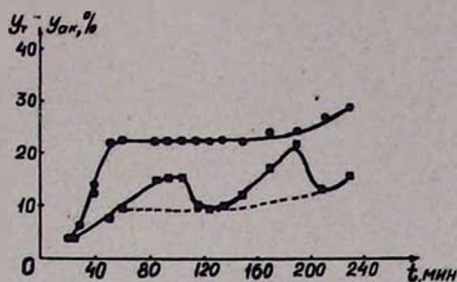


Рис. 1. Кинетика кристаллизации  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  в присутствии ионов алюминия ( $Al = 5,6 \cdot 10^{-2}$  г/л). Кинетика кристаллизации регистрирована с помощью: ● — титрации; ■ — радиоактивного изотопа натрия  $Na^{22}$ .

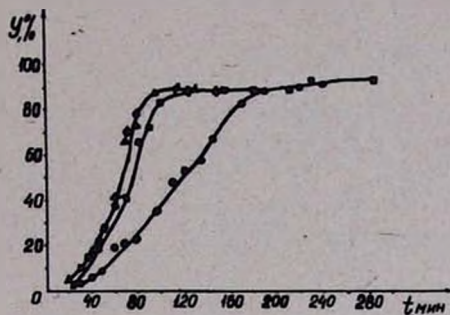


Рис. 2. Кинетика кристаллизации  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  в присутствии алюминия различных концентраций, ● —  $Al = 5,6 \cdot 10^{-3}$ ; ■ —  $Al = 2,8 \cdot 10^{-3}$ ; ▲ —  $Al = 1,1 \cdot 10^{-3}$ ; ◆ —  $Al = 5,6 \cdot 10^{-4}$  г/л.

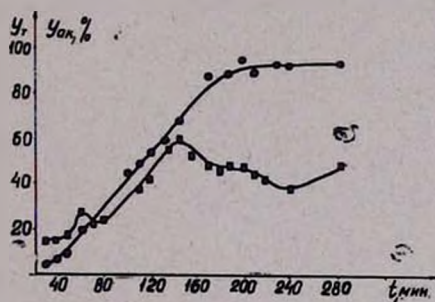


Рис. 3. Зависимость количества  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ , перешедшего в твердую фазу от времени в присутствии алюминия.  $Y_T$  — количество твердой фазы, определенное путем титрации;  $Y_{ак}$  — по данным измерения активности ( $Al = 5,6 \cdot 10^{-3}$  г/л).

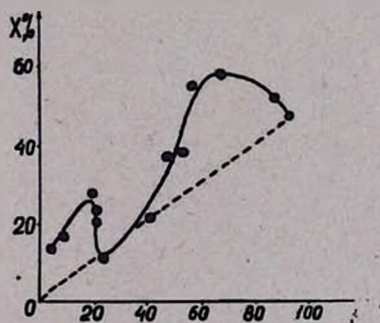


Рис. 4. Распределение изотопа натрия —  $Na^{22}$  в присутствии алюминия ( $Al = 5,6 \cdot 10^{-3}$  г/л) в зависимости от количества  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  ( $Y$ ), перешедшего в твердую фазу в процессе кристаллизации (пунктирная линия — теоретическая кривая, отвечающая распределению изотопа натрия в соответствии с уравнением 1).

Об этом свидетельствуют неизменность латентного периода и кривые снятия пересыщения (рис. 1—3). Основное воздействие  $Al^{3+}$  наблюдается на второй стадии после выпадения в твердую фазу 22,1%

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . В продолжении широкого интервала времени (50—150 мин.) процесс снятия пересыщения практически прекращается.

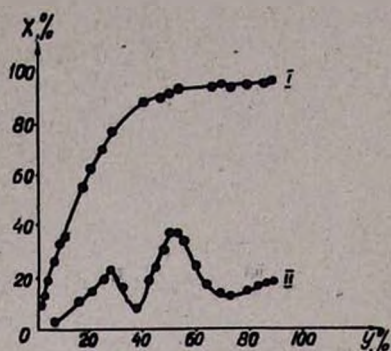


Рис. 5. Соосаждение кальция ( $X$ ) совместно с алюминием в зависимости от количества  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , перешедшего в твердую фазу в процессе кристаллизации (алюминий добавляется в количествах  $5,6 \cdot 10^{-3}$ ,  $2,8 \cdot 10^{-3}$  и  $5,6 \cdot 10^{-4}$  г/л). I—кривая, в присутствии Al, II—кривая, в отсутствие Al.

Такая картина реализуется в случае, когда поверхностно-активная примесь, не участвуя непосредственно в процессе роста кристаллов, путем образования своеобразного „частокола“ около растущей ступени препятствует нормальному росту [4].

Возможно при введении  $\text{Al}^{3+}$  твердая фаза будет подвергаться перекристаллизации, поскольку в течение продолжительного времени гетерогенная система пребывает в метастабильном состоянии (рис. 1).

От величины перекристаллизации будет зависеть степень распределения радиоактивного изотопа натрия между пересыщенным раствором  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и твердой фазой. В случае неоднократной перекристал-

лизации твердой фазы радиоактивный изотоп равномерно распределится между фазами в соответствии с соотношением:

$$\frac{N_{\text{Nar}}}{N_{\text{Nap}}} = \frac{N'_{\text{Nar}}}{N'_{\text{Nap}}}, \quad (1)$$

где  $N_{\text{Nar}}$  и  $N_{\text{Nap}}$  — количества стабильного изотопа в твердой фазе и в растворе;  $N'_{\text{Nar}}$  и  $N'_{\text{Nap}}$  — количества радиоактивного изотопа в твердой фазе и в растворе.

Теоретическая кривая, отвечающая приведенному соотношению, показана на рисунках 1 и 4 (пунктирная линия). Из рисунков видно, что, несмотря на благоприятные условия, твердая фаза не подвергается оствальдовой перекристаллизации.

Воздействие алюминия особенно сильно должно сказаться при исследовании распределения кальция с растущими кристаллами. Как было показано выше, образование  $\text{AlO}_4^{5-}$  может идти при одновременном участии в строении решетки катионов с небольшим зарядом, в частности  $\text{Ca}^{2+}$ . С другой стороны, замещение  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  возможно лишь в случае, когда последний удерживает на себе отрицательный заряд [1]. Можно показать, что между процессами замещения  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  и распределением  $\text{Ca}^{2+}$  существует корреляционная связь. Эта связь, очевидно, аналогична той, которая имеет место между потенциалообразующими ионами и ионами, компенсирующими

избыточный заряд поверхности при образовании двойного электрического слоя на стабильной поверхности твердого тела [5]. Кройтом и Виллингенем показано, что избыточными потенциалообразующими ионами могут быть только собственные или изоморфные ионы, способные образовывать твердые растворы [6]. Согласно Ратнеру [7]:

$$N_n = \frac{c(\varphi_0 - \varphi)}{n \cdot F} + \frac{cRT}{n^2 F^2} \ln m_+, \quad (2)$$

где  $N_n$  — количество потенциалообразующих ионов;  $\varphi_0$  — скачок потенциала в стандартном растворе;  $\varphi$  — скачок потенциала, создаваемый диполями;  $c$  — емкость ионного двойного слоя;  $n$  — валентность;  $F$  — число Фарадея;  $m_+$  — молярная концентрация потенциалообразующего иона.

На примере изучения адсорбции йода на диализованных золях йодида серебра было показано, что  $N_n$  в широких пределах изменения концентрации йода ( $10^{-3}$ — $10^{-6}$  М) линейно зависит от  $\ln m_+$  [6], откуда следует, что величины  $c$  и  $\varphi_0$  слабо зависят от концентрации потенциалообразующего иона. С другой стороны, по теории Дебая и Хюккеля известно, что емкость двойного слоя зависит не только от его структуры, но является в общем случае функцией  $T$ , состава и свойства растворов, а также свойств присутствующих в них ионов.

Следует отметить, что уравнение (2) было выведено при условии установления истинного термодинамического равновесия в системе раствор—двойной электрический слой—поверхность твердой фазы, и безусловное использование его для описания процессов, имеющих место на растущей поверхности кристалла, не может быть оправдано. Однако некоторые количественные оценки, очевидно, могут быть произведены.

В системе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+}$  можно принять, что скачок потенциала на границе раствор—растущая поверхность кристаллов определяется в основном количеством  $\text{Al}^{3+}$ , замещающим  $\text{Si}^{4+}$  в кремнекислородных тетраэдрах и удерживающим на себе отрицательный заряд [1]. Поскольку этот процесс может иметь место только при участии ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , то в соответствии с предполагаемым механизмом распределения алюминия и кальция, в первом приближении можно принять, что на растущей поверхности в каждый момент времени число потенциалообразующих ионов (ионов  $\text{Al}^{3+}$ ) равно  $\sim 2X_t'$  (где  $X_t'$  — число ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , перешедших в твердую фазу в момент времени  $t$ ). Это допущение может быть справедливо, если рассматривать рост кристаллов и распределение  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  как сумму стационарных процессов [8], т. е. при условии, что кристаллы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  имеют достаточно малую скорость роста, и в каждый момент времени между поверхностью твердой фазы и объемом раствора устанавливается равновесие. При исследовании кинетики кристаллизации

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1000$  об/мин) в отсутствие  $\text{Al}^{3+}$  было показано, что кристаллы твердой фазы действительно характеризуются малой скоростью роста  $\bar{f}$  [3]. В момент снятия пересыщения на  $\sim 35\%$ ,  $\bar{f} = 3,2 \cdot 10^{-7}$  см/сек, что почти на два порядка меньше значений  $\bar{f}$  для несиликатных неорганических солей [9]. Введение  $\text{Al}^{3+}$  еще больше уменьшает скорость роста кристаллов (рис. 1).

При полном снятии пересыщения количество девятиводного метасиликата натрия в растворе уменьшается на  $49,1\%$  (рис. [4]). На второй стадии процесса в твердую фазу переходит  $25-30\%$   $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; при этом соосаждается максимальное количество кальция. Кальций соосаждается из растворов, в которых количество  $\text{Al}^{3+}$  изменяется в широких пределах ( $5,6 \cdot 10^{-4} \leq \text{Al} \leq 5,6 \cdot 10^{-2}$  г/л). На первой стадии процесса кристаллизации относительная независимость  $X_{\text{max}}$  от количества  $\text{Al}^{3+}$  указывает на постоянство параметров растущей поверхности.

С другой стороны, при изменении концентрации раствора на  $25-30\%$  вряд ли может иметь место количественное изменение состояния кальция. Измеряя диффузионную способность ионов кальция и натрия в растворах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в широком диапазоне изменения концентрации последнего, нами было показано, что  $D$  в интервале концентрации  $150-250$  г/л сохраняет постоянство ( $D = 17,4 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек), в указанном интервале изменяется в пределах  $(13,0-22,4) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек [10].

Таким образом, можно принять, что свойства микро- и макрокомпонентов в процессе кристаллизации и до полного снятия пересыщения не изменяются.

Экспериментальные данные по исследованию соосаждения микроколичеств  $\text{Ca}^{2+}$  с растущими кристаллами в присутствии  $\text{Al}^{3+}$  хорошо (с точностью до  $2-3\%$ ) описываются эмпирической формулой (рис. 5):

$$X_{\tau} = a + b \ln Y, \quad (3)$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные,  $X_{\tau}$  — количество радиоактивного изотопа в %,  $Y$  — концентрация микрокомпонента в молях.

Численные значения постоянных оказались равными —  $a = -15,6 \pm \pm 1,0$ ;  $b = 26,1 \pm 1,0$ . Сравнивая уравнение (3) с уравнением (2) и принимая во внимание вышеприведенные оценки, в первом приближении, можно записать, что  $b = \frac{CRT}{n^2 F^2}$ . Подставляя значения в выражение для постоянной  $b$ , можно оценить величину емкости ионного двойного слоя:  $C = 4,1 \cdot 10^5$  мкф.

К концу первой стадии процесса кристаллизации твердая фаза имеет поверхность  $S = 57,3 \cdot 10^3$  см<sup>2</sup>. Откуда удельная емкость двойного ионного слоя равна  $0,72 \cdot 10^3$  мкф/см<sup>2</sup>.



Предельное значение емкости двойного электрического слоя, определенное Фрумкинским с сотрудниками, составляет  $0,2 \cdot 10^2 \text{ мкф/см}^2$ . Завышенное значение  $C$  частично может быть объяснено значительной концентрацией ионов макрокомпонента в адсорбционной фазе Фольмера [11]. Потенциалообразующие ионы, избыточные сверх стехиометрического, не принявшие участия в застройке поверхностного слоя кристалла, при миграции по поверхности могут создать дополнительный заряд, который в состоянии существенно изменить емкость поверхностного слоя [6, 7]. Такая картина реализуется в случае, когда потенциалообразующий ион с момента адсорбции на поверхности и до перехода в массу кристалла вследствие зарастания ступени, или обратно в объем пересыщенного раствора, мигрирует по поверхности на значительные расстояния, а также когда линейная скорость роста кристаллов  $\bar{f}$  намного меньше тангенциальной скорости движения адсорбционного слоя  $f_\tau$  (фазы Фольмера). Тангенциальная скорость движения адсорбционного слоя равна:

$$\bar{f}_\tau = \frac{\alpha \cdot f}{\gamma}, \quad (4)$$

где  $\alpha$  — расстояние между ступенями ( $\alpha \approx 5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ ),  $\gamma$  — толщина адсорбционной фазы Фольмера ( $\gamma \approx 10^{-6} - 10^{-8} \text{ см}$ ). Линейная скорость роста кристаллов при данных условиях изменяется в пределах  $3,2 \cdot 10^{-7} - 5,1 \cdot 10^{-7} \text{ см/сек}$  [3]. Откуда  $f_\tau = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-7}}{10^{-7}} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ см/сек}$ . Сравнивая величины  $\bar{f}$  и  $f_\tau$ , легко заметить, что  $f_\tau \gg \bar{f}$ . Из приведенной оценки явствует, что при таком соотношении скоростей  $\bar{f}_\tau$  и  $f_\tau$  избыточные потенциалообразующие ионы могут пребывать на поверхности кристалла в течение продолжительного времени, создавая тем самым дополнительный заряд поверхности.

Емкость поверхностного слоя может возрасти также за счет участия в обменных процессах ионов, расположенных на расстоянии нескольких элементарных слоев от поверхности. Действительно, при исследовании изотопного и ионного обмена  $\text{Na}^{22}$  и  $\text{Ca}^{45}$  со стабилизированной поверхностью  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  нами было показано, что в процессе обмена участвуют ионы с глубоко лежащих от поверхности слоев твердой фазы.

К аналогичному выводу приходят Укше с сотрудниками при исследовании двойного электрического слоя в расплавленных слоях систем  $\text{NaCl}-\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  [12].

Воспользовавшись значениями  $C$ , можно произвести оценку максимальной плотности избыточного заряда  $q$ , создаваемого ионами на поверхности твердой фазы, выражая заряд через число ионов. Известно, что  $q = C \cdot u \cdot 0,7 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \approx 0,72 \cdot 10^{-4} \text{ кулона/см}^2$  или  $7 \cdot 10^{-4} \cdot 0,63 \cdot 10^{19} \approx 0,46 \cdot 10^{15} \text{ ионов/см}^2$ . С учетом заряда кальция, легко оце-

нить массу  $m_{Ca}$  ионов  $Ca^{2+}$  на поверхности твердой фазы к концу первой стадии кристаллизации;  $m_{Ca} \approx 0,15 \cdot 10^{-7}$  иона/см<sup>2</sup>. Согласно принятому механизму распределения ионов кальция и алюминия, число потенциалообразующих ионов равно  $N_n \approx 2X_r$ , т. е.  $0,46 \cdot 10^{15}$ . Откуда масса ионов  $Al^{3+}$  на поверхности твердой фазы к концу первой стадии кристаллизации равна  $\sim 0,21 \cdot 10^{-7}$  иона/см<sup>2</sup>.

В начальный момент кристаллизации при  $t = 0$ , количество  $Ca^{2+}$  в пересыщенном растворе  $Na_2SiO_3$  примерно равно растворимости  $CaSiO_3$  в насыщенном растворе метасиликата натрия, т. е.  $1,7 \cdot 10^{-1}$  г/л или  $3,0 \cdot 10^{-3}$  г в 65 мл раствора. К концу первой стадии в твердую фазу переходит  $\sim 2,7 \cdot 10^{-3}$  г кальция, в пересыщенном растворе остается  $\sim 0,3 \cdot 10^{-4}$  г. Приведенная оценка позволяет, в первом приближении, оценить емкость адсорбционной фазы относительно ионов кальция кристаллов  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ , растущих в стационарных условиях. К концу первой стадии кристаллизации максимальное количество ионов кальция, которое может перейти в твердую фазу совместно с  $Al^{3+}$  составляет  $1,5 \cdot 10^{-3}$  г/л. Эта величина примерно в 3 раза меньше концентрации  $Ca^{2+}$ , оставшейся в пересыщенном растворе к концу первой стадии, что согласуется с высказанным предположением о преимущественном соосаждении  $Ca^{2+}$  совместно с  $Al^{3+}$  на начальной стадии кристаллизации. Последующий переход  $Ca^{2+}$  в твердую фазу в количестве  $\sim 5-6\%$  от начальной концентрации в процессе роста кристаллов осуществляется, по всей вероятности, в отсутствие  $Al^{3+}$ . Примерное количество  $Al^{3+}$ , необходимое для создания расчетной емкости, составляет  $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$  г/л или  $1,0\%$  от начального максимального количества  $Al^{3+}$ . Приведенный расчет показывает, что для практически полного удаления  $Ca^{2+}$  совместно с растущими кристаллами  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  на начальной стадии процесса, достаточно ввести в пересыщенный раствор  $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$   $Al^{3+}$  (рис. 5).

ՄԻԿՐՈՆԱՆՈՒՆԻՐԴԻ ԲԱՇԽՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԻՆԸՋՐՅԱ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ  
ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԱՃՈՂ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

II. ԿԱՐՑՈՒՄԻ ԻՈՆԻ ԲԱՇԽՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ  
ԲԱԶՄԱՐԺԵԻ ԻՈՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ ԵՎ Ս. Ս. ԻՍԱԿԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ -ի բյուրեղացման կինետիկան և  $Ca$ -ի իոնի բաշխումը  $Al$ -ի իոնի ներկայությամբ:

Ca-ի իոնի բաշխումը Ռատների հավասարման նման լավ արտահայտվում է էմպիրիկ բանաձևով:

Կատարված է ստացիոնար պայմաններում ածող բյուրեղների համար Ca-ի իոնների նկատմամբ ադսորբցիոն ֆազի տարողության գնահատում: Հաշվված է ածող մակերևույթում Ca և Al իոնների թիվը: Ցույց է տրված, որ գերհագեցած լուծույթի բյուրեղացման առաջին ստադիայում Ca-ի իոնների լրիվ հեռացման համար բավական է գերհագեցած լուծույթին ավելացնել  $1.5 \cdot 10^{-3}$  գ/լ ալյումինիումի իոններ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. Жерман, Гетерогенный катализ, ИЛ, Москва, 1961 г., стр. 158.
2. А. Г. Бетехтин, Курс минералогии. Москва, 1961 г., стр. 633.
3. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 198 (1968).
4. А. А. Чернов, Сбор. „Рост кристаллов“, 3, 47 (1961).
5. А. П. Ратнер, Acta Phys., 4, 889 (1936).
6. Н. Круйт, G. van Willigen, Z. phys. Chem., 139, 53 (1928).
7. А. П. Ратнер, Acta Phys., 11, 475 (1939).
8. И. В. Мелихов, Радиохимия, 6, 137 (1964).
9. И. В. Мелихов, С. Г. Бабаян, Радиохимия, 6, 153 (1964).
10. С. Г. Бабаян, К. А. Петросян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 89 (1968).
11. М. Volmer, Z. Phys. Chem., 102, 267 (1922).
12. Е. Укше Н. Букук, Д. Лейкис, А. Фрумкин, Основные вопросы современной теоретической электрохимии, Изд-во „Мир“, Москва, 1965, стр. 239.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ  
В РТУТЬОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН и М. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР,  
Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна

Поступило 14 II 1968

Разработан новый, простой и быстрый метод количественного определения ртути в органических соединениях. Соединения подвергают разложению в запаянной стеклянной трубке при температуре 400—500° в течение часа, в присутствии перманганата калия. Содержимое трубки обрабатывают азотной кислотой, ион ртути в присутствии крахмала титруют 0,01 *н* раствором йодистого калия. Точность определения  $\pm 0,30\%$ .

Табл. 1, библиографические ссылки 2.

Для определения ртути в ртутьорганических соединениях вещества подвергают разложению мокрым или сухим способом. Широкое применение получило разложение ртутьорганических соединений сухим способом.

При применении сухого способа ртутьсодержащие органические соединения разлагают в кварцевой трубке в токе кислорода, воздуха, двуокиси углерода или азота, выделяющиеся пары ртути поглощают металлическим золотом, губчатым серебром, пемзой, покрытой серебром и количество ее определяют главным образом весовым способом.

Ртуть поглощают золотом и серебром и в случае совместного определения углерода, водорода и ртути в органических соединениях.

Для определения ртути в органических соединениях многие исследователи в последнее время сжигают соединения по способу Шенигера и ион ртути определяют объемным, весовым или амперометрическим способом.

Ртутьорганические соединения разлагают также мокрым способом при помощи концентрированной азотной кислоты,  $\text{HClO}_4$ , смесью  $\text{HCl}$  и  $\text{HClO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$ ;  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$ . Ион ртути определяют объемным, весовым и фотометрическим способом.

Исходя из работ одного из нас с сотрудниками [1], а также из работ Забродиной и Бабуевой [2], нами разработан новый метод определения ртути в органических соединениях.

Органические соединения подвергаются разложению в запаянной стеклянной трубке при температуре 400—500°, в присутствии перманганата калия. После вскрытия трубки содержимое ее обрабатывается азотной кислотой и с помощью дистиллированной воды переносится на бумажный фильтр. Осадок промывается и в фильтрате ион ртути титруется в присутствии крахмала 0,01 *н* раствором йодистого калия.

Экспериментальная часть

Разложение ртути содержащих органических соединений производится в запаянных тугоплавких стеклянных трубках длиной 18—20 см с внутренним диаметром 8—10 мм. Навеска исследуемого вещества (7—9 мг) взвешивается в запаянной с одного конца трубке, в которой затем и производится сжигание. После взвешивания к навеске прибавляется 250—270 мг порошкообразного перманганата калия и открытый конец трубки запаивается. Трубка в течение 1—2 часов нагревается в электрической печи типа Т 6—15/260 при 400—500°.

Таблица

Вещества	Навеска, мг	Hg, %		
		вычислено	найдено	разница
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$	7,14	63,00	63,02	+0,02
	7,66		62,80	-0,20
	7,50		63,15	+0,15
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$	7,50	77,60	77,45	-0,15
	7,70		77,79	+0,19
	7,22		77,40	-0,20
$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11} \\   \\ \text{BrHgCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHC}=\text{O} \\   \quad   \\ \text{--- O ---} \end{array}$	7,60	48,08	48,00	-0,08
	7,91		48,28	-0,20
	7,46		48,22	-0,14
$\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_{15} \\   \\ \text{BrHgCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHC}=\text{O} \\   \quad   \\ \text{--- O ---} \end{array}$	9,00	42,05	41,99	-0,06
	8,30		42,14	+0,09
	9,00		41,88	-0,17
$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\   \\ \text{ClHgCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHC}=\text{O} \\   \quad   \\ \text{--- O ---} \end{array}$	7,00	44,92	45,08	+0,16
	7,50		44,88	-0,04
	7,30		45,20	+0,28
$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_{11} \\   \\ \text{ClHgCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHC}=\text{O} \\   \quad   \\ \text{--- O ---} \end{array}$	7,60	49,63	49,85	+0,22
	8,30		49,40	-0,23
	9,00		49,88	-0,25

Температура и продолжительность разложения зависят от характера взятых веществ и от количества навески. При разложении ртути в основном выделяется в свободном виде и осаждается в части трубки, находящейся вне печи. После разложения вещества остывшая трубка помещается в электрическую печь, так, чтобы незаостренный конец трубки находился вне печи. Печь нагревается до 300—400° 15—20 минут. За это время ртуть полностью собирается в этой части трубки. После охлаждения трубка вскрывается так, как при микрокариусе, к ее содержимому прибавляется 1,5 мл разбавленной (1 : 1) азотной кислоты и точно через 10 минут содержимое трубки с помощью дистиллированной воды количественно переносится на фильтровальную бумагу.

Фильтрат собирается в коническую колбу емкостью 100 мл. Осадок несколько раз промывается дистиллированной водой, также стекающей в коническую колбу. Для промывания трубки и осадка расходуется такое количество дистиллированной воды, чтобы объем фильтрата не превышал 30—40 мл. Заостренная часть вскрытой трубки помещается в коническую колбу с целью растворения ртути, возможно не полностью перешедшую в другой конец трубки. Фильтрат всегда получается розового цвета. К ней прибавляется одна маленькая капля 6%-ного раствора перекиси водорода, так, чтобы обесцвечивание протекало медленно. К фильтрату добавляется 2 мл 0,5%-ного водного раствора крахмала, затем раствор титруется 0,01 н раствором йодистого калия. 1 мл 0,01 н раствора йодистого калия соответствует 1,005 мг ртути. Продолжительность определения (не считая времени сжигания) 25—30 минут. Точность определения ртути  $\pm 0,30\%$ .

Результаты анализов некоторых веществ приведены в таблице.

### ՍՆԴԻԿԻ ՈՐՈՇՈՒՄ ՍՆԴԻԿՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Ա. ԱՐԲԱՀԱՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո ս մ

Մշակված է սնդիկորգանական միացություններում սնդիկի որոշման նոր, պարզ և արագ եղանակ: Սնդիկորգանական միացությունն ապակյա զոդված խողովակում կալիումի պերմանգանատի ներկայությամբ 1—2 ժամվա ընթացքում տարալուծվում է 400—500°-ում: Սնդիկը հիմնականում անջատվում է էլեմենտար ձևով: Խողովակի պարունակությունը մշակումը 1,5 մլ նոսրացրած (1 : 1) ազոտական թթվով: 10 րոպեից հետո փորձանոթի պարունակությունը թորած ջրի օգնությամբ տեղափոխում են ֆիլտրի թղթի վրա, խողովակը և նստվածքը մի քանի անգամ լվանում են թորած ջրով, ֆիլտրատը հավաքում 100 մլ տարողություն ունեցող կոլբայի մեջ, լվացման համար թորած ջուրը ծախսելով այն հաշվով, որ ֆիլտրատի ծավալը լինի 30—40 մլ: Ավելացնում են 2 մլ օսլայի 0,5%-ոց ջրային լուծույթ և տիտրում KJ-ի 0,01 ն լուծույթով: Չհաշված օրգանական միացության քայքայումը, անալիզի տեղությունը 25—30 րոպե է: 1 մլ KJ-ի 0,01 ն լուծույթին համապատասխանում է 1,005 մգ սնդիկ: Սնդիկի որոշման բացարձակ ճշտությունը հավասար է  $\pm 0,30\%$ -ի:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 34, 341 (1959); 14, 35 (1961); 15, 127 (1962); 16, 131 (1963); А. А. Абрамян, С. М. Аташян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 441 (1961); А. А. Абрамян, С. М. Аташян, М. А. Балаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 343 (1960); А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, М. А. Балаян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 561 (1961); А. А. Абрамян, Хим. и техн., № 4, 38 (1961).
2. А. С. Забродина, Ц. М. Бабуева, Труды Бурятск. компл. научн. исл. инст. АН СССР, Сибирское отд., № 2, 1960. 73.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+547.12'333:

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ  
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXII. ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА

Э. С. АНАНЯН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 21 VI 1968

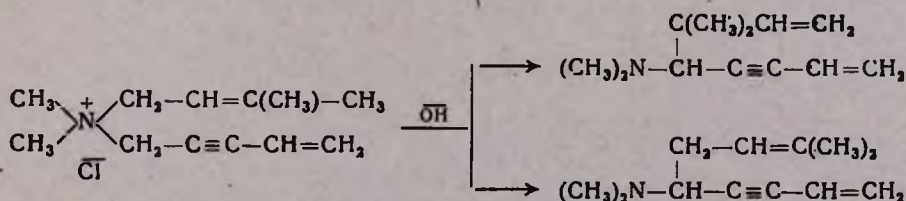
Показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа или бензильной пентен-4-ин-2-ильную, пентадиен-2,4-ильную, или бутин-2-ильную группу, под действием порошка едкого кали образуют продукты стивенсовской перегруппировки.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с пентен-4-ин-2-ильной группой аллильного типа группу или бензильную группу при смешении с порошком едкого кали с последующим добавлением нескольких капель метилового спирта образуют продукты стивенсовской перегруппировки с лучшими выходами, чем это имеет место в спиртовой или воднощелочной среде [1].

Настоящая статья посвящена изучению этой реакции на примере аммониевых солей I—VI. Строение исходных солей и продуктов стивенсовской перегруппировки приведены в таблице.

Первые четыре соли отличаются от уже изученных [1] лишь алкильными группами—этильные группы заменены метильными. Результаты аналогичны ранее полученным. Взаимодействие соли III с порошком едкого кали приводит к смеси изомерных аминов как это имело место и в случае ее диэтильного аналога:



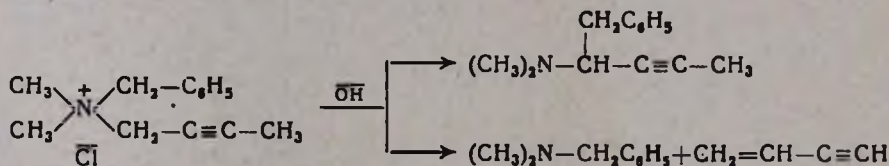
Однако, процентное содержание изомеров в смеси резко отличается. Если в случае диэтилового аналога соотношение обоих изомеров в смеси было 40:60, то в этом случае 22:78.

Таблица

Исходная соль	Продукт стивенсовской перегруппировки	Выход, %
I $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}\overline{\text{Br}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CHC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	61
II $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}\overline{\text{Cl}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CHC}=\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	71
III $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}\overline{\text{Cl}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CHC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$	43
IV $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}\overline{\text{Cl}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CHC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	43
V $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}\overline{\text{Br}}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	36
VI $(\text{CH}_3)_2\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3 \end{matrix}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CHC}\equiv\text{CCH}_3 \end{matrix}$	12

В солях V и VI, другие принимающие группы: пентадиен-2,4-ильная и бутин-2-ильная соответственно.

Как и следовало ожидать [2] при взаимодействии соли VI с порошком едкого кали наряду с перегруппировкой Стивенса имеет место отщепление винилацетилена с образованием диметилбензиламина:



Вторая реакция является преобладающей.

### Экспериментальная часть

*Общее описание взаимодействия солей I—VI с порошком едкого кали.* Порошки испытуемой соли и двойного молярного количества едкого кали перемешиваются в ступке. Смесь быстро пересы-



ляется в круглодонную колбу с обратным холодильником и добавляется несколько капель метилового спирта. Сразу начинается бурная реакция с саморазогреванием. Через несколько часов смесь экстрагируется эфиром, экстракт сушится, эфир отгоняется, остаток перегоняется в вакууме.

**Бромистый диметилаллил(пентен-4-ин-2-ил)аммоний (I).** Из 46 г соли (I) получено 19 г (61%), 5-диметиламинооктадиен-1,7-ина-3, т. кип. 52—53°/5 мм,  $d_4^{20}$  0,8481,  $n_D^{20}$  1,4879,  $MR_D$  50,60, вычислено 50,78. Найдено %: С 80,64, Н 10,05, N 9,68.  $C_{10}H_{15}N$ . Вычислено %: С 80,54, Н 10,06, N 9,40. Пикрат, перекристаллизован из спирта, т. пл. 101—102°. Найдено %: N 14,80.  $C_{16}H_{18}N_4O_7$ . Вычислено %: N 14,80. В ИК спектре имеются интенсивные поглощения (1609, 1646, 2185, 3075, 3102  $cm^{-1}$ ), свидетельствующие о наличии сопряженной и несопряженной концевой винильной группы и дизамещенной ацетиленовой, находящейся в сопряжении.

**Хлористый диметил-(2-метилаллил)-(пентен-4-ин-2-ил)аммоний (II).** Из 28,5 г соли (II) получено 16,7 г (71%) 2-метил-4-диметиламинооктадиен-1,7-ина-5, т. кип. 67—68°/3 мм,  $d_4^{20}$  0,8477,  $n_D^{20}$  1,4862,  $MR_D$  55,22, вычислено 55,40. Найдено %: С 80,72, Н 10,53, N 8,50.  $C_{12}H_{17}N$ . Вычислено %: С 80,92, Н 10,43, N 8,58. Пикрат, т. пл. 118—119°. Найдено %: N 13,99.  $C_{17}H_{20}N_4O_7$ . Вычислено %: N 14,28. В ИК спектре поглощения в областях 925, 975, 1607, 1648, 2212, 3010, 3082, 3097  $cm^{-1}$ .

**Хлористый диметил-(3-метилбутен-2-ил)-(пентен-4-ин-2-ил)аммоний (III).** Из 48,2 г соли (III) получено 16,8 г (43,2%) смеси двух изомерных продуктов стивенсовской перегруппировки, т. кип. 90—95°/11 мм,  $d_4^{20}$  0,8487,  $n_D^{20}$  1,4852,  $MR_D$  59,8, вычислено 58,02. Найдено %: С 81,50, Н 10,77, N 7,83.  $C_{12}H_{19}N$ . Вычислено %: С 81,35, Н 10,77, N 7,90. По данным газофазной хроматографии процентное соотношение аминов в смеси составляет 22:78. Колонка (200 × 0,4  $cm^2$ ) заполнено 4%-ным П-ЭГ на рисорбе, скорость газоносителя (азот) 60 мл/мин., т. 104°. Тонкослойная хроматография (адсорбент— $Al_2O_3$ , растворитель—бензол)  $R_f$  0,81,  $R_f$  0,54, пикрат т. пл. 99—100°.

**Хлористый диметилбензил-(пентен-4-ин-2-ил)аммоний (IV).** Из 11,7 г соли (IV) получено 4,3 г (43%) 2-диметиламино-1-фенилгексен-5-ина-3, т. кип. 124—125°/3 мм,  $d_4^{20}$  0,9435,  $n_D^{20}$  1,5389.  $MR_D$  66,05, вычислено 66,1. Найдено %: С 84,45, Н 8,94, N 7,58.  $C_{14}H_{17}O$ . Вычислено %: С 84,42, Н 8,54, N 7,08. ИК спектр: 725, 736, 1497, 1603, 2160, 2185, 3014, 3949, 3094  $cm^{-1}$ . Пикрат, т. пл. 117—118°. Получен также диметилбензиламин, пикрат, т. пл. 91—92°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

**Бромистый диэтилаллил(пентадиен-2,4-ил)аммоний (V).** Из 24 г соли (V) получено 6,1 г (36%) 4-диэтиламинооктатриена-1,5,7, т. кип. 61°/5 мм,  $d_4^{20}$  0,8410,  $n_D^{20}$  1,4815,  $MR_D$  60,62, вычислено 60,16,

Найдено %: N 8,24.  $C_{12}H_{21}N$ . Вычислено %: N 7,82. В ИК спектре имеются поглощения в областях 899, 988, 1591, 1643, 3086  $см^{-1}$ , характеризующие сопряженную и нес сопряженную незамещенные винильные группы и замещенную сопряженную винильную группу. Пикрат, т. пл. 94—95°. Найдено %: N 13,70.  $C_{18}H_{24}N_4O_7$ . Вычислено %: N 13,72.

*Хлористый диметилбензилбутин-2-иламмоний (VI)*. Из 22,3 г соли (VI) получено 6,2 г (46%) диметилбензиламина; пикрат плавится при 92°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом и 2,3 г (12%) 4-диметиламино-5-фенилпентина-2, т. кип. 105—110°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5640. Пикрат, т. пл. 129—130°. Найдено %: C 54,97, H 4,80, N 13,27.  $C_{19}H_{24}N_4O_7$ . Вычислено %: C 54,81, H 4,81, N 13,46. ИК спектр свидетельствует о наличии двузамещенного ацетилена и монозамещенного бензольного кольца (2240, 1600, 1802, 1954, 3030, 3060  $см^{-1}$ ).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXII. ՍՏԻՎԵՆՍԻ ՎԵՐԱԵՄՐԱՎՈՐՈՒՄ

Է. Ս. ԱՆԱՆՅԱՆ, Կ. Ց. ԹԱԶՄԱԶՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Նախկինում ցույց էր տրված [1], որ բենզիլ կամ ալիլային տիպի խմբի հետ մեկտեղ պենտեն-4-ին-2-իլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը փոշիացրած կծու կալիումի հետ փոխազդելիս առաջացնում են ստիվենայան վերախմբավորման ամիններ ավելի բարձր ելքերով, քան այդ տեղի է ունենում հիմքի սպիրտային կամ ջրային լուծույթի ներգործությամբ:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է այդ ռեակցիային՝ I—VI աղերի օրինակի վրա: Ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Ցույց է տրվել, որ ինչպես պենտեն-4-ին -2-իլ-, այնպես էլ պենտադիեն-2,4-իլ- և բուտին -2-իլ- խմբերը կարող են ընդունող խումբ լինել ստիվենայան վերախմբավորման ռեակցիայում:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Э. С. Ананян, ЖОрХ, 2, 1984 (1966).
2. А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартамян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 1610 (1955); А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, ЖОХ, 33, 1773 (1963).

## СИНТЕЗ ГЕРБИЦИДОВ

### XXIV. СИНТЕЗ $\alpha$ -АЦИЛАМИНО- $\beta,\beta$ -ДИХЛОРАКРИЛОНИТРИЛОВ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛАТЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянский сельскохозяйственный институт

Поступило 16 I 1968

При взаимодействии цианистого натрия с  $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -тетрахлорэтиламидами кислот, наряду с замещением атома хлора на циангруппу, имеет место дегидрохлорирование образующегося нитрила с образованием  $\alpha$ -ациламино- $\beta,\beta,\beta$ -дихлоракрилонитрилов.

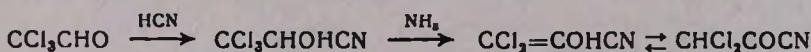
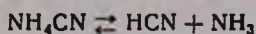
Действием цианистого натрия на N-арил-N'- $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -тетрахлорэтилмочевины синтезированы N-арил-N', $\alpha$ -циан- $\beta,\beta,\beta$ -дихлорвинилмочевины.

Библ. ссылок 5.

Известно, что хлораль под действием цианистого водорода с хорошими выходами образует нитрил трихлормолочной кислоты [1]. При замене цианистого водорода на цианистый аммоний можно было ожидать образования из хлорала  $\alpha$ -амино- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорпропионитрила.

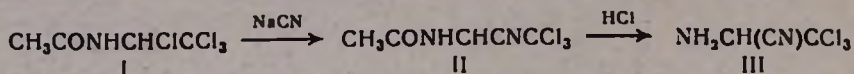
В развитие исследований, проведенных по синтезу и изучению гербицидных препаратов с гидрофильной функцией, намечалось конденсацией указанного нитрила с арилизоцианатами и последующим гидролизом полученных при этом N-арил-N', $\alpha$ -циан- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорэтилмочевин получить в качестве возможных гербицидов N,N'-замещенные производные мочевины, содержащие остаток  $\beta,\beta,\beta$ -трихлорпропионовой кислоты.

Однако, как показали наши опыты, хлораль под действием цианистого аммония дает, в основном, нитрил  $\beta,\beta$ -дихлорпировиноградной кислоты. Образование последнего можно объяснить следующими превращениями:

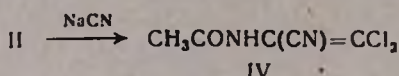


В связи с этим изучалась возможность получения  $\alpha$ -амино- $\beta,\beta,\beta$ -трихлорпропионитрила с применением в качестве исходного вещества ранее описанного  $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -тетрахлорэтиламида уксусной кислоты, который, как было показано ранее [2], за счет  $\alpha$ -хлора легко вступает в различные реакции нуклеофильного замещения. При действии цианистого натрия на указанный хлорид следовало ожидать образования

$\alpha$ -N-ацетиламино- $\beta,\beta$ -трихлорпропионитрила, деацетилирование которого привело бы к получению желаемого нитрила:



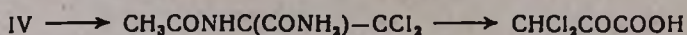
При осуществлении первой стадии данной схемы, наряду с замещением атома хлора на циангруппу, имело место дегидрохлорирование образующегося нитрила, в результате чего в конечном счете был получен  $\alpha$ -N-ацетиламино- $\beta,\beta$ -дихлоракрилонитрил:



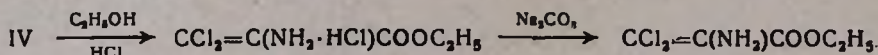
Подобного рода реакция замещения и элиминирования имеет место также при взаимодействии  $\alpha$ -ацетокси- $\beta,\beta$ -трихлорэтил-этилкарбамата с цианистым калием [3].

Такое течение реакции заставило нас несколько отклониться от первоначального замысла и более детально изучить реакцию образования и некоторые превращения  $\alpha$ -ацетиламино- $\beta,\beta$ -дихлоракрилонитрилов.

Установлено, что при кратковременной обработке нитрила (IV) концентрированной соляной кислотой при комнатной температуре образуется  $\beta,\beta$ -дихлор- $\alpha$ -ацетиламиноакриламид. Если же гидролиз нитрила осуществляется под действием 20%-ной соляной кислоты при температуре кипящей водяной бани, то в качестве основного продукта получается  $\beta,\beta$ -дихлорпировиноградная кислота:



Действием спиртового хлористого водорода на нитрил удалось выделить хотя с низким выходом хлоргидрат этил- $\alpha$ -амино- $\beta,\beta$ -дихлоракрилата, а из последнего свободный аминокэфир:

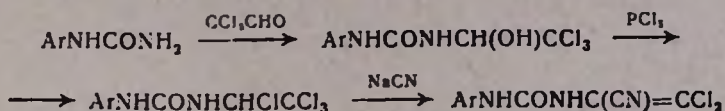


Установлено также, что нитрил легко растворяется в водных растворах щелочей и при этом не подвергается структурным изменениям, так как при подкислении раствора получается обратно.

Приведенные данные следует объяснить структурными особенностями  $\alpha$ -N-ацетиламино- $\beta,\beta$ -дихлоракрилонитрила. Влияние кумулятивной электроотрицательной индукции непосредственно связанных с атомом азота ацетильного радикала и дихлорвинильной группы приводит к усилению подвижности атома водорода NH-группы, вследствие чего он легко замещается на атомы металлов, а сам нитрил под действием кислоты не только деацетилируется или гидролизуется по месту циангруппы, но и подвергается дезаминированию, что приводит к получению  $\beta,\beta$ -дихлорпировиноградной кислоты.

В дальнейшем было найдено, что  $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -тетрахлорэтиламиды других кислот, в условиях вышеуказанной реакции также образуют  $\alpha, N$ -ациламино- $\beta, \beta$ -дихлоракрилонитрилы.

Аналогичным образом, по нижеуказанной схеме были синтезированы  $N$ -арил- $N'$ ,  $\alpha$ -циан- $\beta, \beta$ -дихлорвинилмочевины:



ИК спектры полученных соединений находятся в хорошем соответствии с их предполагаемой структурой. В ИК спектрах найдены полосы поглощения при частотах, характерных для групп:  $\text{CN} - 2230 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{C} - 1600 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{NH} - 3330-3335 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  амидной —  $1635 \text{ см}^{-1}$ .

### Экспериментальная часть

*Взаимодействие хлораля со смесью хлористого аммония и цианистого натрия.* К 14,7 г (0,01 моля) хлораля при перемешивании и охлаждении по каплям прибавляют 5,3 г (0,1 моля) хлористого аммония и 4,9 г (0,1 моля) цианистого натрия, растворенных в 20 мл воды. Смесью перемешивают еще 2—3 часа, экстрагируют эфиром и высушивают над прокаленным сернокислым натрием. Выход 9 г (65,2%), т. кип.  $99-102^\circ/3-4 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,500$ ,  $d_4^{20} 1,5598$ ,  $M_{RD}$  найдено 25,88, вычислено 25,54. По данным литературы т. кип. нитрила  $\beta, \beta$ -дихлорпировиноградной кислоты  $111-113^\circ/12 \text{ мм}$  [4].

*$\alpha, N$ -Ацетиламино- $\beta, \beta$ -дихлоракрилонитрил.* К 10,8 г (0,22 моля) цианистого натрия, растворенного в 35 мл воды, при сильном охлаждении (соль + лед) и перемешивании прибавляют 22,5 г (0,1 моля)  $N$ - $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -тетрахлорэтилацетамида с т. пл.  $127-128^\circ$ ; смесь перемешивают в течение 8—10 часов. Осадок отфильтровывают, несколько раз промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 16,1 г (90%), т. пл.  $134-135^\circ$  (из толуола). Найдено %: N 15,74; Cl 39,31.  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{OCl}_2$ . Вычислено %: N 15,63; Cl 39,67.

*$\alpha, N$ -Хлорацетиламино- $\beta, \beta$ -дихлоракрилонитрил.* К 7,35 г (0,15 моля) цианистого натрия, растворенного в 20 мл воды, при охлаждении (соль + лед) и перемешивании прибавляют 13 г (0,05 моля)  $N$ - $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -тетрахлорэтилхлорацетамида. Смесью перемешивают 4—5 часов. Образовавшийся осадок отфильтровывают, хорошо промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 7,5 г (70%), т. пл.  $124-125^\circ$  (спирт—вода). Найдено %: N 12,72.  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{OCl}_3$ . Вычислено %: N 13,13.

*$\alpha, N$ -Трихлорацетиламино- $\beta, \beta$ -дихлоракрилонитрил.* К 7,35 г (0,15 моля) цианистого натрия, растворенного в 20 мл воды, при охлаждении (соль + лед) и перемешивании прибавляют 16,4 г (0,05 моля)  $N$ - $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -тетрахлорэтилхлорацетамида, перемешивают 4—5 часов и отфильтровывают. Фильтр хорошо промывают водой и высуши-

вают на воздухе. Выход 9 г (63,8%), т. пл. 132—133° (спирт — вода). Найдено %: N 10,09.  $C_5H_7N_2OCl_2$ . Вычислено %: N 9,91.

*α,N-Ацетиламино-β,β-дихлоракриламид.* К 1,79 г (0,01 моля) α,N-ацетиламино-β,β-дихлоракрилонитрила прибавляют 3 г концентрированной соляной кислоты и оставляют при комнатной температуре. Осадок постепенно растворяется, после растворения оставляют 5—6 минут и обрабатывают насыщенным раствором углекислого натрия. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход 1,6 г (80,8%), т. пл. 207—208° (с разложением). Найдено %: N 13,72.  $C_5H_8N_2O_2Cl_2$ . Вычислено %: N 14,21.

*Этиловый эфир α-амино-β,β-дихлоракриловой кислоты.* Через раствор 8,9 г (0,05 моля) α,N-ацетиламино-β,β-дихлоракрилонитрила в 60 мл абсолютного этанола, пропускают 4,02 г (0,11 моля) сухого хлористого водорода. Смесь нагревают на водяной бане 15 минут. Выпавший хлористый аммоний отфильтровывают, из фильтрата удаляют этанол, остаток протирают эфиром. Полученный хлоргидрат α-амино-β,β-дихлоракриловой кислоты растворяют по возможности в малом количестве воды, нейтрализуют углекислым натрием, полученные кристаллы фильтруют. Выход 3 г (32,6%), т. пл. 116—117° (из гексана). Найдено %: N 7,70.  $C_5H_7O_2NCl_2$ . Вычислено %: N 7,60.

Хлоргидрат имеет т. пл. 153—154°. Найдено %: N 6,52; Cl 15,9.  $C_3H_5O_2NCl_2$ . Вычислено %: N 6,32; Cl 16,09.

*Дихлорпировиноградная кислота.* К 3,6 г (0,02 моля) α,N-ацетиламино-β,β-дихлоракрилонитрила прибавляют 20 мл 20% соляной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане в течение 2 часов, отгоняют избыток соляной кислоты, остаток растворяют в метиловом спирте и отфильтровывают выпавшую соль. Из фильтрата отгоняют спирт, остаток экстрагируют эфиром. После удаления эфира остаток кристаллизуется. Выход дихлорпировиноградной кислоты 2,7 г (80%), т. пл. 115—116°. По литературным данным [5] т. пл. 115—116°.

*N-Фенил-N',α-циан-β,β-дихлорвинилмочевина.* К 7,35 г (0,15 моля) цианистого натрия, растворенного в 2,5 мл воды, при охлаждении и перемешивании прибавляют 15,1 г (0,05 моля) N-фенил-N'-α,β,β,β-тетрахлорэтилмочевины, перемешивают 8—10 часов и отфильтровывают. Осадок хорошо промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 8,3 г (64,8%), т. пл. 184—186° (с разложением). Найдено %: N 16,25.  $C_{10}H_7ON_3Cl$ . Вычислено %: N 16,40.

*N-4-Хлорфенил-N',α-окси-β,β,β-трихлорэтилмочевина.* К 17 г (0,1 моля) 4-хлорфенилмочевины в 30 мл четыреххлористого углерода прибавляют 14,7 г (0,1 моля) хлорала и нагревают на водяной бане в течение 4 часов. Отгоняют четыреххлористый углерод, остаток выливают в стакан с горячей водой, отфильтровывают, несколько раз промывают горячей водой. Выход 30,1 г (95%), т. пл. 234—235° (с разложением). Найдено %: N 9,15.  $C_9O_8O_2N_2Cl_4$ . Вычислено %: N 8,80.

*N-4-Хлорфенил-N', α, β, β, β-тетрахлорэтилмочевина.* К 15,6 г (0,05 моля) *N-4-хлорфенил-N', α-окси-β, β, β-трихлорэтилмочевины* в 20 мл абсолютного эфира при перемешивании и охлаждении прибавляют 11,5 г (0,055 моля) пятихлористого фосфора. Оставляют на ночь, прибавляют 20 мл *n*-гексана и отфильтровывают. Выход 11,3 г (67%), т. пл. 229—230° (с разложением). Найдено %: N 8,32.  $C_9H_7ON_2Cl_5$ . Вычислено %: N 8,54.

*N-Хлорфенил-N', α-циан-β, β-дихлорвинилмочевина.* К 7,35 г (0,15 моля) цианистого натрия, растворенного в 25 мл воды при охлаждении и перемешивании прибавляют 16,8 г (0,05 моля) *N-4-хлорфенил-N-α, β, β, β-тетрахлорэтилмочевины* и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 11,3 г (77,8%), т. пл. 216—217° (с разложением) (диоксан — вода). Найдено %: N 14,26.  $C_{10}H_6ON_2Cl_2$ . Вычислено %: N 14,45.

### ՀԵՐՔԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XXIV.  $\alpha$ -ԱՅԻԱՄԻՆԱ- $\beta, \beta$ -ԴԻՔԼՈՐԱԿՐԻԱՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԱԹՅԱՆ Լ Է. Ն. ՀԱՄՐԱՐՁՈՒՄՅԱՆ

### Ա մ ֆ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է թթուների  $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -տետրաքլորէթիլամիդների և նատրիումի ցիանիդի փոխազդման ռեակցիան:

Ցույց է տրված, որ այս փոխազդման ժամանակ  $\alpha$ -դիրքում գտնվող հալոգենի ատոմը CN խմբով տեղակալվելու հետ միաժամանակ տեղի է ունենում նաև միջանկյալ նիտրիլի դեհիդրաքլորում, որը հանգեցնում է  $\alpha$ -ացիլամինա- $\beta, \beta, \beta$ -դիքլորակրիլանիտրիլների առաջացման:

Նույն եղանակով սինթեզված են նաև *N-արիլ-N', α-ցիանդիքլորվինիլ-միդանյութեր:*

Սինթեզված միացութույնների կառուցվածքը հաստատված է նրանց հիդրոլիզով և սպեկտրալ անալիզի տվյալներով:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Губен, Методы органической химии, т. IV, кн. I, Госхимиздат, Москва, 1949, стр. 42.
2. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 19, 612 (1966).
3. O. Diels, C. Seib., Ber., 42, 4062 (1909).
4. A. Kotz, C. Otto, Beilst., 3, 623 (221).
5. М. Е. Клименко, ЖРФХО, 49, 289 (1917); С. А., 17, 3163 (1963).

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ  
 2-АЛКОКСИ-5-ХЛОРБЕНЗИЛХЛОРИДОВ

А. А. АРОЯН и М. А. ИРАДЯН

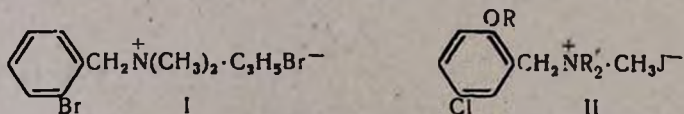
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 22 III 1968

Исследована реакция хлорметилирования 4-алкоксихлорбензолов. Установлены некоторые закономерности этой реакции и разработан способ получения 2-алкокси-5-хлорбензилхлоридов. Последние использованы для синтеза окси-, алкокси-, ацетокси- и аминопроизводных.

Табл. 6, библиограф. ссылок 11.

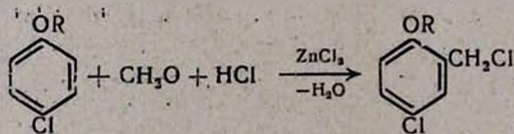
Гипотензивные свойства, обнаруженные у бретилиума (I) и его аналогов [1, 2], навели на поиски новых аналогичных препаратов [3]. Нами синтезированы соединения с общей формулой (II).



Исходными веществами для получения этих соединений являются 2-алкокси-5-хлорбензилхлориды, синтез которых лучше всего может быть осуществлен хлорметилированием 4-хлоралкоксибензолов.

Исследование реакции хлорметилирования хлорзамещенных бензолов показывает своеобразное влияние галоидного атома на течение реакции. Наличие хлора в пара положении алкоксибензолов приводит к значительному затруднению введения хлорметильной группы. Так, при проведении хлорметилирования 4-хлоранизола в условиях описанных ранее [4] для анизола — действием формалина и соляной кислоты в среде бензола, без катализатора, получают только следы хлорметилпроизводного. Увеличение количества формалина, хлористого водорода и продолжительности реакции не дает удовлетворительных результатов, максимальный выход составляет 10—15%.

Значительно лучшие результаты получаются при проведении реакции в среде хлороформа действием параформальдегида и хлористого водорода в присутствии безводного хлористого цинка



R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

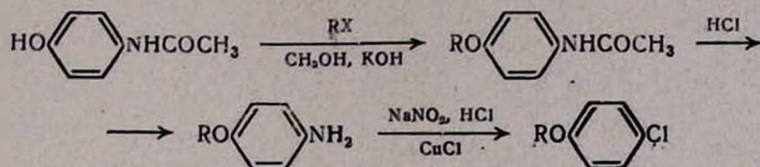
Этот способ обеспечивает превосходные выходы 2-метокси- и 2-этокси-5-хлорбензилхлоридов (95 и 80% соответственно) в то время,



как для буюкси- и амилоксипроизводных выход составляет 25—30%. Увеличение количества катализатора и параформальдегида, а также повышение температуры реакции (40—45°) мало влияют на выход высших алкоксихлорбензилхлоридов.

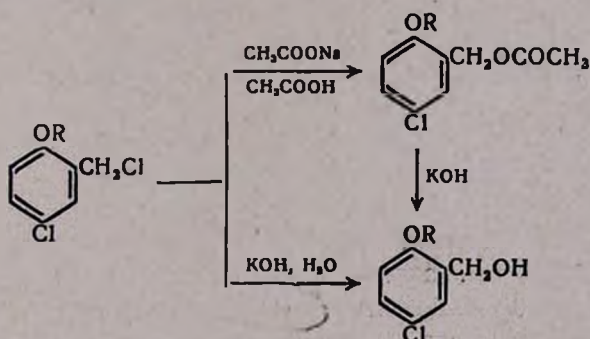
Попытки получения этих соединений по описанному в литературе (только для 4-хлоранизола) методу [5, 6], когда насыщение хлористым водородом проводится при 70° в присутствии 40%-ного формалина и хлористого цинка, также оказались безуспешными.

4-Хлоралкоксибензолы получены по реакции Зандмейера из 4-алкоксианилинов. Последние синтезированы по следующей схеме:

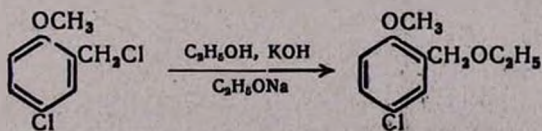


Этим путем не удалось получить 4-хлоризопропоксибензол, так как при гидролизе исходного ацилпроизводного частично происходит также отщепление изопропилового радикала и получается 4-аминофенол. Такое поведение изопропоксипроизводных наблюдается и при некоторых других реакциях [7]. Поэтому 4-хлоризопропоксибензол получен алкилированием 4-хлорфенола.

Взаимодействием 2-алкокси-5-хлорбензилхлоридов со сплавленным ацетатом натрия в среде ледяной уксусной кислоты получают 2-алкокси-5-хлорбензилацетаты, омыление которых приводит к 2-алкокси-5-хлорбензиловым спиртам. Те же спирты получают при непосредственном гидролизе 2-алкокси-5-хлорбензилхлоридов водным раствором едкого кали.

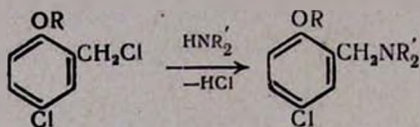


Алкоголиз 2-метокси-5-хлорбензилхлорида в присутствии едкого кали приводит к соответствующему этиловому эфиру. Этот эфир получен также действием этилата натрия на хлорметилпроизводное.

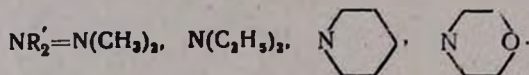


Сольволиз 2-метокси-5-хлорбензилхлорида 50%-ным водным этанолом в присутствии едкого кали приводит к образованию этилового эфира с небольшим количеством оксипроизводного.

Взаимодействием 2-алкокси-5-хлорбензилхлоридов с диметил- и диэтиламинами, пиперидином и морфолином синтезирован ряд аминоксоединений, соли которых (хлоргидраты и подметилаты) являются структурными аналогами бретилюма



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



### Экспериментальная часть

**4-Ацетиламиноалкоксибензолы.** Получены 7—8-часовым нагреванием 1 моля 4-ацетиламинофенола, 1,2 моля алкилбромидов и 1 моля едкого кали в 300 мл метанола [8]. Выходы 80—85%.

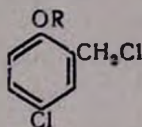
**4-Алкоксианилины.** Получены 8—10-часовым кипячением 0,4 моля 4-ацетиламиноалкоксибензолов с 80 мл 17%-ной соляной кислоты [9]. Выходы 60—65%.

**4-Алкоксихлорбензолы.** Получены по общему методу диазотирования ароматических аминов [10]. Выходы 60—65% для низших и 45—50% для высших алкоксианилинов (II).

**2-Алкокси-5-хлорбензилхлориды.** Смесь 0,1 моля 4-хлоралкоксибензола, 4,5 г (0,15 моля) параформальдегида, 5 г безводного хлористого цинка и 100 мл хлороформа при энергичном перемешивании насыщают сухим хлористым водородом. После насыщения (15—20 минут) реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3—4 часов. Затем содержимое колбы 2 раза промывают ледяной водой, высушивают над прокаленным сернокислым натрием и, после отгонки растворителя, остаток перегоняют в вакууме. Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы синтезированных бензилхлоридов приведены в таблице 1.

**2-Алкокси-5-хлорбензилацетаты.** Смесь 0,1 моля 2-алкокси-5-хлорбензилхлорида, 8,2 г (0,15 моля) безводного ацетата натрия и 100 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании кипятят 8—10 часов. После охлаждения смесь сливают в стакан с ледяной водой, отделяют маслянистый слой, а водный экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к маслянистому слою, 2 раза промывают водой, раствором поташа и сушат над сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

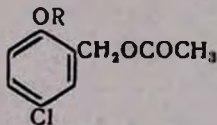
Таблица 1



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/м.м	Т. пл., °С	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ, %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O	95,0	112—114/1	49—50*	—	—	—	—	37,43	37,11
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O	80,0	115—117/1	42—43	—	—	—	—	34,92	34,56
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O	61,2	121—123/1	—	1,5413	1,2145	56,72	56,16	32,63	32,36
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O	57,2	117—120/1	—	1,5382	1,1946	57,39	56,16	32,58	32,36
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O	27,1	124—126/1	—	1,5321	1,1626	62,15	60,77	30,72	30,40
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O	29,5	122—124/1	—	1,5421	1,1973	61,29	60,77	30,12	30,40
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O	22,4	135—137/1	—	1,5294	1,1400	66,91	65,40	28,21	28,68
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O	20,7	130—132/1	—	1,5252	1,1459	66,20	65,40	28,37	28,68

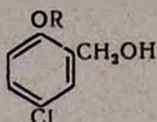
\* По литературным данным 50° [5], 52,5—53,5° [6].

Таблица 2



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/м.м	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ, %			
						найдено	вычислено	C		H	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub>	85,2	132—135/1					55,98	55,95	5,41	5,23
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>3</sub>	85,6	135—137/1	1,5202	1,2174	57,21	57,56	57,52	57,77	5,61	5,72
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>3</sub>	70,1	139—142/1	1,5178	1,1564	63,57	62,18	59,62	59,38	6,37	6,23
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>3</sub>	72,0	137—140/1	1,5140	1,1540	63,32	62,18	59,55	59,38	6,33	6,23
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>3</sub>	70,0	150—153/1	1,5150	1,1368	68,10	66,80	60,51	60,81	6,48	6,67
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>3</sub>	77,9	143—146/1	1,5110	1,1291	68,11	66,80	60,43	60,81	6,45	6,67

2-Алкокси-5-хлорбензиловые спирты. Смесь 0,1 моля 2-алкокси-5-хлорбензилацетата и 30 мл 15%-ного раствора едкого натра кипятят 6—8 часов. После охлаждения экстрагируют эфиром, эфирные экстракты сушат над прокаленным сернистым натрием и, после отгонки растворителя, остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).



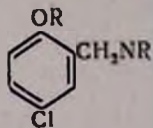
R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ, %			
						найдено	вычислено	С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ClO <sub>2</sub>	93,7	126—128/1					55,33	55,66	5,37	5,20
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>2</sub>	93,1	132—134/1					57,72	57,91	6,13	5,94
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>2</sub>	80,6	138—140/1	1,5398	1,1705	52,93	52,81	59,62	59,85	6,42	6,53
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>2</sub>	79,0	136—138/1	1,5352	1,1645	53,70	52,81	60,11	59,85	6,79	6,53
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>2</sub>	70,0	154—156/1	1,5213	1,1327	57,74	57,43	61,66	61,49	7,28	7,04
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>2</sub>	73,5	148—150/1	1,5261	1,1144	58,10	57,43	61,13	61,49	6,91	7,04

**2-Метокси-5-хлорбензиловый спирт.** Смесь 9,5 г (0,05 моля) 2-метокси-5-хлорбензилхлорида и 5,6 г (0,1 моля) едкого кали, растворенного в 40 мл воды, кипятят 4—5 часов. Затем экстрагируют эфиром, сушат над сернистым натрием и, после отгонки растворителя, остаток перегоняют в вакууме. Выход 7 г (81,4%). Константы, данные элементарного анализа и ИК спектр совпадают с данными для первого соединения таблицы 3.

**2-Метокси-5-хлорбензилэтилэфир.** А. Смесь 9,5 г (0,05 моля) 2-метокси-5-хлорбензилхлорида, 5,6 г (0,1 моля) едкого кали и 40 мл абсолютного этанола при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. Затем фильтруют, отгоняют этанол, приливают 20—30 мл воды и экстрагируют эфиром. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 7 г (70,3%); т. кип. 109—111°/1 мм;  $d_4^{20}$  1,1392;  $n_D^{20}$  1,5268. MR<sub>D</sub> найдено 54,13, вычислено 52,93. Найдено %: С 59,65, Н 6,36. C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>2</sub>. Вычислено %: С 59,85; Н 6,53.

Б. Растворяют 1,25 г (0,055 г-ат) натрия в 45 мл абсолютного этанола и к полученному алкоголяту добавляют 9,5 г (0,05 моля) 2-метокси-5-хлорбензилхлорида. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. Затем отфильтровывают хлористый натрий, отгоняют этанол, приливают 20—30 мл воды и экстрагируют эфиром. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 7,6 г (76,7%). Константы, данные элементарного анализа и ИК спектр соответствуют продукту, полученному по способу А.

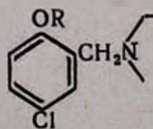
**2-Алкокси-5-хлорбензилдиалкиламины.** Смесь 0,03 моля 2-алкокси-5-хлорбензилхлорида, 0,06 моля вторичного амина и 40 мл абсолютного бензола оставляют на ночь, а затем нагревают на водяной бане 8—10 часов. По охлаждении приливают 10%-ную соляную кислоту до кислой реакции на конго, отделяют бензол, водный слой



R	R'	Молекулярная формула	Вход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	M
							найденно
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> ClNO	85,5	101—104/1	1,5318	1,1114	55,60
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> ClNO	78,3	106—109/1	1,5215	1,0699	60,87
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClNO	81,0	113—115/1	1,5178	1,0522	65,61
<i>и</i> зо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClNO	86,8	109—112/1	1,5168	1,0464	65,82
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> ClNO	43,4	118—121/1	1,5135	1,0306	70,56
<i>и</i> зо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> ClNO	45,0	116—118/1	1,5130	1,0322	70,48
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> ClNO	46,2	138—140/1	1,5151	1,0372	74,36
<i>и</i> зо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> ClNO	47,5	134—137/1	1,5128	1,0252	74,96
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClNO	75,5	123—126/1	1,5240	1,0753	64,80
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> ClNO	72,4	125—128/1	1,5166	1,0395	70,32
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> ClNO	80,2	129—132/1	1,5131	1,0288	74,74
<i>и</i> зо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> ClNO	85,9	127—130/1	1,5104	1,0217	75,22
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> ClNO	45,0	131—134/1	1,5088	1,0101	79,72
<i>и</i> зо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> ClNO	51,0	128—131/1	1,5128	1,0189	79,56
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> ClNO	56,8	144—147/1	1,5110	1,0090	84,27
<i>и</i> зо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> ClNO	54,0	137—140/1	1,5202	1,0596	81,45

Таблица 4

R <sub>D</sub>	А н а л и з, %						Т. пл. солей, °С	
	С		Н		N		хлор-гидрата	подмети-тата
	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено		
55,23	60,35	60,15	7,28	7,06	7,41	7,01	184—185	181—182
59,85	61,70	61,82	7,85	7,54	6,23	6,55	149—150	204—205
64,46	63,55	63,29	7,68	7,96	5,98	6,15	89—90	205—206
64,46	63,47	63,29	8,25	7,96	5,96	6,15	117—118	156—157
69,08	64,43	64,58	8,52	8,33	6,11	5,79	136—137	—
69,08	64,81	64,58	8,12	8,33	6,08	5,79	138—139	132—133
73,70	65,51	65,73	8,42	8,66	5,81	5,47	116—117	125—126
73,70	65,45	65,73	8,72	8,66	5,87	5,47	127—128	147—148
64,46	63,57	63,29	7,73	7,96	6,34	6,15	147—148	150—151
69,08	64,23	64,58	8,11	8,33	6,21	5,79	133—134	141—142
73,70	65,50	65,73	8,93	8,66	5,77	5,47	108—109	135—136
73,70	65,52	65,73	8,43	8,66	5,79	5,47	105—106	—
78,32	67,05	66,77	9,22	8,94	5,50	5,19	—	124—125
78,32	66,95	66,77	8,75	8,94	5,42	5,19	161—162	—
82,94	67,51	67,70	9,43	9,23	5,28	4,93	152—153	92—93
82,94	67,49	67,70	9,34	9,23	5,17	4,93	148—149	—



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MF
						издано
CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClNO	80,0	149—151/1	1,5454	1,1162	67,95
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO	86,9	150—153/1	1,5389	1,0970	72,32
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO	72,5	160—163/1	1,5331	1,1047	75,22
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO	80,0	154—157/1	1,5302	1,0704	77,31
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> ClNO	52,6	169—171/1	1,5279	1,0560	82,16
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> ClNO	54,5	162—165/1	1,5264	1,0589	81,74
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> ClNO	50,0	179—181/1	1,5258	1,0520	86,29
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> ClNO	52,0	174—177/1	1,5262	1,0492	86,58

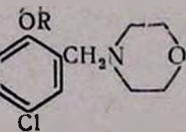
Таблица 3

D	А н а л и з, %						Т. пл. солей, °C	
	С		H		N		хлор-гидрата	йодметилата
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
66,88	65,10	65,12	7,78	7,56	6,23	5,84	197—198	192—193
71,50	65,93	66,22	7,63	7,93	5,56	5,52	185—187	159—160
76,12	67,40	67,27	8,56	8,25	5,55	5,23	141—142	166—167
76,12	67,53	67,27	8,54	8,25	5,29	5,23	—	175—176
80,74	68,27	68,18	8,33	8,58	5,26	4,96	149—150	129—130
80,74	68,41	68,18	8,37	8,58	5,22	4,96	180—181	132—133
85,35	69,23	69,04	8,62	8,85	4,92	4,73	134—135	144—145
85,35	69,32	69,04	8,53	8,85	5,09	4,73	132—133	147—148



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	$n_D^{20}$
CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>2</sub>	80,0	145—148/1	—	1,5496
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub>	63,6	149—152/1	62—63	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub>	87,5	163—166/1	—	1,5337
<i>нзо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub>	80,0	160—163/1	—	1,5326
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub>	51,0	167—170/1	—	1,5360
<i>нзо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub>	53,5	165—168/1	43—44	—
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> ClNO <sub>2</sub>	52,3	171—174/1	—	1,5280
<i>нзо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> ClNO <sub>2</sub>	50,2	169—172/1	—	1,5283

Таблица 6



d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		А н а л и з, %						Т. пл. солей, °С	
	найдено	вычислено	С		Н		N		хлор-гидрата	подметилата
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
1,1887	64,75	63,91	59,72	59,62	6,93	6,67	6,11	5,79	198—199	195—196
—	—	—	61,39	61,06	7,36	7,06	5,75	5,47	226—227	201—202
1,1296	74,03	73,14	62,63	62,33	7,33	7,52	5,34	5,23	192—193	184—185
1,1043	72,85	73,14	62,04	62,33	7,72	7,52	5,49	5,23	133—134	216—217
1,1122	78,82	77,76	63,74	63,48	7,92	7,81	5,36	4,93	148—149	148—149
—	—	—	63,13	63,48	7,54	7,81	5,27	4,93	181—182	—
1,0976	83,65	82,38	64,21	64,52	7,92	8,12	4,97	4,70	142—143	—
1,0981	83,55	82,38	64,82	64,52	8,28	8,12	4,95	4,70	153—154	—

насыщают поташом, приливают несколько мл 15%-ного раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над прокаленным сернистым натрием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме.

Хлоргидраты и йодметилаты синтезированных третичных аминов получены в среде абсолютного эфира действием эфирного раствора хлористого водорода и йодистого метила.

Формулы, выходы, данные элементарного анализа, физико-химические константы и т. п. солей приведены в таблицах 4, 5, 6.

2-ԱԼԿՕՔՍԻ-5-ՔԼՈՐԻԲՆԻԶԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ ԵՎ Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Ուսումնասիրված է 4-ալկոքսիքլորբենզոլների քլորմեթիլումը: Ի հայտ են բերված այդ ռեակցիայի մի քանի օրինաչափությունները և մշակված է 2-ալկոքսի-5-քլորբենզիլքլորիդների ստացման եղանակ:

2- Ալկոքսի -5- քլորբենզիլքլորիդներն օգտագործված են օքսի-, ալկոքսի-, ալկոքսի- և ամինածանցյալների սինթեզի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. L. Boura, F. G. Copp, A. F. Green, Nature, 184, 70 (1959); R. A. Maxwell, S. D. Ross, A. J. Plummer, J. Pharmacol. Exptl. Therap., 123, 128 (1958); 128, 22 (1960).
2. В. М. Авакян, Изв. АН АрмССР (биологические науки) 16, 31 (1963); 16, 11 (1963).
3. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 532 (1964); 19, 226 (1966).
4. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ (хим. серия), 36, 21 (1952).
5. M. Julla, M. Ballfarge. Bull. Soc. chim. France, 1953, 640.
6. R. Pflieger, K. Waldmann, Chem. Ber., 90, 2395 (1957).
7. А. А. Ароян, Л. В. Хажакян, А. В. Арутюнян, Г. Л. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 176 (1964).
8. G. O. Gutekunst, H. L. Gray, J. Am. Chem. Soc., 44, 1741 (1922).
9. Синтезы органических препаратов, 3, 134, ИЛ, Москва, 1949; E. Profft, E. Runge, A. Jumar, J. Pr. Chem., 4, 1, 57 (1954) [С. А., 50, 987h (1956)]; J. Buchi, G. Louener, L. Ragaz, H. Boniger, Helv. Chim. Acta, 34, 278 (1951); E. Profft, Deut. Chem. Ztg., 2, 1947 (1950) [С. А., 45, 7544h (1951)].
10. Общий практикум по органической химии. Изд. „Мир“, 1965, стр. 525.
11. B. Jones, J. Chem. Soc., 1935, 1831; Bellstein, Kurbatov, Lieb. Ann., 176, 30 (BL, 6, 186).

СТЕРЕОИЗОМЕРНЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ  
 СОЕДИНЕНИЯ

II. АМИНОАЦЕТАТЫ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ  
 1,2-ДИМЕТИЛОЛ-4-ХЛОР-Δ<sup>4</sup>-ЦИКЛОГЕКСЕНОВ

А. Э. АГАЯН, А. П. БОЯХЧЯН, С. Г. ЧШМАРИТЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

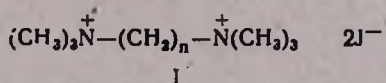
Поступило 22 III 1968

Описан синтез дийодметилатов диметиламино-, диэтиламино- и пиперидиноацетатов стереоизомерных 1,2-диметил-4-хлор-Δ<sup>4</sup>-циклогексенов, полученных с целью сравнительного изучения фармакологических свойств стереоизомеров.

Табл. 1, библиографических ссылок 12.

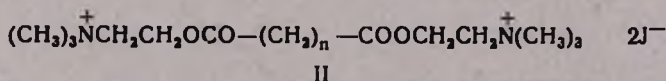
Известно, что биологические свойства *бис*-аммониевых соединений в значительной степени определяются длиной углеродной цепи, соединяющей аммониевые атомы азота.

Барлоу и Инг [1], а также Патон и Займис [2], исследовав фармакологические свойства полиметилена- $\alpha, \omega$ -*бис*-аммониевых солей (I)



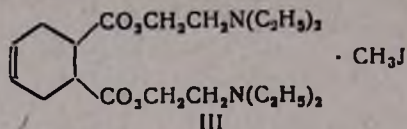
нашли, что низшие члены этого ряда обладают ганглиоблокирующими свойствами; наиболее активными в этом отношении оказались соединения с пятью и шестью метиленовыми группами (пентоний и гексоний). С увеличением числа метиленовых групп между атомами азота эти свойства ослабевают и выступает новое свойство — курареподобная активность, достигающая максимального значения у соединения (I) с  $n = 10$ .

Михельсон [3] и Рыболовлев [4] показали, что и в гомологическом ряду йодистых солей дихолиновых эфиров дикарбоновых кислот жирного ряда (II)



синтезированных Мнджояном с сотрудниками [5], а также и другими авторами [6], максимум курареподобной активности приходится на дихолиновый эфир янтарной кислоты (II,  $n = 2$ ), в котором атомы азота также соединены цепью из десяти атомов. Это соединение нашло применение в медицинской практике в качестве мышечного релаксанта.

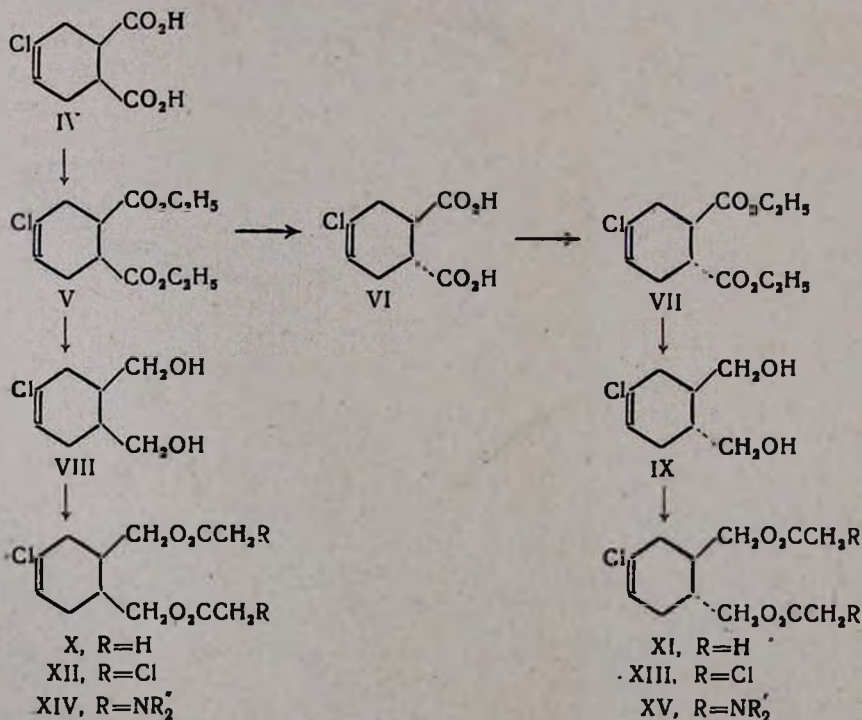
С другой стороны, дийодметилат ди-( $\beta$ -диэтиламино)этилового эфира *цис*- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевой кислоты (III)



с атомами азота, соединенными десятичленной цепью, характерной для веществ курарепоподобного действия, по данным Райса и сотрудников [7], является мощным антигипертензивным агентом. Вследствие циклического строения кислотной части молекулы расстояние между атомами азота в соединении (III), несомненно, должно быть значительно меньше, чем в аналогичных соединениях жирного ряда с десятью промежуточными звеньями; возможно, что оно близко к расстоянию, отделяющему атомы азота в молекулах пентония и гексония.

Представлялось интересным синтезировать аминокетаты стереоизомерных 1,2-диметил-4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексенов (XIV) и (XV), в которых атомы азота также соединены цепью, состоящей из десяти атомов, с целью последующего изучения их биологических свойств и, в первую очередь, ганглиоблокирующего—гипотензивного и курарепоподобного действия. Поскольку возможны различные конформации циклогексенового кольца и боковых цепей, определение расстояния между двумя атомами азота в солях оснований (XIV) и (XV) представит сложную задачу, для которой может быть найдено только приближенное решение, но фармакологическое изучение этих соединений даст новый экспериментальный материал по вопросу о зависимости между пространственным строением и биологическими свойствами стереоизомерных соединений циклогексанового ряда.

Аминоэфиры (XIV) и (XV) синтезированы по следующей схеме:



Исходным веществом служил хлоропрен, конденсацией которого с малеиновым ангидридом и последующим гидролизом продукта конденсации, по прописи Карозерса [8] получена 4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-*цис*-1,2-дикарбоновая кислота (IV). *цис*-Строение сохраняется и в эфире (V), полученном обычной этерификацией кислоты (IV).

Как известно, соединения, содержащие центры асимметрии, смежные с карбонильными группами, при нагревании в щелочной среде легко эпимеризуются, что приводит к образованию термодинамически более устойчивого изомера. В ряду тетрагидро- и гексагидрофталевых кислот более устойчивы *транс* изомеры [9]. 4-Хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-*транс*-1,2-дикарбоновая кислота (VI) получена гидролизом эфира (V), производившимся продолжительным (15 часов) кипячением эфира с водноспиртовой щелочью; кислота (VI) ранее была получена иным путем [10]. Интересно, что в этом случае не наблюдается обычное соотношение температур плавления *цис* и *транс* изомеров; более устойчивый *транс* изомер плавится ниже *цис* изомера. Аналогичное явление наблюдали Линстед и сотрудники [9]; по данным этих авторов динитрил *цис*-гексагидрофталевой кислоты плавится выше динитрила *транс* строения.

Кислота (VI) этерифицирована в *транс*-диэфир (VII).

Восстановлением стереоизомерных эфиров (V) и (VII) алюмогидридом лития в эфирном растворе получены гликоли (VIII) и (IX). Поскольку восстановление эфиров тетрагидро- и гексагидрофталевых кислот алюмогидридом лития не сопровождается изменением конфигурации [11], в полученных гликолях должна быть сохранена конфигурация исходных эфиров (V) и (VII). И в этом случае наблюдалась отмеченная выше аномалия; гликоль *транс* строения (IX) плавится ниже *цис*-изомера (VIII).

Продолжительным кипячением с большим избытком уксусного ангидрида стереоизомерные гликоли переведены в диацетаты (X) и (XI), а взаимодействием с хлорангидридом хлоруксусной кислоты в бензольном растворе — в соответствующие *бис*-хлорацетаты (XII) и (XIII).

Взаимодействием *бис*-хлорацетатов (XII) и (XIII) с бензольными растворами вторичных аминов получены стереоизомерные аминокислоты (XIV).

О фармакологических свойствах четвертичных солей этих оснований будет сообщено отдельно.

### Экспериментальная часть

Исходная 4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-*цис*-1,2-дикарбоновая кислота (IV) получена по прописи Карозерса и сотрудников [3].

*Диэтиловый эфир 4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-*цис*-1,2-дикарбоновой кислоты (V)*. Смесь 177,5 г кислоты (IV), 430 мл безводного спирта и 12 мл концентрированной серной кислоты кипятилась с обратным

холодильником 12 часов, после чего отогнана большая часть спирта, к охлажденному остатку прибавлена вода, выделившийся маслянистый слой отделен, водный — промыт эфиром, присоединенным затем к основному продукту, эфирный раствор промыт разбавленной щелочью, затем водой до нейтральной реакции и высушен серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 175,2 г (77,5%) бесцветной жидкости с т. кип. 156—157° при 5 мм;  $d_4^{20}$  1,1882;  $n_D^{20}$  1,4812;  $M_{RD}$  найдено 61,92, вычислено 61,56. Найдено %: С 55,12; Н 6,55; Cl 13,75.  $C_{13}H_{17}O_4Cl$ . Вычислено %: С 55,27; Н 6,52; Cl 13,62.

*4-Хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-транс-1,2-дикарбоновая кислота (VI)*. Смесь 60 г эфира (V) и раствора 24 г гидроокиси натрия в 720 г влажного метанола кипятится с обратным холодильником 15 часов, после чего прибавлена вода и большая часть метанола отогнана. Остаток подкислен соляной кислотой, выделившееся вещество растворено в эфире, эфирный раствор высушен серноокислым натрием. После концентрирования раствора получено 47,6 г (96,6%) бесцветных кристаллов кислоты (VI), плавящихся при 115° (в литературе [10] указана т. пл. 115°).

*Диэтиловый эфир 4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен-транс-1,2-дикарбоновой кислоты (VII)*. Аналогично получению эфира (V) из 35,8 г кислоты (VI) в 85 мл безводного спирта в присутствии 2,5 мл концентрированной серной кислоты получено 32,85 г (75,2%) эфира *транс*-строения (VII) в виде бесцветной жидкости с т. кип. 164—167° при 12 мм;  $d_4^{20}$  1,1620;  $n_D^{20}$  1,4788;  $M_{RD}$  найдено 63,60, вычислено 63,12. Найдено %: С 54,95; Н 6,70; Cl 13,60.  $C_{13}H_{17}O_4Cl$ . Вычислено %: С 55,27; Н 6,50; Cl 13,60.

*цис-1,2-Диметил-4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен (VIII)*. К раствору 31,5 г алюмогидрида лития и 1100 мл эфира при перемешивании постепенно прилит раствор 135 г эфира (V) в 200 мл сухого эфира. Перемешиваемая смесь кипятится 6 часов, после охлаждения разложена прибавлением 100 мл воды, эфирный слой слит с осадка и последний несколько раз промыт эфиром. Соединенный эфирный раствор высушен серноокислым натрием и растворитель почти полностью отогнан. Из остатка выпали бесцветные кристаллы гликоля (VIII). Получено 89 г (97,2%) вещества с т. пл. 87—88°. Найдено %: С 54,28; Н 7,23; Cl 20,02.  $C_8H_{13}O_2Cl$ . Вычислено %: С 54,38; Н 7,36; Cl 20,17.

*транс-1,2-Диметил-4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексен (IX)*. Аналогичным образом, восстановлением 60 г эфира (VII) раствором 11 г алюмогидрида лития в 350 мл эфира получено 36 г (40,0%) гликоля *транс*-строения (IX); бесцветные кристаллы с т. пл. 82—83°. Найдено %: С 54,23; Н 7,45; Cl 19,94.  $C_8H_{13}O_2Cl$ . Вычислено %: С 54,38; Н 7,36; Cl 20,17.

Смешанная проба стереоизомерных гликолей (VIII) и (IX) плавилась при 73—74°.

*Диацетат цис-1,2-диметил-4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексена (X)*. Смесь 30 г гликоля (VIII), 1 мл пиридина и 52 г уксусного ангид-

рида нагревалась 48 часов при 100°, после чего в вакууме водоструйного насоса отогнаны уксусная кислота и избыток ангидрида, а остаток разогнан в вакууме. Получено 32 г (72,7<sup>0</sup>%) диацетата (X), перегнавшегося в пределах 165—170° при 5 мм;  $d_4^{20}$  1,1735;  $n_D^{20}$  1,4888;  $MR_D$  найдено 64,10, вычислено 63,12. Найдено %: С 54,95; Н 6,63; Cl 13,88.  $C_{13}H_{17}O_4Cl$ . Вычислено %: С 55,27; Н 6,52; Cl 13,62.

*Диацетат транс-1,2-диметиллол-4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексена (XI)*. Ацетилизированием в тех же условиях 15 г транс гликоля (IX), 26 г уксусного ангидрида получено 16 г (73,0<sup>0</sup>%) диацетата (XI) с т. кип. 185—190° при 13 мм;  $d_4^{20}$  1,1814;  $n_D^{20}$  1,4898;  $MR_D$  найдено 63,78, вычислено 63,12. Найдено %: С 55,41; Н 6,30; Cl 13,50.  $C_{13}H_{17}O_4Cl$ . Вычислено %: С 55,27; Н 6,52; Cl 13,62.

*бис-Хлорацетат цис-1,2-диметиллол-4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексена (XII)*. К раствору 40 г гликоля (VIII) в 150 мл хлороформа при перемешивании, по каплям прибавлен раствор 70 г хлорангидрида хлоруксусной кислоты в 50 мл того же растворителя. Смесь кипятилась с обратным холодильником 7 часов, затем была охлаждена, хлороформный раствор промыт разбавленным раствором ищелочи, затем водой и высушен сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 58 г (78,0<sup>0</sup>%) бис-хлорацетата (XII) в виде густой, мутной жидкости, перегнавшейся с небольшим разложением при 228—230°/7 мм;  $d_4^{20}$  1,1377;  $n_D^{20}$  1,5203;  $MR_D$  найдено 72,82, вычислено 72,85. Найдено %: С 43,35; Н 4,82; Cl 32,59.  $C_{13}H_{15}O_4Cl_2$ . Вычислено %: С 43,70; Н 4,54; Cl 32,32.

*бис-Хлорацетат транс-1,2-диметиллол-4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексена (XIII)*. В тех же условиях ацетилизированием 36 г гликоля (IX) 63 г хлорацетилхлорида в 200 мл хлороформа получено 50 г (74,6<sup>0</sup>%) бис-хлорацетата (XIII); густая, мутная жидкость с т. кип. 235—238° при 9 мм;  $d_4^{20}$  1,1747;  $n_D^{20}$  1,5193;  $MR_D$  найдено 72,82, вычислено 72,85. Найдено %: С 43,45; Н 4,79; Cl 32,35.  $C_{12}H_{15}O_4Cl_2$ . Вычислено %: С 43,70; Н 4,54; Cl 32,32.

*бис-Аминокетаты стереоизомерных 1,2-диметиллол-4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексенов (XIV) и (XV)*. К перемешиваемому и охлаждаемому льдом раствору 0,05 моля хлорацетата (XII) или (XIII) в 50 мл сухого бензола по каплям прибавлялось 0,25 моля амина (в опыте с диметиламином был прибавлен большой избыток 20%-ного бензольного раствора амина). Реакционная смесь оставлялась на ночь, после чего кипятилась с обратным холодильником 4 часа. Раствор, охлажденный до комнатной температуры, отфильтровывался от осадка соли и осадок несколько раз промывался сухим эфиром, который затем присоединялся к основному бензольному раствору. После отгонки растворителей продукт перегонялся в вакууме. Аминоэфиры (XIV) и (XV) получались в виде бесцветных густых жидкостей. Выходы и свойства полученных оснований указаны в таблице.

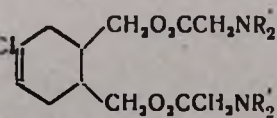
Йодметилаты получались в ацетоновом растворе.



R'	Конфигурация	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	$d_4^{20}$
CH <sub>3</sub>	<i>цис</i>	81,2	218—20/5	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl	1,1382
	<i>транс</i>	69,8	223—25/5	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl	1,1246
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>цис</i>	40,0	241—45/5	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl	1,0745
	<i>транс</i>	40,9	230—35/5	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl	1,0798
R'--R''- пента- метилен	<i>цис</i>	69,5	270—72/5	C <sub>22</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl	1,1444
	<i>транс</i>	69,5	275—80/5	C <sub>22</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl	

\* Йодметилат сильно гигроскопичен.

Таблица



п <sup>20</sup> <sub>D</sub>	MR <sub>D</sub>		А н а л и з. ‰						Йодметилат		
	найде- но	вычис- лено	найде- но			вычислено			Т. пл., °С	Йод, ‰	
			С	Н	Н	С	Н	Н		най- дено	вычис- лено
1,4978	89,29	89,47	55,66	8,10	9,16	55,41	7,79	8,80	176	39,70	40,20
1,4941	89,80	89,47	55,39	7,71	9,37	55,41	7,79	8,80	205	40,74	40,20
1,4922	108,84	107,94	60,00	9,00	7,34	59,60	8,69	6,95	*		
1,4928	108,41	107,94	59,32	8,58	7,11	59,60	8,69	6,95	*		
1,5120	111,96	112,78	61,80	8,41	6,49	61,90	8,20	6,56	105—10	36,55	35,75
			61,90	8,00	6,69	61,90	8,20	6,56	97—100	36,38	35,75

ՔՐՈՐԱՅՐԻԱՊԵՍ ԱԿՏԻՎ ՍՏԵՐԵՈՄԵՐ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

II. ՍՏԵՐԵՈՄԵՐ 1,2-ԿԻՄԵԹԻԼՈՒ-4-ՔԼՈՐ-ՆԷ-ՑԻԿԼՈՂԵՔՍԵՆՆԵՐԻ ԱՄԻՆԱԱՑԵՏԱՏՆԵՐ

Հ. Է. ԱՂԱՑԱՆ, Ա. Փ. ՐՈՅԱԶՅԱՆ, Ս. Գ. ՃՇՄԱՐԻՏՅԱՆ ԵՎ Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Քլորապրեների և մալեինաթթվի անհիդրիդի կոնդենսման պրոդուկտից սինթեզվել են ստերեոմեր 1,2-դիմեթիլոլ-4-քլոր-ՆԷ-ցիկլոհեքսենների դիմեթիլ- և պիպերիդիլամինացետատներ:

Այդ միացություններն ստացվել են նրանց շորրորդային աղերի հետագա ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության նպատակով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Barlow, H. Ing, Brit. J. Pharmacol., 3, 298 (1949).
2. W. Paton, E. Zalms, Brit. J. Pharmacol., 4, 381 (1949).
3. С. М. Вишняков, М. Я. Михельсон, Е. К. Рожкова, Р. С. Рыболовлев. Бюллетень экспериментальной биологии и медицины, 23, № 3, 52 (1952).
4. Р. С. Рыболовлев, Фарм. и токс., 15, № 3, 9; № 6, 30 (1952).
5. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, в сборнике „Дитилин и опыт его клинического применения“, АН АрмССР, Ереван, 1957, стр. 7.
6. D. Bovet, F. Bovet-Nitti, S. Guarino, V. Longo, M. Marotta, Rend. ist. Super. Sanit., 12, 106 (1949); D. Bovet, F. Bovet-Nitti, S. Guarino, V. Longo, R. Fusco, Arch. Int. Pharmacodyn., 88, 1 (1951).
7. L. M. Rice, A. Popovici, M. Rubln, Ch. F. Geschickter, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., 74, 3025 (1952).
8. B. A. Carothers, J. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby, J. Am. Chem. Soc., 53, 4203 (1931); Патент США, 1.967.862; С. А., 28, 5994 (1934).
9. G. E. Ficken, H. France, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1954, 3730.
10. Л. Г. Рашидян, Г. Т. Татевосян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 379 (1965).
11. G. A. Haggis, J. N. Owen, J. Chem. Soc., 1953, 389; W. J. Bailey, H. R. Golden, J. Am. Chem. Soc., 75, 4780 (1953); W. J. Bailey, Ch. King, J. Am. Chem. Soc., 77, 73 (1955).
12. S. F. Birch, R. A. Dean, E. V. Whitehead, J. Org. Chem., 19, 1449 (1954).

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XVII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ 2,3-ДИХЛОРТЕТРАГИДРОФУРАНА К СТИРОЛУ, *п*-МЕТИЛСТИРОЛУ И 1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ВИНИЛФТАЛАНУ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

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

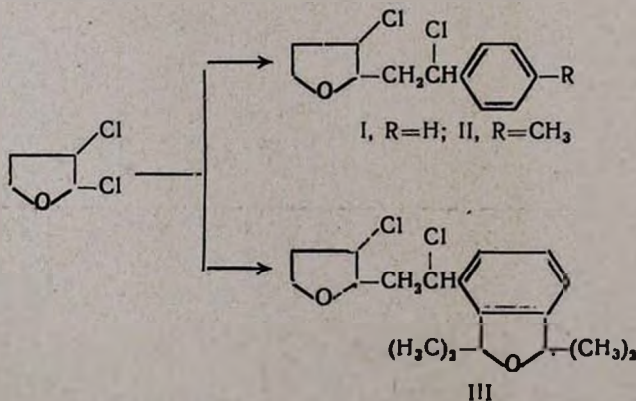
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 12 VII 1967

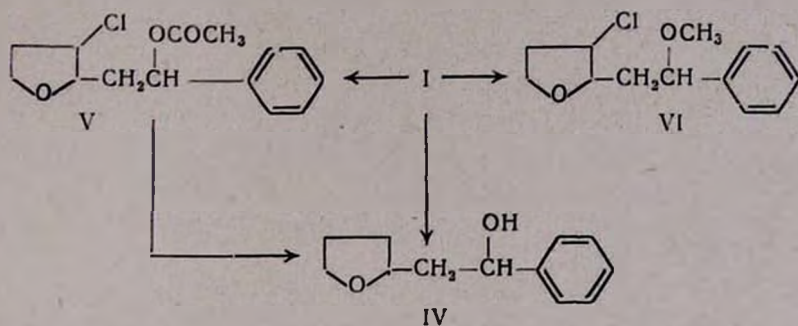
Показано, что 2,3-дихлортetraгидрофуран присоединяется к стиролу, *п*-метилстиролу и 1,1,3,3-тетраметил-4-винилфталану по правилу Марковникова, с образованием 1-хлор-1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана (I), 1-хлор-1-*п*-толил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана (II) и 1-хлор-1-(1',1',3',3'-тетраметил-4'-фталил)-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана (III), соответственно. Изучены некоторые превращения хлоридов (I, II, III). Взаимодействием последних с первичными аминами получены бигетероциклические продукты (тетрагидрофуропиirroлидины (VIII)).

Табл. 1. библи. ссылок 2.

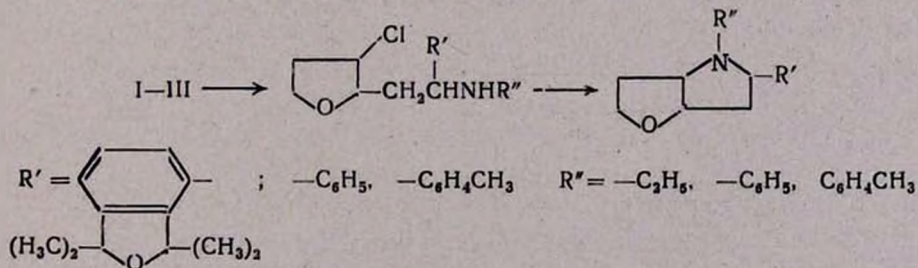
Известно, что  $\alpha$ -хлорэфиры присоединяются к стиролу по правилу Марковникова [1]. Было показано также, что 2,3-дихлортetraгидрофуран вступает в реакцию с сопряженными диолефинами аналогично  $\alpha$ -хлорэфирам [2]. В настоящей работе установлено, что 2,3-дихлортetraгидрофуран, в присутствии хлористого цинка, в растворе сухого эфира присоединяется к стиролу, *п*-метилстиролу и 4-винилфталану по правилу Марковникова, с образованием продуктов присоединения с хорошими выходами. Отметим, что для избежания осмоления продуктов реакции необходимо перед удалением растворителя пропустить эфирные растворы продуктов реакции через слой окиси алюминия.



1-Хлор-1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этан (I) гидролизуется в растворе карбоната калия с образованием 1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этанола-1 (IV). Последний получается также гидролизом 1-фенил-1-ацетокси-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана (V), в свою очередь полученного взаимодействием 1-хлор-1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана с ацетатом натрия в растворе уксусной кислоты. Кроме того, хлорид (I) вступает в реакцию с метиловым спиртом в присутствии едкого кали, образуя 1-фенил-1-метокси-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этан (VI).



Интересные результаты получаются при взаимодействии аминов с 1-хлор-1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-этаном (I). Все наши попытки заместить атом хлора вторичными аминами остались безрезультатными. При этом обратно получается не вошедший в реакцию исходный хлорид (I). Однако реакция хорошо протекает с первичными аминами (этиламин, анилин, *n*-толуидин); при этом получают продукты, которые не содержат хлора. В ИК спектрах отсутствует NH группа. На основании этого и результатов элементарного анализа предполагаем, что образующиеся 1-фенил-1-амино-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этаны (VII) подвергаются внутримолекулярной циклизации с отщеплением хлористого водорода и образованием бигетероциклических продуктов—тетрагидрофуропирролидинов (VIII).



### Экспериментальная часть

1-Хлор-1-фенил-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этан (I). К раствору 42,3 г (0,3 моля) 2,3-дихлортetraгидрофурана в 80 мл сухого эфира в присутствии 1 г свежерасплавленного хлористого цинка, по

каплям, прибавлено 31,2 г (0,3 моля) свежеперегнанного стирола. Реакционная масса интенсивно перемешивалась в течение 15 часов при 35—38°. После окончания реакции эфирный экстракт продукта реакции многократно промыт водой, высушен сульфатом магния, на следующий день пропущен через колонку (15×2,5 см) окиси алюминия. После удаления растворителя получено 55 г (74,8%) 1-хлор-1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана, т. кип. 134—136° при 2 мм,  $n_D^{20}$  1,5480;  $d_4^{20}$  1,2113.  $M_{RD}$  64,22, вычислено 63,25. Найдено %: Cl 28,94.  $C_{12}H_{14}Cl_2O$ . Вычислено %: Cl 28,98. Остаток—5 г смолы.

*1-Хлор-1-п-толил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этан (II)*. К смеси 80 мл сухого эфира, 34 г 2,3-дихлортetraгидрофурана и 1 г хлористого цинка прибавлено по каплям 28 г п-метилстирола. После проведения реакции и обработки вышеописанным способом получено 45 г (72%) 1-хлор-1-п-толил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана; т. кип. 157—158° при 4 мм,  $n_D^{20}$  1,5475;  $d_4^{20}$  1,1887.  $M_{RD}$  69,12, вычислено 67,87. Найдено %: Cl 26,96.  $C_{12}H_{16}Cl_2O$ . Вычислено %: Cl 27,41. Остаток—6,3 г смолы.

*1-Хлор-1-(1',1',3',3'-тетраметил-4'-фталил)-2-(3''-хлор-2''-тетрагидрофурил)этан (III)*. Из 28,2 г 2,3-дихлортetraгидрофурана и 40,4 г 1,1,3,3-тетраметил-4-винилфталана в 100 мл сухого эфира, в присутствии 1,5 г хлористого цинка вышеописанным способом получено 35 г (51,0%) 1-хлор-1-(1',1',3',3'-тетраметил-4'-фталил)-2-(3''-хлор-2''-тетрагидрофурил)этана (III); т. кип. 166—168° при 3 мм, т. пл. 84—85° (из петрол. эфира). Найдено %: C 63,35; H 6,91; Cl 20,60. Вычислено %: C 62,97; H 7,00; Cl 20,70. Выделено также 12,5 г не вошедшего в реакцию 1,1,3,3-тетраметил-4-винилфталана и 3 г смолы.

*1-Фенил-1-ацетокси-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этан (V)*. Смесь 12,25 г хлорида (I), 4,1 г ацетата натрия и 15 мл уксусной кислоты кипятилась с обратным холодильником при 100° в течение 16 часов. После удаления растворителя в слабом вакууме продукт реакции экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния и пропущен через колонку (15×2,5 см) с окисью алюминия. Получено 9,5 г (70,8%) 1-фенил-1-ацетокси-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана (V); т. кип. 157—159° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,6050. Найдено %: Cl 13,00.  $C_{14}H_{17}ClO_3$ . Вычислено %: Cl 13,22.

*1-п-Толлил-1-ацетокси-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этан (V)*. Из 13 г хлорида (II), 4,1 г ацетата натрия в 15 мл уксусной кислоты вышеописанным способом получено 9,3 г (65,9%) 1-п-толил-1-ацетокси-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана; т. кип. 166—167° при 2,5 мм;  $n_D^{20}$  1,5990. Найдено %: Cl 12,98.  $C_{15}H_{19}ClO_3$ . Вычислено %: Cl 12,56.

*1-Фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этанол-1 (IV)*. 5 г 1-фенил-1-ацетокси-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана (V) гидролизовано в 45 мл 10%-ного водного раствора едкого кали в течение 12 часов при 60—65°. После обычной обработки получено 2,9 г (63,0%) 1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этанола-1; т. пл. 67—68° (из

петрол. эфира). Найдено %: Cl 15,20.  $C_{12}H_{13}ClO_2$ . Вычислено %: Cl 15,67.

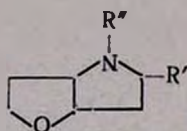
*1-Метокси-1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этан (VI).*

К смеси 1,85 г порошкообразного едкого кали и 15 мл метанола по каплям прибавлено 8 г хлорида (I). Реакция длилась 15 часов при 60—65°. После обработки получено 4,3 г (61,4%) 1-метокси-1-фенил-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этана; т. кип. 141—143° при 5 мм;  $n_D^{20}$  1,5650. Найдено %: Cl 16,15.  $C_{13}H_{17}ClO_2$ . Вычислено %: Cl 16,38.

*Тетрагидрофуро-(3,2-*b*)-1,2-дизамещенные пирролидины (VIII).*

Смесь 0,1 моля одного из хлоридов (I—III) и 0,3 моля первичного амина (этиламин, анилин, *n*-толуидин) в 30—35 мл сухого этанола нагревалась при 60—65° (в случае этиламина опыт проводился в запаянной ампуле) в течение 12—15 часов. После удаления этанола под уменьшенным давлением остаток подкислен концентрированной соляной кислотой. Нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. Водный раствор солей органических оснований нейтрализован поташем; полученные амины экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. Из экстракта нейтральных продуктов получены не вошедшие в реакцию хлориды (I, II, III). Выходы и константы полученных тетрагидро(3,2-*b*)-1,2-двухзамещенных пирролидинов приведены в таблице.

Таблица



R''	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	31,8	пикрат* 86—77 (этанол)	54,65	5,02	12,13	54,05	4,95	12,55
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	31,5	114—115 (этанол)	81,43	7,12	5,00	81,50	7,17	5,28
<i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	24,2	74—75 (этанол)	81,60	7,68	5,10	81,72	7,52	5,01
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	39,3	Густая** жидкость	81,59	7,71	5,07	81,72	7,52	5,01
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O	23,4	193—194 (этанол)	78,89	8,11	3,76	79,33	7,98	3,85

\* Т. кип. 120—122°/4 мм;  $n_D^{20}$  1,5370;  $d_4^{20}$  1,0478; MR<sub>D</sub> 64,67; выч. 64,73.

\*\* Т. кип. 190—192°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,6060.

## ՉՀԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XVII, 2,3-ԴԻՔԼՈՐՏԵՏՐԱԶԻԻՐՈՅՈՒՐԱՆԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈՒԽՆ, պ-ՄԵԹԻԼՍՏԻՐՈՒԽՆ ԵՎ 1, 1, 3, 3-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-4- ՎԻՆԻԼՅԹԱԼԱՆԻՆ, ՍՏԱՑՎԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԳՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ռ. 2. ԿՈՒՌՑԱՆ, 2. 2. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ և Ս. 2. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

## Ա մ փ ո փ ու մ

2,3-Դիքլորտետրահիդրոֆուրանը ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում է ստիրոլին, պ-մեթիլստիրոլին և 1, 1, 3, 3-տետրամեթիլ-4-վինիլֆթալանին Մարկովնիկովի կանոնի համաձայն, գոյացնելով 1-քլոր-1-ֆենիլ-2-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)էթան (I), 1-քլոր-պ-տոլիլ-2-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)էթան (II) և 1-քլոր-1-(1', 1', 3', 3',-տետրամեթիլ-4'-ֆթալիլ)-2-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)էթան (III):

1-Ֆենիլ-2-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)էթանով-1-ը (IV) ստացվում է 1-ֆենիլ-1-ացետոֆաի-2-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)էթանի (V) հիդրոլիզով, իսկ (V) միացությունը քլորիդը նատրիումի ացետատի հետ քացախաթթվի միջավայրում տաքացնելիս:

Առաջնային ամինների հետ (էթիլամին, անիլին պ-տոլուիդին) (I), (II) և (III) քլորիդների փոխազդումով ստացվել են մի շարք երկհետերոցիկլիկ միացություններ (VIII) —տետրահիդրոֆուրո-(3,2-ն)-1,2-երկտեղակալված պիրոլիդիններ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Ա. Վարտանյան, Փ. Վ. Դանյան, Изв. АН АрмССР, 15, 443 (1962); Арм. хим. ж., 19, 286 (1966).
2. Ս. Ա. Վարտանյան, Ա. Օ. Թոսույան, Լ. Գ. Մեսրոպյան, Ր. Ա. Կուրոյան, Изв. АН АрмССР, 18, 227 (1965); Ս. Ա. Վարտանյան, Ր. Ա. Կուրոյան, Ա. Օ. Թոսույան, Арм. хим. ж., 20, 212 (1967); Ս. Ա. Վարտանյան, Ա. Օ. Թոսույան, Ր. Ա. Կուրոյան, ЖОргХ, 2, 610 (1966).



ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ

С. Г. МАЦОЯН и Альб. А. СААКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 25 III 1968

Исследована полимеризация некоторых кислород-, серу- и азотсодержащих пяти- и шестичленных гетероциклических винилэтинилкарбинолов в блоке и в растворе в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты при температуре 60—80°. Изучены свойства образующихся полимеров.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Ранее нами было показано, что при радикальной полимеризации винилэтинилкарбинолов алифатического, алициклического и ароматического рядов образуются непердельные высокомолекулярные растворимые полимеры, содержащие циклические звенья в основной цепи [1—3]. Полимеризация гетероциклических винилэтинилкарбинолов и свойства их полимеров оставались до сих пор неизученными. Для восполнения этого пробела в настоящей работе исследована радикальная полимеризация некоторых винилэтинилкарбинолов гетероциклического ряда — 2,2,5,5-тетраметил-3-винилэтинилтетрагидрофуранола-3 (ТМВЭТГФ), 2,2-диметил-4-винилэтинилтетрагидропиранола-4 (ДМВЭТГП), 2,2-диметил-4-винилэтинилтетрагидропиранола-4 (ДМВЭТГП) и двух стереоизомеров 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидола-4 (ТМВЭП).

Для оценки способности указанных соединений к радикальной полимеризации изучалась зависимость глубины превращения от продолжительности полимеризации и от характера инициатора в выбранных стандартных условиях. На рисунках 1—3 изображены кинетические кривые полимеризации гетероциклических винилэтинилкарбинолов в метанольном растворе (50%) в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в интервале температур от 60 до 80°. При сопоставлении кинетических кривых (рис. 1) видно, что тетрагидропирановый мономер (ДМВЭТГП) полимеризуется заметно быстрее тетрагидрофуранового мономера (ТМВЭТГФ). Такой факт наблюдается и в случае полимеризации алифатических и алициклических винилэтинилкарбинолов, что было объяснено наличием в них гидроксильных групп, способствующих образованию водородных связей. Вероятно и в этом случае увеличение объема гетероциклического кольца создает пространственный эффект, приво-

дящий к ослаблению водородных связей, что в свою очередь способствует подвижности мономерных молекул к растущим радикалам.

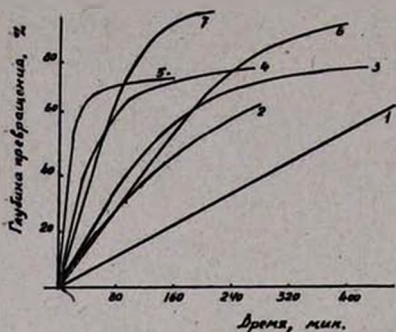


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации в растворе, концентрация инициатора 2 мол.  $\%$ , концентрация мономеров в метаноле 50 вес.  $\%$ . 1 — ТМВЭТГФ, в присутствии ПБ, при 60°; 2 — ДМВЭТГП, в присутствии ПБ, при 60°; 3 — ДМВЭТГП, в присутствии ДАК, при 70°; 4 — ДМВЭТГП, в присутствии ПБ, при 70°; 5 — ДМВЭТГП, в присутствии ПБ, при 80°; 6 — ТМВЭТГФ, в присутствии ПБ, при 70°; 7 — ТМВЭТГФ, в присутствии ПБ, при 80°.

тельности „жизни“ макрорадикалов, обусловленным, очевидно, наличием атома серы в мономере.

Из рисунка 1 видно также, что скорость полимеризации зависит от природы инициатора. Так, ДМВЭТГП в присутствии ПБ полимеризуется значительно быстрее, чем в присутствии ДАК.

Интересно отметить, что полимеризацию сернистого аналога ДМВЭТГП, т. е. ДМВЭТГТП в присутствии ПБ осуществить невозможно вследствие быстрой дезактивации перекисного инициатора (очевидно, из-за образования сульфона). Кинетические кривые полимеризации ДМВЭТГТП (см. рис. 2) в присутствии азоинициатора (ДАК) заметно отличаются от кинетических кривых с плавным ходом кислород- и азотсодержащих гетероциклических винилэтилкарбинолов (рис. 1 и 3); в случае ДМВЭТГТП по мере образования полимера наблюдается самоускорение процесса (S-образные кривые), что связано с возрастанием дли-

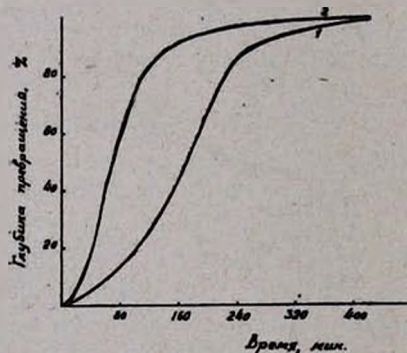


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ДМВЭТГТП, в растворе, в присутствии 2 мол.  $\%$  ДАК, концентрация мономера в метаноле 50 вес.  $\%$ : 1 — при 70°; 2 — при 80°.

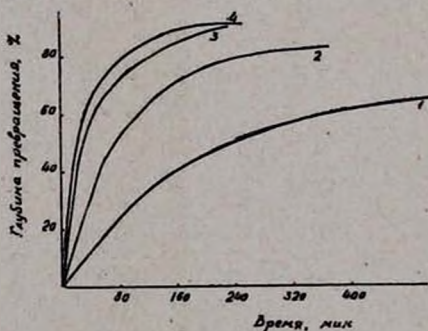


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ТМВЭП, в растворе, в присутствии 2 мол.  $\%$  ДАК, концентрация мономера в метаноле 50 вес.  $\%$ . Низкоплавкий стереоизомер; 1 — при 60°; 2 — при 70°; 3 — при 80°. Высокоплавкий стереоизомер; 4 — при 80°.

Как видно из рисунка 3, низкоплавкий и высокоплавкий изомеры ТМВЭП при температуре 80° полимеризуются почти с одинаковой скоростью. По-видимому, у обоих стереоизомеров реакционные центры, т. е. винилэтинильные группировки имеют одно и то же пространственное расположение (конфигурацию) по отношению к пиперидиновому кольцу.

Все полученные полимеры представляют собой белые порошки, растворимые в метаноле, ацетоне, диметилформамиде.

Полимеры стереоизомерных ТМВЭП образуют растворимые в воде хлоргидраты (т. разм. 200—225°). Как видно из данных таблицы, условия полимеризации значительно влияют на характеристическую вязкость ( $[\eta]$ ), температуру размягчения (т. разм.) и температуру стеклования (т. с.) полимеров. На свойства полученных полимеров влияет также природа гетероциклического остатка исходного мономера. В ИК-спектрах полимеров, наряду с полосой поглощения двузамещенной несопряженной тройной связи (вблизи 2220 см<sup>-1</sup>), имеется частота однозамещенной двойной

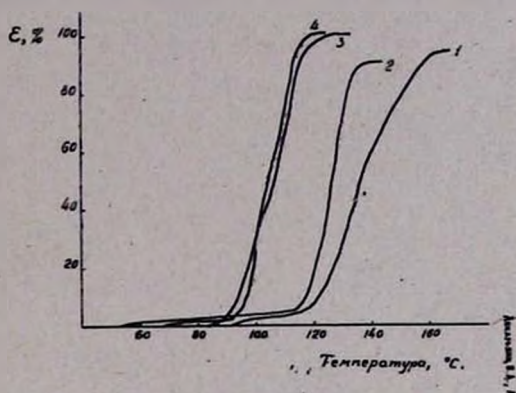


Рис. 4. Термомеханические кривые полимеров: 1—ТМВЭП (низкоплавкий); 2—ТМВЭП (высокоплавкий); 3—ДМВЭТГП; 4—ТМВЭТГФ.

Таблица

Влияние условий полимеризации на некоторые свойства полимеров гетероциклических винилэтинилкарбинолов

Мономер	Условия полимеризации	[ $\eta$ ] полимера	Т. разм., °C	Т. с., °C	Валентные колебания (в полимерах), см <sup>-1</sup>	
					(C=C) <sub>v</sub>	(C≡C) <sub>v</sub>
ТМВЭТГФ	В блоке, 0,5 мол. % ПБ при 80°	0,46	135—148			
	в блоке, 0,5 мол. % ДАК при 80°	0,51	140—157			
	В растворе, в метаноле, концентрация метанола 50%, 2 мол. % ПБ при 60°	0,17	124—143	92,0	1646	2211
	То же при 80°	0,12	120—137	—	1650	2215
ДМВЭТГП	То же при 60°	0,09	132—163	—	1644	2221
	То же при 80°	0,06	120—143	97,0	1647	2218
ТМВЭП (низкоплавкий)	В растворе, в метаноле, концентрация метанола 50%, 2 мол. % ДАК при 60°	0,24	150—165	115	1646	2221
	То же при 80°	0,11	135—165	—	1646	2222
ТМВЭП (высокоплавкий)	То же	—	138—170	120	1645	2219

связи циклопентеновых колец ( $1645-1650 \text{ см}^{-1}$ ). Эти данные дают основание предполагать, что полимеризация гетероциклических винилэтинилкарбинолов протекает по цепному—циклическому механизму, предложенному для полимеризации алифатических и алициклических винилэтинилкарбинолов [1—3].

Следует отметить, что продукты полимеризации кислород-, серу-, и азотсодержащих гетероциклических винилэтинилкарбинолов с различными молекулярными весами могут представить интерес для получения биологически активных полимеров.

### Экспериментальная часть

Синтез ТМВЭТГФ [4], ДМВЭТГП [5], ДМВЭТГТП [6] и стереоизомерных ТМВЭП (с т. пл.  $80-81^\circ$  и  $97-98^\circ$ ) [7] осуществляли по известным прописям. Для полимеризации мономеры были использованы после двухкратной перегонки или перекристаллизации. Инициаторы полимеризации (ПБ и ДАК) очищали перекристаллизацией продажных препаратов.

Полимеризацию мономеров в массе или в растворе проводили обычным путем в стеклянных ампулах. После термостатирования в течение определенного времени полимеры выделяли осаждением из ацетоновых растворов в петролейном эфире, а в случае полимеров стереоизомерных пиперидолов—из метанольных растворов в диэтиловом эфире. Осевшие полимеры отфильтровывали и после повторного очищения сушили при  $54^\circ$  в вакууме ( $10-20 \text{ мм}$ ) до постоянного веса. Глубину превращения устанавливали по весу полученного полимера. Характеристические вязкости полученных полимеров были определены с помощью вискозиметра Оствальда в метанольном растворе при  $20^\circ$ . Температуры размягчения определяли нагреванием образцов полимеров в запаянном капилляре. Температуры стеклования определяли термомеханическим методом (см. рис. 4) на приборе Цетлина [8] при постоянно действующей нагрузке  $0,344 \text{ кг/см}^2$ .

ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ Ե ԱԼԲ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ի Վ

Ուսումնասիրված է հետերոցիկլիկ շարքի մի քանի վինիլացետիլենային սպիրտների՝ 2, 2, 5, 5- տետրամեթիլ-3-վինիլէթինիլտետրահիդրոֆուրանոլ-3-ի, 2, 2-դիմեթիլ-4-վինիլէթինիլտետրահիդրոպիրանոլ-4-ի, 2, 2-դիմեթիլ-4-վինիլէթինիլտետրահիդրոթիոպիրանոլ-4-ի և 2, 2, 5-տրիմեթիլ-4-վինիլէթինիլպիրոլ-4-ի երկու ստերեոիզոմերների ռադիկալային պոլիմերացումը զանգված-

ծում (րլոկում) և լուծույթում: Գտնված է, որ բոլոր դեպքերում ստացվում են փոշենման լուծելի զծային պոլիմերներ:

Պարզված է, որ հետերոցիկլիկ օղակի մեծացումը մեծացնում է պոլիմերացման ընդունակությունը: Գտնված է, որ պիպերիդոլային երկու ստերեոիզոմերները պոլիմերվում են համարյա նույն արագությամբ:

Ուսումնասիրված են ստացված պոլիմերների հատկությունները և ցույց է տրված, որ նշված հետերոցիկլիկ վինիլացետիլենային սպիրտների պոլիմերացումն ընթանում է ալիֆատիկ, ալիցիկլիկ, ինչպես նաև արոմատիկ շարքի վինիլէթիլիկարբինոլների համար մեր առաջարկած գծային-ցիկլիկ մեխանիզմով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морзян, А. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 405 (1962).
2. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 676 (1964).
3. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 60 (1965).
4. И. Н. Назаров, С. Г. Мацюян, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 27, 296 (1957).
5. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 129 (1943).
6. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гурович, ЖОХ, 20, 376 (1950).
7. И. Н. Назаров, В. Я. Райгородская, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 504.
8. Б. Л. Цетлин, В. Н. Гаврилов, Н. А. Великова, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1956).

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

ХІХ. НЕКОТОРЫЕ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫЕ ПИПЕРАЗИНЫ

А. Л. МНДЖОЯН, В. Г. АФРИКЯН, М. Т. ГРИГОРЯН и Ю. З. ТЕР-ЗАХАРЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 22 III 1968

С целью исследования симпатолитических и адренолитических свойств получены моно- и дизамещенные пиперазины. Монозамещенные пиперазины синтезированы взаимодействием N-диалкиламино-, морфолино-, пиперидино-, пирролидиноэтил-, N-диалкиламинопропилхлоридов с формилпиперазином с последующим отщеплением формильной группы.

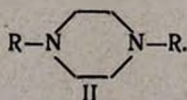
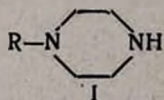
Дизамещенные пиперазины аналогичного строения синтезированы действием хлорангидридов хлоруксусной и β-хлорпропионовой кислот на пиперазин. Промежуточные 1,4-бис-(хлорацетил- и β-хлорпропионил)пиперазиламида введены в реакцию с соответствующими аминами с дальнейшим восстановлением amino-амидов алюмогидридом лития.

Исследование фармакологических свойств препаратов не выявило заметного симпатолитического, адренолитического и транквилизирующего действия. Испытание антибактериальных свойств на грамположительных и грамотрицательных микроорганизмах также показало сравнительно небольшую активность.

Табл. 3, библиограф. ссылки 3.

Ранее нами были описаны некоторые алкил-, p-алкоксибензилпиперазиламида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты и продукты их восстановления [1]. Вещества обладают симпатолитическими и адренолитическими свойствами. Некоторые из них снимают эффект адреналина на 100% на веко кошки в течение двух и более часов. При этом переход от amino-амидов к соответствующим аминам повышает адренолитические свойства.

С целью расширения исследований в области синтеза производных пиперазина получены 1-диалкиламиноэтил-, 1-диалкиламинопропил-, морфолино-, пиперидино-, пирролидиноэтилпиперазины (I). Получены также дизамещенные 1,4-бис-диалкиламиноэтил-, диалкиламинопропил-, морфолино-, пиперидино-, пирролидиноэтилпиперазины (II).



$R = (CH_3)_2N(CH_2)_n; (C_2H_5)_2N(CH_2)_n; OC_4H_9N(CH_2)_2; C_3H_{10}N(CH_2)_2;$   
 $C_4H_9N(CH_2)_2 \quad n = 2, 3.$

Для синтеза монозамещенных пиперазинов мы исходили из 1-формилпиперазина и диалкиламиноалкил-, морфолино-, пиперидино-, пирролидинэтилхлоридов (табл. 1) с дальнейшим отщеплением формильной группы 10%-ной соляной кислотой методом, описанным нами ранее [2] (табл. 3).

Для синтеза дизамещенных пиперазинов были необходимы исходные 1,4-бис(хлорацетил, хлорпропионил)пиперазины. Последние, описанные Хазардом [3], получены из пиперазингидрата и хлорангидридов хлорокислот в присутствии углекислого натрия в эфире с выходом 60, 65% соответственно. Использование безводного пиперазина в абсолютном бензоле позволило нам повысить выход 1,4-бис(хлорацетил и хлорпропионил) пиперазинов до 82 и 77%.

Хлорпродукты далее вводились в реакцию в запаянных трубках с диалкиламинами, а также, в случае ацетилпроизводных, с морфолином, пиперидином, пирролидином. Выход амидов колебался от 64 до 83% теории (табл. 2).

Амино-амиды восстанавливались до соответствующих аминов (табл. 3) алюмогидридом лития с выходом 62—74%. Амины не полностью извлекаются из воды вследствие очень хорошей растворимости. Из моно- и дизамещенных пиперазинов и промежуточных формильных производных и амино-амидов получены растворимые соли; хлоргидраты, йодаклаты, большинство из которых выделено в кристаллическом виде (табл. 1, 2, 3).

В экспериментальной части описаны общие способы получения промежуточных и конечных продуктов.

Исследование адренолитических и симпатолитических свойств полученных соединений проведено на семявыносящем потоке крысы. Выяснено, что они не оказывают заметного влияния на сокращение потока, вызванное введением адреналина и раздражением симпатических нервов. Вещества также не обладают выраженным транквилизирующим действием, не влияют на температуру тела и мышечный тонус животных.

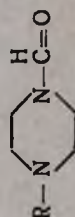
Испытание антибактериальных свойств проведено на грамположительных и грамотрицательных микроорганизмах. В этом случае также не выявлено препаратов, обладающих сколько-нибудь активным действием.

### Экспериментальная часть

*1-Диалкиламиноалкил-, морфолино-, пиперидино-, пирролидиноэтил-4-формилпиперазины.* 1-Диалкиламиноалкил-, морфолино-, пиперидино-, пирролидиноэтил-5-формилпиперазины получают из соответствующих хлоридов с N-формилпиперазином [2] (табл. 1).

*1-Диалкиламиноалкил-, морфолино-, пиперидино- и пирролидиноэтилпиперазины* получают из вышеуказанных соединений отщеплением формильной группы 10%-ным раствором соляной кислоты [2] (табл. 3).

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ, %				Т. пл. хлорид-ратов, °C		
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		найдено	вычислено
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	62,0	150—152/3	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	1,0147	1,4962	53,35	53,39	58,72	58,36	10,49	10,34	22,45	22,69	249—250
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	89,4	157—158/3	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O	0,9899	1,4929	62,72	62,61	61,58	61,94	11,12	10,86	19,83	19,70	207—208
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	60,0	165—166/3	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O	1,0115	1,4980	57,75	58,01	59,90	60,26	10,41	10,62	21,27	21,08	213—214
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	60,0	159—160/3	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O	0,9896	1,4932	66,79	67,24	63,30	63,41	11,20	11,08	18,50	18,48	220—221
OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	66,0	190—191/3	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1,1112	1,5170	61,88	62,07	58,20	58,12	9,61	9,31	18,37	18,48	254—255
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	60,0	196—197/3	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O	1,0360	1,5138	65,46	65,04	63,57	63,97	10,22	10,29	19,00	18,65	270—272
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	61,2	168—169/3	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O	1,0395	1,5131	61,10	60,42	62,50	62,52	10,19	10,01	19,61	19,68	256—257





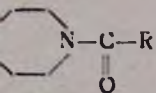
R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	С
				найдено
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$	64,0	122—123*	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$	56,08
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2$	68,0	43—44**	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2$	61,54
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$	82,1	98—99	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2$	59,42
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$	90,0	53—54***	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$	63,26
$\text{OC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2$	74,0	204—205	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4$	56,54
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2$	83,3	210—211	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2$	63,97
$\text{C}_4\text{H}_8\text{NCH}_2$	68,0	135—136	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2$	62,67

\* В литературе т. пл. 124° [3].

\*\* В литературе т. кип. 196—197°/0,7 мм [3].

\*\*\* В литературе т. пл. 59° [3].

Таблица 2

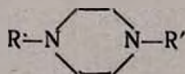


А н а л и з, %					Т. пл. солей, °С		
Н			N		хлор-гидратов	подметилатов	подэтилатов
вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
56,23	9,60	9,43	21,56	21,86	292--293	259--260	247--248
61,51	10,38	10,32	18,25	17,93	—	228--229	115--116
59,12	9,62	9,92	20,00	19,70	251--252	263--264	201--203
63,49	10,51	10,65	16,25	16,45	198--199	220--221	—
56,45	8,62	8,29	16,63	16,46	275--276	223--225	—
64,26	9,44	9,58	16,84	16,65	280--281	235--236	—
62,31	9,40	9,15	18,42	18,16	295--296	263--264	135--136

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм, т. пл., °C	Молекулярная формула	$d_4^{20}$
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$	H	62,9	78—79/3	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_3$	0,9168
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$	H	72,2	108—109/3	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}_3$	0,9075
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3$	H	60,0	90—91/3	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3$	0,9143
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3$	H	60,0	105—106/3	$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{N}_3$	0,9063
$\text{OC}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_2)_2$	H	60,0	135—136/3*	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$	—
$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2)_2$	H	65,4	119—120/3	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_3$	0,9771
$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_2)_2$	H	64,1	109—110/3	$\text{C}_{10}\text{C}_{21}\text{N}_3$	0,9689
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$		74,6	159—160/3	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4$	0,9010
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$		65,9	174—175/3	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_4$	0,8936
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3$		62,3	161—162/3	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4$	0,8970
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3$		66,1	180—181/3	$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_4$	0,8905
$\text{OC}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_2)_2$		67,5	115—117	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2$	—
$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2)_2$		65,4	93—94	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_4$	—
$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_2)_2$		73,5	80—81	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4$	—

\* После перегонки кристаллизуется т. пл. 61—61°.

Таблица 3



$\pi_{D}^{20}$	$MR_D$		А н а л и з, %						Т. пл. солей, °С		
	найде- но	вычис- лено	С		Н		N		хлор- гидратов	йодме- тилатов	йодэти- латов
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			
1,4798	48,71	48,76	60,87	61,12	12,39	12,18	26,48	26,73	255—257	275—278	204—205
1,4788	57,88	57,48	64,58	64,81	12,78	12,51	22,81	22,67	237—238	185—186	165—166
1,4802	53,24	52,86	63,35	63,10	12,68	12,35	24,54	24,53	250—252	—	—
1,4776	62,02	61,52	66,59	66,27	12,40	12,64	21,17	21,08	235—236	—	225—227
—	—	—	59,92	60,26	10,60	10,62	21,16	21,08	287—288	207—208	148—150
1,5050	59,90	59,90	67,30	66,96	11,90	11,75	21,68	21,29	248—249	195—196	136—137
1,5012	55,75	55,28	65,74	65,52	11,50	11,54	22,98	22,92	260—261	198—200	160—161
1,4771	71,63	71,17	63,52	63,13	12,10	12,36	24,85	24,54	277—278	270—272	240—241
1,4745	89,55	89,64	67,60	67,57	13,10	12,75	20,08	19,70	260—261	232—233	227—228
1,4768	80,61	80,41	66,02	65,68	12,86	12,58	21,68	21,85	290—291	—	—
1,4744	98,71	98,88	69,26	69,17	13,18	12,90	18,30	17,92	269—270	202—203	—
—	—	—	61,54	61,51	10,60	10,32	18,26	17,93	287—289	228—230	210—211
—	—	—	69,84	70,08	12,00	11,76	18,48	18,16	317—318	260—261	189—190
—	—	—	68,90	68,53	11,72	11,50	20,28	19,98	273—274	230—231	245—246

*1,4-бис-(Хлорацетил)пиперазин.* К раствору 0,5 моля хлорангидрида монохлоруксусной кислоты в 200 мл абсолютного бензола при перемешивании в течение часа прикапывают раствор 0,25 моля безводного пиперазина в 400 мл абсолютного бензола. При перемешивании смесь кипятят 8—10 часов. По окончании отфильтровывают, отгоняют растворитель и осадок многократно экстрагируют абсолютным бензолом кипячением в колбе на водяной бане. Полученный кристаллический продукт высушивают на воздухе. Т. пл. 137—138° (в литературе 135—137°) [3]. Выход 82,3% теории.

*1,4-бис-(Хлорпропионил)пиперазин.* Получают из 0,5 моля хлорангидрида  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты и 0,25 моля безводного пиперазина, аналогично методу, данному для 1,4-бис-(хлорацетил)пиперазина. Т. пл. 103—104° (в литературе 104°). Выход 77% теории.

*1,4-бис-(Диалкиламино-, морфолино-, пиперидино-, пирролидиноацетил- и пропионил-)пиперазины.* В стеклянную трубку помещают раствор 0,1 моля 1,4-бис-(хлорацетил или  $\beta$ -хлорпропионил)пиперазина в 100 мл абсолютного бензола, охлаждают льдом и прибавляют 0,4 моля диалкиламина, морфолина, пиперидина или пирролидина в 150 мл абсолютного бензола. Трубку запаивают и нагревают в кипящей водяной бане в течение 6—8 часов. По охлаждении отфильтровывают, отгоняют растворитель, и остаток перекристаллизуют из петролейного эфира (табл. 2).

*1,4-бис-(Диалкиламиноалкил-, морфолино-, пиперидино-, пирролидино-)этилпиперазины.* Раствор 0,05 моля 1,4-бис-(диалкиламино-, морфолино-, пиперидино-, пирролидино-)ацетилпиперазина в 100 мл абсолютного бензола или эфира медленно при перемешивании прикапывают к раствору 0,2 моля алюмогидрида лития в 250 мл абсолютного эфира. По окончании смесь кипятят на водяной бане в течение 5—6 часов. После охлаждения реакционной смеси, при перемешивании, осторожно, по каплям прибавляют 30—35 мл воды и затем 5—10 мл концентрированного раствора едкого натра. Получившуюся кашицеобразную массу многократно промывают эфиром. Соединенные эфирные растворы высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель, и остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

Хлоргидраты аминов осаждаются из эфирных растворов эфирным раствором хлористого водорода (рН 4—4,5).

Хлоргидраты аминок-амидов осаждаются в абсолютном ацетоне (табл. 1, 2, 3).

Йодалкилаты аминов осаждаются из эфирных растворов при стоянии с избытком йодистого алкила. Йодалкилаты аминок-амидов осаждаются в абсолютном ацетоне (табл. 2, 3).

ՀԵՏԱԳՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ  
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XIX. ՄԻ ՔԱՆԻ 1-ԵՎ 1,4-ՑԵՂԱԿԱԿՎԱԾ ՊԻՊԵՐԱԶԻՆՆԵՐ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Վ. Գ. ԱՖՐԻԿՅԱՆ, Մ. Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և ՅՈւ. Զ. ՏԵՐ-ԶԱԲԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում մեր սինթեզած 1,4-բենզոդիօքսան-2-կարրոնաթթվի արկիլ-և պլ-ալկոքսիբենզիլպիպիերազլլամիդները և վերջիններիս վերականգնումով ստացված ամիններն օժտված էին սիմպատոտագրենոլիտիկ հատկությամբ:

Նպատակ ունենալով ընդլայնել այդ ուսումնասիրությունները պիպերազինի զանազան ածանցյալների բնագավառում, սինթեզել ենք 1-դիալկիլամինամորֆոլինա-, պիպերիդինա-, պիրրոլիդինաէթիլ- և 1-դիալկիլամինապիրպերազիններ, Այդ նպատակով մոնոֆորմիլպիպերազինը ռեակցիայի մեջ է դրվել դիալկիլամինալկիլմորֆոլինա-, պիպերիդինա-, պիրրոլիդինաէթիլքլորիդների հետ և ստացված միացություններից (աղյուսակ 1) ֆորմիլ խումբը ճեղքված է 10% -անոց աղաթթվով (աղյուսակ 3):

Ստացված են նաև երկտեղակալված պիպերազիններ: Պիպերազինից և քլորաքաջախաթթվի ու β-քլորոպրոպիոնաթթվի քլորանհիդրիդից ստացվել են 1,4-բիս (քլորացետիլ-և քլորպրոպիոնիլ), պիպերազինների, որոնց ռեակցիայի մեջ դնելով համապատասխան ամինների հետ տվել են 1,4-բիս) դիալկիլամինա-, մորֆոլինա-, պիպերիդինա-, պիրրոլիդինացետիլ- և դիալկիլամինա-պրոպիոնիլ) պիպերազիլամիդներ (աղյուսակ 2): Վերջիններս լիթիումի ալյումինիումի հիդրիդով վերականգնելով ստացված են համապատասխան երկտեղակալված պիպերազիններ (աղյուսակ 3): Պատրաստված են մեկ-և երկտեղակալված պիպերազինների լուծելի քլորհիդրատները և յոդալկիլատները (աղյուսակներ 1,2,3): Ֆարմակոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ ստացված միացությունները զուրկ են նկատելի ադրենալիտիկ, սիմպատոլիտիկ և տրանկվիլիզատորային հատկությունից: Հակաբակտերիալ հատկությունների ուսումնասիրությունը նշեց գործնական նշանակություն ունեցող ակտիվության ներկայությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Ю. Н. Шейнкер, Р. С. Алексанян, С. С. Василян, А. А. Калдрикян, И. А. Джагацпанян. Арм. хим. ж., 21, 603 (1968).
2. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Т. Р. Акопян, С. Н. Асратян, Арм. хим. ж., 20, 289 (1967).
3. R. Hazard, J. Cheymol, Bull. Soc. Chlm., France, 1963, 2279.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.8+547.314.2+547.316.4

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ АЦЕТИЛЕНА И  
ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА В ПРОМЫШЛЕННОМ АБСОРБЕНТЕ  
(КСИЛОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ) В ПРОИЗВОДСТВЕ  
ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

А. Г. СУКИАСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 15 VI 1967

Изучена растворимость ацетилен и винилацетилен (МВА) в промышленном абсорбенте (ксилольной фракции) при различном содержании в нем дивинилацетилен (ДВА), в интервале температур абсорбента  $-15 \div +5^\circ$  и парциальных давлений ацетилен 550 и 700 мм рт. ст. и винилацетилен 80 и 230 мм рт. ст.

Рис. 7, табл. 1, библиографические ссылки 1.

Винилацетилен, используемый в производстве хлоропренового каучука, получается низкотемпературной димеризацией ацетилен с последующим извлечением винилацетилен из реакционной газовой смеси абсорбцией ксилольной фракцией [1].

В литературе отсутствуют данные по растворимости винилацетилен и ацетилен в указанном абсорбенте. В производственных условиях на абсорбцию поступают ксилольная фракция с некоторым содержанием дивинилацетилен и других полимеров ацетилен (которые отводятся из циркулирующего абсорбента в виде лакаэтинола). Отсутствуют также данные о влиянии на растворимость ацетилен и МВА содержания ДВА в ксилольной фракции. Между тем, такие данные необходимы для правильного подбора экономически выгодного варианта процесса абсорбции и расчета абсорбера. Восполнению этого пробела посвящена данная работа.

В газовой смеси, поступающей на абсорбцию, парциальное давление МВА и ацетилен составляет соответственно 80 и 700 мм рт. ст. С учетом дальнейших усовершенствований процесса каталитической димеризации в газе, поступающем на абсорбцию, парциальное давление МВА может достигнуть, по нашим предположениям, 230 мм рт. ст., а ацетилен при этом составит 550 мм рт. ст.

Исходя из этого, нами изучена растворимость ацетилен и винилацетилен при  $-15 \div +5^\circ$  в ксилольной фракции в зависимости от содержания в ней ДВА при парциальном давлении ацетилен 700 и 550 мм рт. ст. и МВА — 80 и 230 мм рт. ст.

### Экспериментальная часть\*

В качестве абсорбента были использованы: а) ксилольная фракция, ГОСТ № 2706—44, уд. вес. 0,858, состоящая (хроматографический анализ) из *m*-ксилола — 70%, *n*-ксилола — 8%, *o*-ксилола — 21% и примеси бензола, б) ксилольные фракции, содержащие 5,7 и 23,85 вес. % ДВА.

Ацетилен и винилацетилен имели чистоту 99,7%.

Для правильного учета парциального давления поглощаемого газа предварительно определяли упругость паров над абсорбентом в

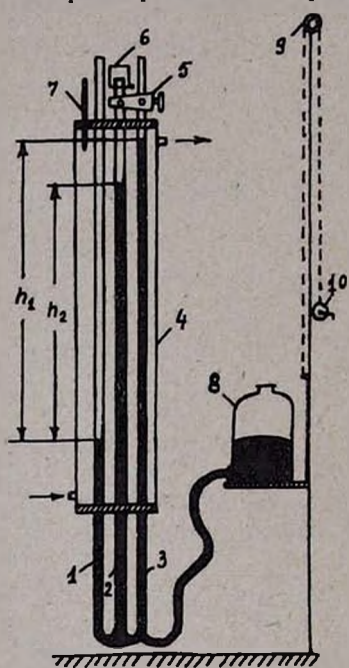


Рис. 1. Схема устройства для определения упругости паров над жидкостью.

интервале температур  $-15 + +5^{\circ}$ . С этой целью было сконструировано специальное устройство (рис. 1), позволяющее легко и достаточно точно определять упругость паров над жидкостью и состоящее из сообщающихся между собой трех стеклянных трубок 1, 2, 3, которые заполняются чистой ртутью из одной напорной склянки. Трубки 2, 3 сверху закрываются стеклянным краном с двумя отдельными ходами, а трубка 1 открыта в атмосферу. Все три трубки помещены в рубашку для термостатирования циркулирующей жидкостью из ультратермостата.

Для определения упругости паров жидкости при данной температуре все три трубки заполняются ртутью, для чего в открытом положении крана 5 лебедкой 10 поднимается напорная склянка 8 до тех пор, пока ртуть выйдет из трубки 2 и небольшое количество (0,5—1 мл) ее сольется в стакан. Затем уровень ртути опускают так, чтобы наверху трубки 2 образовалось свободное пространство высотой 0,7—1 см, куда пипеткой вливают испытуемую жидкость—абсорбент. После этого уровень ртути в трубках опускают до такого положения, чтобы при закрытии крана 5 в трубке 3 оставалась ртуть, а в трубке 2—абсорбент, с тем, чтобы в трубку 3 не попал воздух и в трубке 2 абсорбент над ртутью оставался без воздуха. После этого продолжают опускать напорную склянку до тех пор, пока в трубке 3 образуется Торричелиева пустота; при этом уровень в трубке 2, по сравнению с уровнем ртути в трубке 3, будет ниже на величину упругости паров абсорбента (необходимо, чтобы в трубке 2 над ртутью был слой 1—2 мл абсорбента).

\* В выполнении экспериментов участвовала Черникова К. С.



Для точного определения высоты столба ртути учитывалось изменение удельного веса ртути при изменении температуры.

На рисунке 2 приведена зависимость упругости паров над абсорбентом, содержащим 23,85% ДВА, от температуры в интервале  $-15$  +  $+5^{\circ}$ .

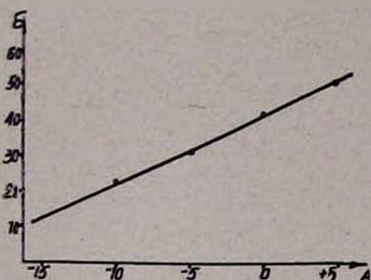


Рис. 2. Зависимость упругости пара от температуры над раствором ДВА (23,85%) в ксилольной фракции. А—температура, °С; Б—упругость пара мм рт. ст.

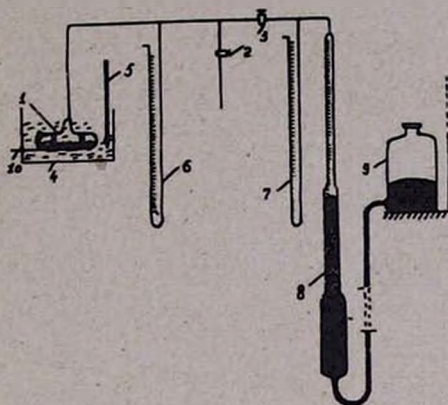


Рис. 3. Схема устройства для определения поглощательной способности абсорбента при статических условиях: 1—сосуд „утка“; 2, 3—краны; 4—термостат; 5—термометр; 6, 7—ртутные манометры; 8—бюретка емкостью 0,5 л; 9—склянка со ртутью; 10—привод качающего устройства.

Для определения растворимости ацетилена и МВА в чистой ксилольной фракции и ксилольной фракции, содержащей ДВА, применяли статический метод определения абсорбционной способности, а также устройство, схема которого приведена на рисунке 3. В „утку“ 1, помещенную в термостат, наливали 5 мл абсорбента, соединяли с приводом 10 (50 качаний в мин. с ходом качания 8 см) и через кран 2 при закрытом положении крана 3 создавали вакуум. Давление в „утке“ доводили до величины, близкой к упругости пара абсорбента. Поворотом крана 3 „утку“ 1 соединяли с газовой бюреткой 8, заполненной примерно на 0,5 л испытуемым газом (ацетиленом или МВА) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Открыв кран 3, поднимали ртуть в бюретке 8 с помощью склянки со ртутью 9 и по манометру 7 следили за изменением давления в системе. Таким образом газ из бюретки полностью подавался в сосуд 1. Затем, опуская склянку 9 и создавая необходимый вакуум, газ обратно переводили в бюретку 8 и производили замер объема непоглощенного газа.

Расчет количества поглощенного газа производили следующим образом. Определяли объем ( $V_3$ ) свободной части сосуда 1 и соединительных трубок:

$$V_3 = V - V_1 + V_2$$

$V$  — объем сосуда 1, мл (150 мл);  $V_1$  — объем абсорбента в сосуде 1, мл;  $V_2$  — объем газа в подводящих трубках и кранах, мл.

После установления равновесия в объеме  $V_2$  остается газ, который при комнатной температуре и атмосферном давлении (условия замера начального объема взятого газа) занимает объем\*  $V_3$  мл.

Таблица

Температура, °С	Первичное давление, мм рт. ст.	Поглощаемый газ	Содержание ДВА в ксильной фракции, % вес	Абсорбционная способность абсорбента $\alpha$ $\frac{\text{н мл}}{\text{мл}}$
5	700	ацетилен	0	3,74
0	700		0	4,38
-5	700		0	5,05
-10	700		0	5,80
-15	700		0	6,80
5	700		5,7	3,95
0	700		5,7	4,66
-5	700		5,7	5,40
-10	700		5,7	6,25
-15	700		5,7	7,4
5	700		31,7	7,5
0	700		31,7	8,42
-5	700		31,7	9,36
-10	700		31,7	10,64
-15	700		31,7	11,95
5	550	МВА	0	3,21
0	550		0	3,91
-5	550		0	4,88
-10	550		0	5,71
-15	550		0	6,7
5	80		0	16,0
0	80		0	21,3
-5	80		0	29,4
-10	80		0	40,7
-15	80		0	61,3
5	80		5,7	17,14
0	80		5,7	23,7
-5	80		5,7	32,0
-10	80		5,7	44,06
-15	80		5,7	62,1
5	80	31,7	33,8	
0	80	31,7	40,0	
-5	80	31,7	47,68	
-10	80	31,7	59,7	
-15	80	31,7	76,8	
5	230	0	77,5	
0	230	0	101,87	
-5	230	0	147,5	
-10	230	0	262,5	
-15	230	0	565,0	

$$V_4 = \frac{V_2 (P_1 - P_2) (273 + t_k)}{P_0 (273 + t_1)}$$

где:  $P_1$  — вакуум, созданный в сосуде 1 до абсорбции, мм рт. ст.;  $P_2$  — вакуум, созданный в конце опыта (условия снятия коэффициента поглощения);  $t_k$  — комнатная температура, °С;  $t_1$  — температура в сосуде 1;  $P_0$  — атмосферное давление, мм рт. ст.

Поглощенное количество газа вычисляли по формуле:

$$V_5 = V_0 - V_0' - V_4,$$

где  $V_0$  — объем газа, первоначально находящегося в бюретке  $\delta$  при комнатных условиях, мл;  $V_0'$  — объем газа, оставшегося в бюретке  $\delta$  при комнатных условиях, мл.

Для расчета коэффициента поглощения ( $\alpha$ ) объем  $V_5$  приводили к нормальным условиям ( $V_{н.у.}$ , мл) и делили на первоначальный объем ( $v$ ) абсорбента, помещенного в сосуд 1.

$$V_{н.у.} = \frac{V_5 \cdot 273 \cdot P_0}{760 \cdot (273 + t_k)}$$

$$\alpha = \frac{V_{н.у.}}{v} \frac{\text{н мл газа}}{\text{мл абсорбента}}$$

Результаты экспериментов приведены в таблице.

На основании таблицы подсчитаны коэффициенты селективности абсорбента в отношении винилацетилена по сравнению с ацетиленом при изменении температуры.

\* Объем трубок по сравнению с объемом сосуда 1 незначителен; поэтому, хотя трубки находятся при комнатной температуре, а сосуд 1 при температуре опыта — в расчете объема эта разность не учитывалась.

Полученные данные приведены на рисунках 4—6.

Как показывают результаты опытов, с увеличением содержания ДВА в абсорбенте (ксилольной фракции), происходит увеличение коэф-

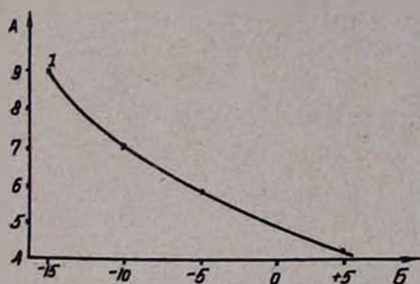


Рис. 4. Кривая зависимости коэффициента селективности абсорбента (ксилольной фракции) (отношение коэффициентов поглощения МВА и ацетилена в абсорбенте) в отношении МВА и ацетилена. Парциальное давление ацетилена 700 и МВА 80 мм рт. ст.; А — коэффициент селективности; Б — температура, °С.

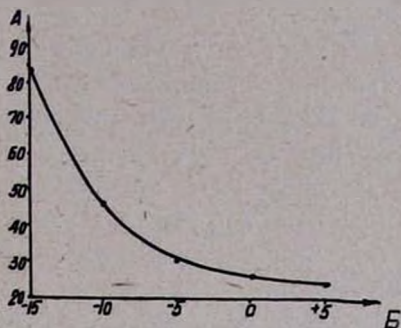


Рис. 5. Кривая зависимости коэффициента селективности (ксилольной фракции) относительно МВА и ацетилена от температуры при  $P_{C_2H_2} = 550$  мм рт. ст. и  $P_{MBA} = 230$  мм рт. ст. А — коэффициент селективности; Б — температура, °С.

фициента поглощения ацетилена и МВА, но при температуре ниже  $-5^\circ$  селективность абсорбента в отношении МВА уменьшается (рис. 6). Увеличение растворимости МВА и ацетилена в абсорбенте при повышении содержания в нем

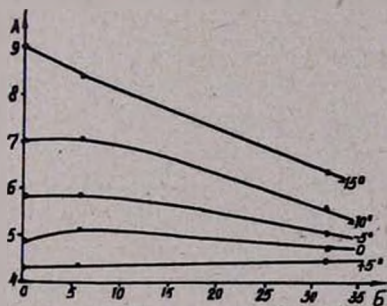


Рис. 6. Кривые зависимости коэффициентов селективности поглощения МВА и ацетилена в ксилольной фракции от содержания в ней ДВА. Парциальное давление ацетилена 700 мм рт. ст., МВА — 80 мм рт. ст. А — коэффициент селективности; Б — % содержания ДВА в ксилольной фракции.

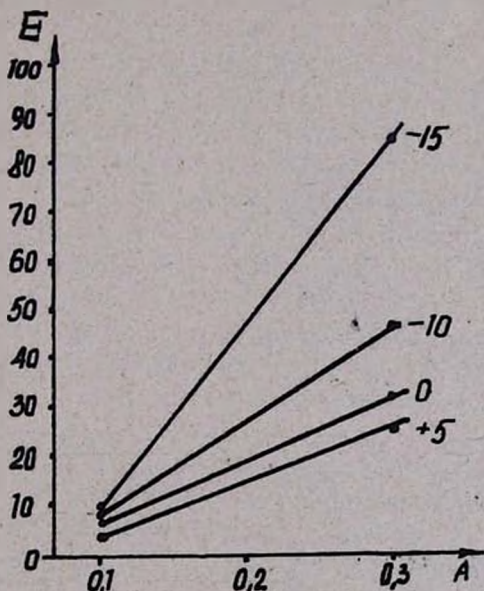


Рис. 7. Влияние парциального давления МВА в смеси с ацетиленом (общее давление 789 мм рт. ст.) на селективность поглощения МВА (относительно ацетилена) в ксилольной фракции. А — парциальное давление МВА в смеси с ацетиленом; Б — селективность поглощения МВА (в отношении ацетилена) в ксилольной фракции.

ДВА в пределах 5—9% практически не может влиять на процесс абсорбции.

Из рисунков 4 и 5 видно, что с понижением температуры абсорбции возрастает селективность абсорбции в отношении винил-ацетилена.

На рисунке 7 приведена кривая зависимости коэффициента селективности поглощения МВА относительно ацетилена в ксилольной фракции при изменении парциальной доли МВА в его смеси с ацетиленом. Из этих данных видно, что увеличение концентрации МВА в газовой смеси, поступающей на абсорбцию ксилольной фракции, сильно повышает селективность абсорбции МВА. Как следует из рисунка 7, это увеличение усиливается при понижении температуры абсорбции.

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы при выборе оптимальных режимов и при расчетах процесса абсорбции и аппарата производства МВА.

## ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԱՐԴՅՈՒՆԱԲԵՐԱԿԱՆ ԱՐՍՈՐԲԵՆՏԻ ՄԵՋ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ա. Գ. ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Վինիլացետիլենի արդյունաբերության մեջ որպես արտորբենտ հանդիսացող քսիլոլային ֆրակցիայում ուսումնասիրված է ացետիլենի և վինիլացետիլենի լուծելիությունը: Ուսումնասիրման պայմանները շերմաստիճանը, ացետիլենի և վինիլացետիլենի պարցիալ ճնշումները, արտորբենտի մեջ դիվինիլացետիլենի կոնցենտրացիան ընտրված են գործնական հետաքրքրություններ կապացնող սահմաններում:

Որոշվել են ացետիլենի և վինիլացետիլենի լուծելիության գործակիցները որոշակի պայմաններում: Ցույց է տրված, որ արտորբենտում դիվինիլացետիլենի պարունակությունը մեծացնելիս 5-ից ցածր շերմաստիճաններում մեծանում է ացետիլենի լուծելիությունը և վատանում է արտորբենտի ընտրողական կլանելիությունը վինիլացետիլենի նկատմամբ:

Ցույց է տրված, որ վինիլացետիլենի պարցիալ ճնշման բարձրացումը, հատկապես արտորբման ցածր շերմաստիճաններում, զգալիորեն մեծացնում է վինիլացետիլենի լուծելիությունը: 80 մմ սնդիկի սյան պարցիալ ճնշումից մինչև 230 մմ պարցիալ ճնշման հասնելիս  $-5^{\circ}$ -ում վինիլացետիլենի լուծելիությունն աճում է 5 անգամ,  $-10^{\circ}$ -ում՝ 6 անգամ, իսկ  $-15^{\circ}$ -ում՝ 9 անգամ:

Փորձնականորեն ստացված այս տվյալները կարելի է օգտագործել վինիլացետիլենի արտադրության մեջ՝ արտորբցիոն եղանակով վինիլացետիլենի անջատման պրոցեսների և սարքավորումների հաշվման համար:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. Б. Литвин, Основы технологии синтеза каучука, Госхимиздат, Москва, 1959;  
И. М. Долгопольский и др., Лак—этиноль, Госхимиздат, Москва, 1963.

## ОКИСЛЕНИЕ ГАЗОВОГО БЕНЗИНА В СМЕСИ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМИ ПРОДУКТАМИ РЕАКЦИИ

Ш. С. ОГАНЕСЯН, Э. А. ГОГИНЯН и А. В. МКРТЧЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна

Поступило 6 IX 1966

Изучено окисление газового бензина в смеси с легкими и высококипящими промежуточными продуктами реакции. Рецикл легких продуктов в зону реакции способствует значительному увеличению выхода муравьиной и уксусной кислот; при этом происходит накопление кетонов в зоне реакции более чем в 4 раза по сравнению с процессом без возвращения легких продуктов.

Возврат в реакционную зону высококипящих продуктов приводит к снижению стационарной концентрации кетонов и увеличению выхода уксусной и пропионовой кислот. Общий выход кислот  $C_1-C_4$  при рецикле всех промежуточных продуктов составляет 92—95% от исходного бензина, поданного в реактор.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 6.

Оксидат жидкофазного окисления газового бензина представляет сложную гамму кислородсодержащих соединений [1]: основные продукты—монокарбоновые кислоты  $C_1-C_4$  и непрореагировавшие углеводороды, ацетон, метилэтилкетон, диацетил, высшие кетоны, метанол, этанол, метил-, этил- и пропилформиаты, метил- и этилацетаты, оксикислоты, лактоны, продукты конденсации кетонов, вода и др. Выделение из оксидата монокарбоновых кислот в виде их водных растворов, разделение водно-кислотной фракции на составные компоненты не представляет трудности [2]. Более сложным оказались разделение и очистка промежуточных продуктов реакции, между тем, вопрос их использования является важным фактором на пути промышленного применения процесса. Практический интерес представляло дальнейшее окисление промежуточных продуктов реакции в смеси с исходным бензином в непрерывном процессе. В случае положительных результатов совместного окисления бензина с промежуточными продуктами реакции технологическое оформление процесса получения монокарбоновых кислот  $C_1-C_4$  значительно упростится, что весьма важно для его промышленной реализации.

В настоящем сообщении приводятся некоторые данные по непрерывному окислению бензина с промежуточными продуктами реакции путем их рецикла в реактор. Эксперименты проводились на полупромышленной установке, описанной в работе [3].

## Экспериментальная часть

В реактор идеального смешения с постоянной объемной скоростью подавалось сырье; давление в реакторе  $46 \text{ кгс/см}^2$ , температура  $170\text{--}175^\circ$ , время пребывания жидкой фазы в зоне реакции 2 часа, отношение воздух—бензин поддерживалось с таким расчетом, чтобы содержание кислорода в отходящих газах не превышало  $2\text{--}3\%$  об.; при этом окисление происходило в кинетической области [1]. Температура отходящих газов после охлаждения  $3\text{--}6^\circ$ . Полученный при охлаждении газов конденсат возвращался в реактор. Оксидат из реактора непосредственно поступал в колонну первой ступени разделения. Отбираемая из куба при  $135^\circ/660 \text{ мм}$  фракция высококипящих продуктов после охлаждения и кристаллизации подвергалась фильтрации для удаления дикарбоновых кислот. Фильтрат возвращался в реактор с исходным бензином. Дистиллят колонны, представляющий собой смесь монокарбоновых кислот  $C_1\text{--}C_4$ , воды и легких промежуточных продуктов, поступал в колонну выделения водно-кислотной фракции. Дистиллят колонны (кетоны, спирты, эфиры, углеводороды), отбираемый при температуре  $78\text{--}82^\circ/655 \text{ мм}$  также возвращался в реактор. Водно-кислотная фракция, представляющая собою смесь кислот  $C_1\text{--}C_4$  и воды, отводилась из куба колонны в качестве продукта окисления.

На первой стадии эксперимента в реактор подавался бензин, без продуктов окисления. На второй стадии в реактор возвращались легкие промежуточные продукты; водно-кислотная фракция и фракция высококипящих продуктов выводились из системы. Для оценки результатов этого опыта исходили из качественных и количественных показателей водно-кислотной фракции, тяжелых остатков и отходящих газов. На последней стадии эксперимента в реактор возвращались как легкие, так и высококипящие продукты; о результатах судили по показателям выводимой из системы водно-кислотной фракции и отходящих газов. Подача свежего бензина при рецикле промежуточных продуктов происходила автоматически, при условии постоянства уровня жидкости в промежуточной емкости, установленной перед насосом, подающим сырье в реактор, где происходило смещение двух или всех трех потоков. Таким образом, пропорционально количеству отводимых продуктов окисления в систему автоматически поступал свежий бензин. Анализировались оксидат, отходящие газы и выделяемые из оксидата фракции. Функциональный анализ производился по методикам, описанным в работе [4], газовые анализы—по ВТИ. В оксидате определялись эфиры, кетоны, спирты, кислоты и другие продукты хроматографией на бумаге [5]. Вода определялась реактивом Фишера. В водно-кислотной фракции методом газожидкостной хроматографии определялись индивидуальные кислоты на приборе ХЛ-4 и легкие продукты неполного окисления. Газ-носитель—водород, скорость его  $60\text{--}80 \text{ мл/мин}$ , неподвижная фаза—стеариновая

кислота с полиизобутиленом в случае кислот и стеориновая кислота с полиэтиленгликолем в случае легких продуктов на диатомите, прокаленном при  $1000^{\circ}$  в течение 6—8 часов, температура колонны  $110-120^{\circ}$ , длина ее 1,5—2 м.

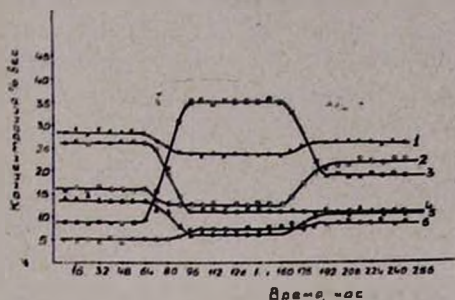


Рис. 1. Кривые изменения концентрации продуктов окисления в реакционной смеси: 1—кислоты, 2—высококипящие продукты, 3—кетоны, 4—углеводороды, 5—вода, 6—сл. эфиры.

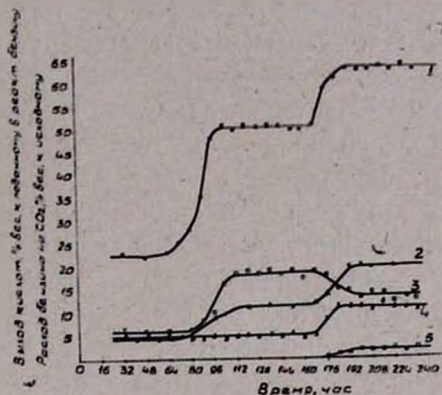


Рис. 2. Кривые изменения выхода конечных продуктов окисления на поданный в реактор бензин: 1—уксусная, 3—муравьиная, 4—пропионовая, 5—масляная кислоты, 2—кривая расхода бензина на образование  $\text{CO}_2$ .

На рисунке 1 представлены кривые изменения концентрации продуктов в реакционной смеси, вызванного рециклом в реактор промежуточных продуктов. В таблице приводится средний экспериментальный состав сырья, подаваемого в реактор на различных этапах опыта после установления стационарных режимов. Кривые, характеризующие выход монокарбоновых кислот  $\text{C}_1-\text{C}_4$  на поданный в реактор бензин, представлены на рисунке 2.

Таблица

Состав и количество сырья, поступившего в реактор на различных этапах эксперимента

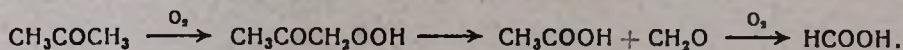
Состав сырья	Б е н з и н					
	чистый		с легкими продуктами		с легкими высококачественными продуктами	
	вес. %	кг	вес. %	кг	вес. %	кг
Углеводороды (бензин)	100	24,5	44,0	11,5	38,8	11,6
Кетоны	—	—	45,3	11,8	26,7	8,0
Сложные эфиры	—	—	9,0	2,4	9,5	2,8
Кислоты $\text{C}_1-\text{C}_4$ и вода	—	—	1,7	0,4	2,1	0,6
Высококипящие продукты	—	—	—	—	22,9	8,7
В с е г о:	100	24,5	100,0	26,1	100,0	31,7

На этом рисунке приводится также кривая расхода бензина на образование  $\text{CO}_2$ . Начальный участок кривых представляет собою результаты окисления бензина без рецикла промежуточных продуктов при стационарном режиме. Практически эти данные являются воспроизведением результатов лабораторных исследований, опубликованных в работе [1]. Возврат легкой фракции в реактор характеризуется перераспределением концентрации продуктов в реакционной смеси. После переходного периода в системе устанавливается равновесие и процесс протекает с постоянной скоростью на новом стационарном уровне (средний участок кривых). Возврат легких продуктов в реактор при постоянстве всех параметров процесса приводит к значительному увеличению стационарной концентрации кетонов.

Отношение стационарных концентраций кетонов до и после рецикла легких продуктов составляет:  $C_2/C_1 = 35/8 = 4,4$ . Наряду с этим заметно уменьшается стационарная концентрация кислот, что свидетельствует о снижении суммарной скорости процесса, вызванном рециклом легких продуктов.

Анализом полученных данных установлено, что накопление кетонов происходит за счет ацетона. Возможно, что в новых условиях суммарная скорость процесса определяется скоростью окисления ацетона. Практически окисление бензина на этой стадии процесса происходит в среде кетона, а поэтому наблюдаемые изменения можно объяснить их влиянием на систему в целом.

Как следовало ожидать, возврат легкой фракции приводит к увеличению выхода целевых кислот  $C_1-C_3$  более чем в два раза по сравнению с процессом без рецикла, считая на поданный в реактор бензин. Соответственно увеличивается также расход бензина на образование  $\text{CO}_2$ . Окисление бензина в смеси с легкими продуктами характеризует также изменение направленности процесса. Отношение кислот  $C_1-C_3$  при окислении бензина составляет 1,6, 6,7, 1,5, после рецикла легкой фракции 2,5, 7,6, 0,7. Как видно, рецикл легких продуктов меняет отношение в пользу муравьиной и уксусной кислот, что можно объяснить направленностью реакции в сторону преимущественного образования ацетона, окисление которого дает почти в эквимолекулярном количестве уксусную и муравьиную кислоты [6].

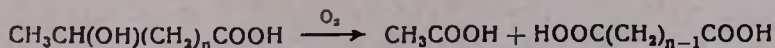
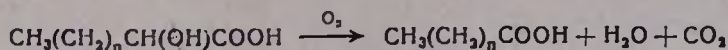


Возвращение в процесс тяжелых остатков (конечный участок кривых) вносит новые изменения в систему. Характерно то, что возврат тяжелых остатков практически не сказывается на скорости окисления бензина, его стационарная концентрация остается без изменения, между тем, происходит значительное снижение стационарной концентрации кетонов в реакционной смеси, что, в свою очередь, меняет направленность процесса. В этом случае отношение кислот  $C_1-C_3$  составляет 1,5, 7,25, 1,3. Заметно снижается выход муравьиной кислоты, выход уксусной и пропионовой кислот увеличивается. В водно-

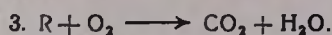
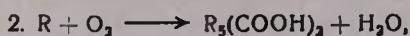
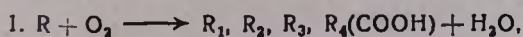


кислотной фракции появляется масляная кислота. Судя по результатам этой стадии опыта, высококипящие продукты окисляются до уксусной и пропионовой кислот и  $\text{CO}_2$ ; при этом количество  $\text{CO}_2$  при рецикле тяжелых остатков увеличивается в 2 раза по сравнению с предыдущим этапом.

Образование монокарбоновых кислот, а также  $\text{CO}_2$  можно объяснить дальнейшим окислением оксикислот (лактонов) по следующему механизму [6]:



При рецикле всех промежуточных продуктов в реактор процесс суммарно описывается нижеследующими уравнениями:



Расход бензина по первой реакции в условиях описанного эксперимента составляет 45—50, по второй реакции 3—4, по последней реакции 22—24 вес. %. Технологические и механические потери в условиях полупромышленной установки составили 18—23%.

### ՌԵՍՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻՋԱՆԿՅԱԼ ՊՐՈԴՈՒԿՏՆԵՐԻ ՀԵՏ ԽԱՌՆՎԱՍԹ ԳԱՋԱՅԻՆ ԲՆՁԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄ

Շ. Ս. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Է. Ա. ԳՈԳԻՆՅԱՆ ԵՎ Ա. Վ. ՄԿՐՏՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է ռեակցիայի բարձր և ցածր եռման շերմաստիճան ունեցող միջանկյալ նյութերի խառնուրդ պարունակող գազային բենզինի օքսիդացման պրոցեսը: Բարձր շերմաստիճաններում հոացող նյութերը ռեակցիոն մասսայի մեջ վերադարձնելը բարձրացնում է քացախաթթվի և պրոպիոնական թթվի ելքը, միաժամանակ իջեցնելով կետոնների քանակը: Թեթև նյութերի վերադարձը նշանակալից չափով բարձրացնում է մրջնաթթվի և քացախաթթվի ելքը, իսկ կետոնների կուտակումը ռեակցիայի զոտում մեծանում է ավելի քան 4 անգամ համեմատած թեթև նյութերը չվերադարձնելու բենզինի օքսիդացման պրոցեսի հետ: Բոլոր միջանկյալ նյութերի ռեցիկլի դեպքում կարրոնաթթուների ( $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ ) ընդհանուր ելքը, հաշված բենզինի քանակի վրա, կազմում է 92—95%:

Գազային բենզինի օքսիդացմամբ ստացված օքսիդատը թթվածին պարունակող միացությունների խառնուրդ է (կարրոնաթթուներ՝  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ , ռեակցիայի մեջ չմտած ածխաջրածիններ, ացետոն, մեթիլէթիլկետոն, դիացետիլ, բարձր կետոններ, մեթանոլ, էթանոլ, օքսիթթուներ, լակտոններ, կետոններ

կոնդենսման պրոդուկտներ, ջուր և ալին)։ Օքսիդատից կարբոնաթթուներն անջատվում են ջրային լուծույթի ձևով, որից հետո կատարվում է ջուր-թթվային խառնուրդի բաժանում ըստ կոմպոնենտների։ Ավելի դժվար է ռեակցիայի միջանկյալ նյութերի բաժանումն ու մաքրումը։ Բենզինի հետ միասին վերջիններիս օքսիդացումը կարևոր ֆակտոր է կարբոնաթթուների ստացման պրոցեսում։

Փորձական մասում բերված են ռեակցիայի միջանկյալ նյութերի հետ բենզինի օքսիդացման վերաբերյալ մի շարք տվյալներ և պրոցեսի նկարագրությունը։

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Յ. Լ. Թեր-Գազարյան, Ա. Ա. Բերլին, Բ. Ե. Մաչինսկայա, Թ. Կ. Նուբարյան, Մ. Ս. Օգանեսյան, Ի. Ս. Սամսևա, Нефтехимия, 3, № 6, 886 (1963).
2. Մ. Ս. Օգանեսյան, Յ. Ա. Գոցիյան, Химия и технология топлив и масел, № 3, 22 (1967).
3. Յ. Լ. Թեր-Գազարյան, Ի. Ս. Սամսևա, Թ. Կ. Նուբարյան, Բ. Ե. Մաչինսկայա, Մ. Ս. Օգանեսյան, Промышленность Армении, № 1, 51 (1965).
4. Լ. Կ. Օբухова, Кандидатская диссертация, Институт химической физики, АН СССР, Москва, 1962 г.
5. Գ. Ե. Զայков, ЖАХ, 15, 104 (1960), 15, 639 (1960).
6. Գ. Ե. Զայков, Յ. Կ. Մայзус, Кинетика и катализ, 3, 846 (1962).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.46+546.221.1

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГОРЕНИЕ  
 СЕРОВОДОРОДА И СЕРОВОДОРОДА НА ГОРЕНИЕ  
 ОКСИ УГЛЕРОДА

Э. М. АВЕТИСЯН, Г. А. САЧЯН, К. Т. ОГАНЕСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР

Поступило 29 IV 1968

Для изучения механизма горения сероводорода большой интерес представляет установление роли элементарных реакций, протекающих с участием атомов Н и О и радикалов ОН и SO, обнаруженных ранее методом ЭПР [1, 2].

Как известно, многие водородсодержащие вещества, в том числе предельные углеводороды, с одной стороны, ингибируют горение водорода с кислородом, приводя к повышению нижнего предела самовоспламенения, а с другой — интенсифицируют горение смеси окиси углерода с кислородом, резко понижая ее нижний предел самовоспламенения. Такое влияние связано с элементарными актами:  $H + RH = H_2 + R$  в первом случае и  $O + RH = OH + R$  во втором.

В настоящей работе приведены результаты, полученные при исследовании влияния добавок этана и бутана на горение смесей сероводорода с кислородом и горение „сухой“ смеси окиси углерода с кислородом в присутствии добавок  $H_2S$ .

Для решения поставленной задачи определялись нижние пределы самовоспламенения смесей  $H_2S$  с  $O_2$  и  $CO$  с  $O_2$  в присутствии малых добавок углеводородов и сероводорода соответственно. В ходе работы применялся также метод ЭПР. В этом случае опыты проводились в струе при давлении 7 мм рт. ст. и температуре 550°C. За ходом реакции следили по изменению интенсивности линий спектров ЭПР атомов Н и О, образующихся при горении  $H_2S$ . Результаты одной серии экспериментов со смесями  $H_2S + 4O_2$  с добавками  $C_2H_6$  представлены на рисунке 1. Из этого рисунка видно, что концентрации атомов водорода и кислорода резко уменьшаются с увеличением содержания этана в реагирующей смеси. В данном случае этан выступает в роли ингибитора горения  $H_2S$ . В случае, когда содержание этана превышает 3%, воспламенение перестает иметь место. Как и можно было предположить, бутан оказался более сильным ингибитором, чем этан. При содержании его, равном 1,5%, концентрации атомов Н и О падали до предела чувствительности прибора ЭПР

( $5 \cdot 10^{13}$  частиц/см<sup>3</sup>). Добавки этана и *n*-бутана к смеси  $H_2 + 1,5O_2$  также приводили к ингибированию процесса горения, хотя эффективность их как ингибиторов была слабее. Эти результаты нашли свое подтверждение при исследовании влияния добавок  $C_2H_6$  и *n*- $C_4H_{10}$  на нижний предел самовоспламенения смесей сероводорода с кислородом.

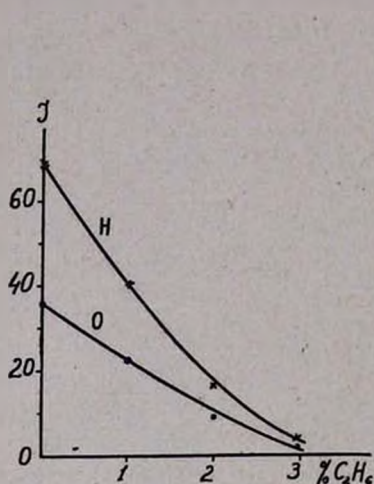


Рис. 1. Зависимость концентрации атомов H и O в условных единицах  $J$ , в пламени сероводорода с кислородом от добавок этана ( $P=7$  мм рт. ст.,  $T=550^\circ C$ ).

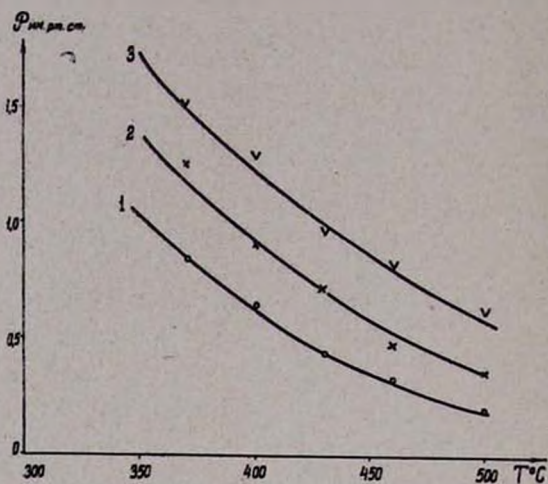


Рис. 2. Влияние добавок бутана на нижний предел самовоспламенения смеси  $0,2H_2S + 0,8O_2 + X n-C_4H_{10}$  от температуры. Значения  $X$  в %: 1 — 0,0; 2 — 1,0; 3 — 2,0.

Измерения проводились в кварцевом реакторе ( $d=3$  см), обработанном плавиковой кислотой. Температура в опытах изменялась в пределах от  $340$  до  $500^\circ$ . Для примера, на рисунке 2 изображены экспериментальные данные по смещению нижнего предела самовоспламенения смеси  $H_2S + 4O_2$  с различными добавками бутана.

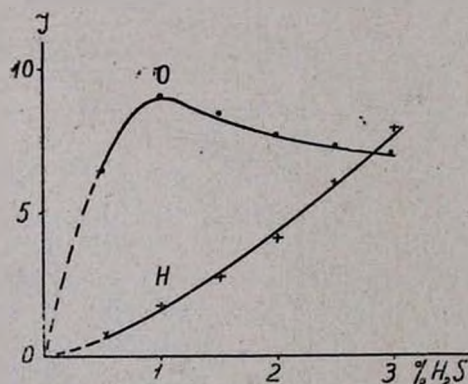


Рис. 3. Зависимость концентрации атомов H и O в условных единицах  $J$  от добавок сероводорода в смеси  $2CO + O_2 + XH_2$  ( $P=6$  мм рт. ст.,  $T=650^\circ C$ ).

Как видно, с увеличением содержания бутана в реагирующей смеси нижний предел повышается. Полученные результаты говорят о том, что ингибирование окисления сероводорода осуществляется, по-видимому, по тому же механизму, по какому осуществляется торможение горения молекулярного водорода [3]. Горение смеси  $2CO + O_2$  в присутствии малых примесей  $H_2S$  изучалось методом ЭПР при давлении смеси, равном 6 мм рт. ст. и  $T=650^\circ$ . В этих условиях в отсутствие сероводорода горение окиси углерода

не имеет места. Достаточно, однако, к смеси добавить ничтожное количество сероводорода, как она самовоспламеняется, и в разреженном пламени обнаруживаются все типы активных центров, ответственных за горение окиси углерода. Как видно из рисунка 3, концентрация атомов Н при увеличении  $H_2S$  в смеси до 3,0% возрастает, в то время как концентрация атомов кислорода вначале возрастает, достигает максимума, а затем, при дальнейшем повышении содержания сероводорода, начинает падать. Такая картина напоминает ту, которая получается при горении  $CO$  с  $O_2$  в присутствии малых добавок  $H_2$ , получившую ранее количественную трактовку [4]. И в данном случае, несомненно, падение концентрации атомов О при больших содержаниях  $H_2S$  в смеси связано с тем, что акт  $O + H_2S = OH + HS$  перестает быть определяющим.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Изв. АН СССР, серия химическая, 1964, 1340.
2. Ю. М. Гершензон, А. Б. Налбандян, Г. А. Сачян, ДАН СССР, 163, 927 (1965); Г. А. Сачян, Ю. М. Гершензон, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 175, 1328 (1957).
3. Н. Н. Горбань, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 1335 (1960); В. В. Азатян, Кандидатская диссертация, Москва. ИХФ, 1963.
4. Ю. М. Гершензон, О. Н. Глебова, В. В. Азатян, В. П. Балахнин, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 168, 851 (1966).

**Ըճգեամուր և ֆիզիկական բիմբա**

- Ե. Հ. Երզնկյան, Կ. Ա. Կոստանյան — Հալված վեճակում  $Li_2O-RO-B_2O_3$  և  $K_2O-RO-B_2O_3$  ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը . . . . . 103
- Ս. Վ. Քումանովա, Ս. Ն. Արամսյան, Հ. Հ. Չարիկյան — Պոլիմերների լուծվելու կինետիկան: IV. Պոլիվինիլացետատի լուծվելու արագությունը մի քանի լուծիչների երկխառնուրդներում . . . . . 111

**Անօրգանական և անօրգանիկ բիմբա**

- Մ. Ս. Մովսիսյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Խաչատրյան —  $K_2CO_3-Ca(OH)_2-KOH-CaCO_3-H_2O$  բառակոմպոնենտ փոխազարծ սիտեմի ուսումնասիրություն: I. Ծոկոմպոնենտ  $K_2CO_3-KOH-H_2O$  սիտեմ . . . . . 116
- Ս. Գ. Բաբայան, Ս. Ս. Իսախանյան — Միկրոխառնուրդի բաշխման հետազոտում ինքնջրա նատրիումի մետասելիկատի առողջ բյուրեղներում: II. Կալցիումի իոնի բաշխման հետազոտում բազմաբժեք իոնների ներկայությամբ . . . . . 119
- Ա. Ա. Աբրահամյան, Մ. Հ. Գևորգյան — Մեդիկի որոշում սնդիկորդանական միացություններում . . . . . 128

**Օրգանական բիմբա**

- Է. Ս. Անանյան, Կ. Ց. Քանձազյան, Ա. Ք. Բաբայան — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: LXII. Ստիվենսի վերախմբավորում . . . . . 131
- Վ. Վ. Դովլարյան, Է. Ն. Համբարձումյան — Հերբիցիդների սինթեզ: XXIV.  $\alpha$ -Ացիլամինա- $\beta$ , $\beta$ -գիբրորակրիտրիլների սինթեզ և նրանց փոխարկումները . . . . . 135
- Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Ա. Իրայան — 2-Ալկիլօքսի-5-բրոմբենզիլբրոմիդների սինթեզ և նրանց մի քանի փոխարկումները . . . . . 140
- Հ. Է. Աղայան, Ա. Փ. Բոյաջյան, Ս. Գ. Ճշմարիտյան, Գ. Տ. Քաղեսոյան — Բիոլոգիական կապի ստերոիդների միացություններ: II. Ստերոիդեր 1,2-դիմեթիլ-լու-4-բրոմ- $\Delta^4$ -ցիկլոհեքսենների ամինաացետատներ . . . . . 149
- Ռ. Հ. Կուռոյան, Հ. Հ. Քոստանյան, Ս. Հ. Վարդանյան — Չհաղեցած միացությունների բիմբա: XVII. 2,3-Դիբրոտետրահիդրոֆուրանի միացում ստիբոլին, պ-մեթիլստիբոլին և 1,1,3,3-տետրամեթիլ-4-վինիլֆեթիլալանին և ստացված միացությունների մի քանի փոխարկումները . . . . . 156
- Ս. Գ. Մացոյան, Ալբ. Ա. Սահակյան — Հետերոցիկլիկ վինիլացետալեմալան սպիրտների ռադիկալային պոլիմերացման ուսումնասիրություն . . . . . 161
- Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Մ. Ք. Գրիգորյան, Ցու. Չ. Տեր-Չաբարյան — Հետազոտություններ ամինների և նրանց ածանցյալների բնագավառում: XIX. Մի քանի 1- և 1,4-տեղակալված պիպերազիններ . . . . . 166

**Գիմբական օեխնոլոգիա**

- Ա. Գ. Սուբխանյան — Վինիլացետիլենի արդյունաբերական արտորենտի (քսիլոլային ֆրակցիայի) մեջ ացետիլենի և վինիլացետիլենի լուծելիության ուսումնասիրում . . . . . 173
- Շ. Ս. Հովհաննիսյան, Է. Ա. Գոգիկյան, Ա. Վ. Մկրտչյան — Ռեակցիայի մեջանկյալ պրոդուկտների հետ խառնված դադային բենզինի օքսիդացում . . . . . 179

**Կտրե Խաղորդումներ**

- Է. Մ. Ավետիսյան, Գ. Ա. Սալյան, Կ. Տ. Հովհաննիսյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — Ծմբաջրածնի այրման վրա ածխաջրածիներ և ածխածնի օքսիդի այրման վրա ձմբաջրածնի փոքր հալվելու թվների ազդեցությունը . . . . . 185

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

<i>Е. А. Ерзникян, К. А. Костянян</i> — Электропроводность стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$ в расплавленном состоянии . . . . .	103
<i>Е. В. Туманова, Е. Н. Атанасян, О. А. Чалтыкян</i> — Кинетика растворения полимеров. IV. Скорость растворения поливинилацетата в некоторых бинарных растворителях . . . . .	111

## Неорганическая и аналитическая химия

<i>М. С. Мовсесян, Г. О. Григорян, А. А. Хачатрян</i> — Исследование взаимно-четверной системы $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{KOH}-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ . I. Трехкомпонентная система $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	116
<i>С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян</i> — Исследование распределения микропримеси в растущих кристаллах девятиводного метасиликата натрия. II. Исследование распределения ионов кальция в присутствии многовалентных ионов . . . . .	119
<i>А. А. Абрамян, М. А. Геворкян</i> — Количественное определение ртути в ртуть-органических соединениях . . . . .	128

## Органическая химия

<i>Э. С. Анянян, К. Ц. Тагмазян, А. Т. Бабаян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXII. Перегруппировка Стивенса . . . . .	131
<i>В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян</i> — Синтез гербицидов. XXIV. Синтез $\alpha$ -ациламино- $\beta,\beta$ -дихлоракрилонитрилов и некоторые их превращения . . . . .	135
<i>А. А. Ароян, М. А. Ирадян</i> — Синтез и некоторые реакции 2-алкокси-5-хлорбензилхлоридов . . . . .	140
<i>А. Э. Агаян, А. П. Бояхчян, С. Г. Чшмаритян, Г. Т. Татевосян</i> — Стереизомерные биологически активные соединения. II. Аминоацетаты стереоизомерных 1,2-диметил-4-хлор- $\Delta^4$ -циклогексенов . . . . .	149
<i>Р. А. Куроян, А. О. Тосунян, С. А. Вартамян</i> — Химия непредельных соединений. XVII. Присоединение 2,3-дихлортетрагидрофурана к стиролу, <i>p</i> -метилстиролу и 1,1,3,3-тетраметил-4-винилфталану и некоторые превращения полученных продуктов . . . . .	156
<i>С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян</i> — Изучение радикальной полимеризации гетероциклических винилэтинилкарбинолов . . . . .	161
<i>А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Ю. Э. Тер-Захарян</i> — Исследование в области аминов и их производных. XIX. Некоторые моно- и дизамещенные пиперазины . . . . .	166

## Химическая технология

<i>А. Г. Сукиасян</i> — Изучение растворимости ацетиленда и винилацетиленда в промышленном абсорбенте (ксилольной фракции) в производстве винилацетиленда . . . . .	173
<i>Ш. С. Оганесян, Э. А. Гогинян, А. В. Мкртчян</i> — Окисление газового бензина в смеси с промежуточными продуктами реакции . . . . .	179

## Краткие сообщения

<i>Э. М. Аветисян, Г. А. Сачян, К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян</i> — Влияние малых добавок углеводов на горение сероводорода и сероводорода на горение окиси углерода . . . . .	185
--	-----

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

- E. A. Erznkryan, K. A. Kostanyan* — Conductivity of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$  and  $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$  Classes in Melted Condition . . . . . 103
- E. V. Tumanova, E. N. Atanasyan, O. A. Chaltykyan* — Kinetics of Polymer Dissolution. IV. Rate of Polyvinylacetate Dissolution in Some Mixed Solvents . . . . . 111

## Inorganic and Analytical Chemistry

- M. S. Mousesyan, G. E. Grigoryan, A. A. Khachatryan* — Studies on the Quaternary System  $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{KOH}-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ . I.  $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$  Three-component System . . . . . 116
- S. G. Babayan, S. S. Isachanyan* — Studies on Admixture Distribution in Growing Crystals of Sodium Methasilicate Nonahydrate. II. Distribution of Calcium Ion in the Presence of Polyvalent Ions . . . . . 119
- A. A. Abramyan, M. A. Gevorkyan* — Quantitative Determination of Mercury in Organic Compounds . . . . . 128

## Organic Chemistry

- E. S. Ananyan, K. Ts. Tagmazyan, A. T. Babayan* — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXII. Stevens Rearrangement . . . . . 131
- V. V. Dovlatyan, E. N. Ambartsumyan* — Synthesis of Herbicides. XXIV. Synthesis of  $\alpha$ -Acylamino- $\beta,\beta$ -dichloroacrylonitriles and their Transformations . . . . . 135
- A. A. Aroyan, M. A. Iradyan* — Synthesis and Some Reactions of 2-Alkoxy-5-chlorobenzylchlorides . . . . . 140
- A. E. Agayan, A. P. Boyakhchyan, S. G. Chshmarityan, G. T. Tatevosyan* — Stereoisomeric Biologically Active Compounds. II. Aminoacetates of Stereoisomeric 1,2-Dimethylol-4-chloro- $\Delta^4$ -cyclohexenes . . . . . 149
- R. A. Kuroyan, A. O. Tosunyan, S. A. Vartanyan* — Chemistry of Unsaturated Compounds. XVII. 2,3-Dichlorotetrahydrofuran Addition to Styrene, *p*-Methylstyrene, 1,1,3,3-Tetramethyl-4-vinylphthalane and Transformations of Obtained Products . . . . . 156
- S. G. Matsoyan, Alb. A. Saakyan* — Studies on Radicalic Polymerisation of the Heterocyclic Vinyl ethynylcarbinols . . . . . 161
- A. L. Mndzhoyan, V. G. Afrikyan, M. T. Grigoryan, Yu. Z. Ter-Zakharyan* — Studies on Amines and their Derivatives. XIX. Some Mono- and Disubstituted Piperazines . . . . . 166

## Chemical Technology

- A. G. Sukiasyan* — Studies on Acetylene and Vinylacetylene Solubility in Technical Absorbent (Xylene Fraction) in the Vinylacetylene Production . . . . . 173
- Sh. S. Oganessian, E. A. Goglyan, A. V. Mkrtchyan* — Oxydation of Gaseous Benzene in the Presence of Reaction Intermediates . . . . . 179

## Short Communications

- E. M. Avetisyan, G. K. Sachyan, K. T. Oganessian, A. B. Nalbandyan* — The Effects of Small Amounts of Hydrocarbones on the Combustion of Hydrogen Sulphide and of Hydrogen Sulphide on the Combustion of Carbon Monoxid . . . . . 185