

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալշուշյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Ց. Քաղեոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարայան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Զալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. խմբագր.), Ց. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. глав. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, 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, Барикамутьян, 24

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.719+547.632.6

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
РЕНИЯ ФУКСИНОМ

В. М. ТАРАЯН и А. Г. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 VIII 1968

Разработан вариант экстракционно-фотометрического определения рения основным красителем—фуксином. Образующийся ионный ассоциат перренат-аниона с фуксином экстрагируется *n*-бутилацетатом при pH 2,5—5,0 и фотометрируется при 560 нм. Заметные количества молибдена не мешают определению рения.

Метод применен к рений- и молибден-содержащим концентратам.

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Для экстракционно-фотометрического определения рения ранее был предложен краситель трифенилметанового ряда—фуксин основной [1]. Методика определения предусматривает предварительную отгонку рения в токе кислорода, затем последующее отделение рения от молибдена в виде перрената тетрафениларсония и удаление катиона тетрафениларсония пропусканием исследуемого раствора через катионит Дауэкс-50 в H-форме. Оставшаяся часть молибдена маскируется добавлением фосфата. В качестве экстрагента использован *n*-амилацетат.

Предложенная методика определения рения довольно кропотлива. В этой связи представлялось интересным разработать более простой вариант экстракционно-фотометрического определения рения, детально исследовав оптимальные условия его определения фуксином и состав образующегося соединения с применением полученных данных к определению рения в природных объектах.

Экспериментальная часть

Использовали продажный импортный препарат фуксина основного. Применялся 1%-ный водный раствор фуксина. Растворы перрената готовили разбавлением запасного раствора перекристаллизованного перрената аммония или калия. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ-4А, pH водных фаз измеряли на pH метре „ЛПУ-01“.

По предварительным опытам из целого ряда органических растворителей наиболее пригодным оказался *n*-бутилацетат, который при двукратной экстракции обеспечивает полноту извлечения рения; простая соль красителя почти не экстрагируется (рис. 1). При переходе от амилацетата к изопропилацетату повышается оптическая плотность экстракта, однако, параллельно с этим повышается и окраска холостого. Изоамилацетат и амилацетат обеспечивают одинаковую оптическую плотность. Максимумы светопоглощения во всех случаях наблюдаются при 560 *нм*.

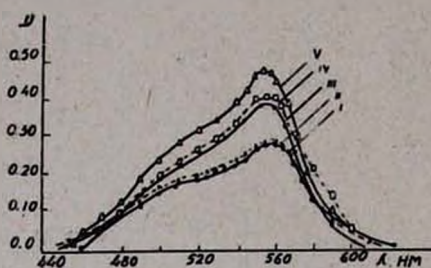


Рис. 1. Спектры абсорбции соединения ReO_4^- -иона с фуксином в различных растворителях: I—изоамилацетате; II—амилацетате; III—изобутилацетате; IV—*n*-бутилацетате; V—изопропилацетате (раствор сравнения—слепой опыт), $\text{pH}=3,50$, $[\text{Re}]$ и $[\text{краситель}]$ в водной фазе: $1,08 \cdot 10^{-5}$ и $1,56 \cdot 10^{-3}$ М, соответственно.

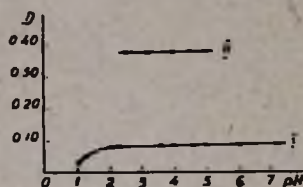


Рис. 2. Зависимость оптической плотности *n*-бутилацетатных экстрактов от pH: I—красителя (раствор сравнения—*n*-бутилацетат); II—соединения ReO_4^- -иона с красителем (раствор сравнения—слепой опыт).

Для выяснения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость величины оптической плотности *n*-бутилацетатных экстрактов от pH водной фазы. Требуемое значение pH создавалось с помощью фосфатных буферных растворов или фосфорной кислоты и проверялось потенциометрически до и после экстракции. В делительную воронку помещали 1 мл раствора перрената, содержащего 10 *мкг* рения, 1 мл раствора реактива*, добавлением соответствующего буфера разбавляли водную фазу до 5 мл и 2 раза экстрагировали 5 мл *n*-бутилацетата. После 1–2 минутного встряхивания и разделения слоев, измеряли оптическую плотность экстрактов при 560 *нм* (раствор сравнения—*n*-бутилацетатный экстракт красителя).

Из полученных данных (рис. 2) следует, что определение осуществимо в области pH 2,5–5,0, где наблюдается максимальное и, вместе с тем, постоянное значение оптической плотности. Из фосфорнокислых сред краситель извлекается в незначительной мере, а ассоциат перрената практически полностью переходит двукратной экстракцией в присутствии 140-кратного избытка реагента в органиче-

* 0,25 мл 1%-ного раствора фуксина + 0,75 мл ацетона.

скую фазу. Экстракты сохраняют постоянной оптическую плотность в течение нескольких дней. Повышению устойчивости способствует добавление ацетона.

Состав ионного ассоциата перрената с фуксином определен методом изомольных серий с применением экстракции. Результаты приведены на рисунке 3, из которого следует, что перренат-ион вступает в реакцию с катионом фуксина в молярном отношении 1:1.

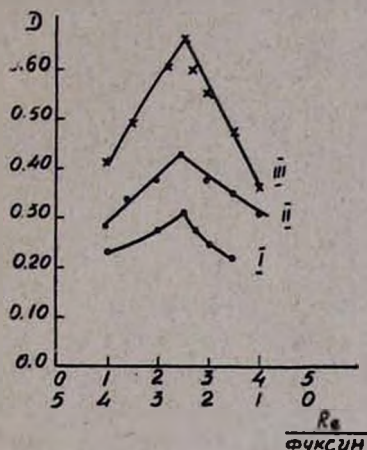


Рис. 3. Кривые состав — оптическая плотность *n*-бутилацетатного экстракта системы перренат—фуксин при общей молярной концентрации: I — $0,54 \cdot 10^{-4}$ М; II — $0,72 \cdot 10^{-4}$; III — $1,08 \cdot 10^{-4}$ М ($\lambda = 560$ нм).

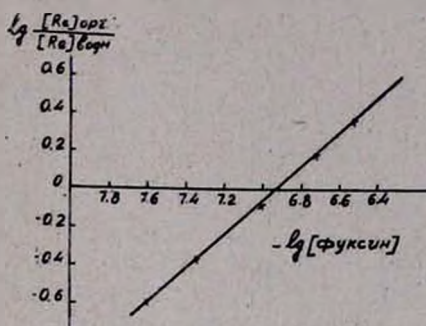


Рис. 4. Логарифмический график зависимости образования ассоциата перрената от концентрации фуксина. $[Re]_{орг}$ — концентрация соединения перрената с фуксином в органической фазе; $[Re]_{вод}$ — концентрация перрената в водной фазе; $[фуксин]$ — равновесная концентрация фуксина в водной фазе.

Для определения состава были использованы и результаты зависимости экстракции образующегося ассоциата от концентрации красителя, т. е. для вышеуказанной цели был применен метод, аналогичный методу сдвига равновесия [2]. В логарифмических координатах зависимость образования исследуемого соединения от концентрации красителя носит линейный характер и тангенс угла наклона близок к единице. Исходя из данных рисунка 4, мы попытались оценить формальную константу нестойкости ионного ассоциата. Приблизненные расчеты дают величину $K_{ср} \approx 0,95 \cdot 10^{-7}$. Для подтверждения полученных данных о составе соединения определено соотношение ReO_4^- -иона и красителя в органической фазе препаративным методом [3]. В этом случае соединение выделяли выпариванием *n*-бутилацетатного экстракта, сухой остаток растворяли в соответствующем буфере и по калибровочной кривой водного раствора красителя определяли концентрацию красителя.

Результаты, полученные тремя различными методами, однозначны и свидетельствуют о том, что перренат вступает в реакцию с фуксином в молярном отношении 1:1. Для окрашенных *n*-бутилацетатных экстрактов подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале концентрации 0—20 $\text{мкг}/10 \text{ мл}$ *n*-бутилацетата. Кажущийся коэффициент молярного погашения, рассчитанный по данным калибровочного графика, равен 70.000. Исследовано влияние некоторых элементов, обычно сопутствующих рению. Определению 10 мкг рения не мешают 400 мкг молибдена, 30 мкг ванадия и 130 мкг вольфрама.

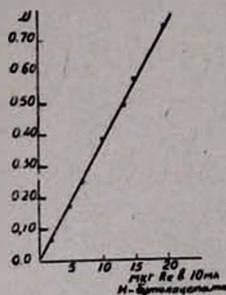


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от концентрации рения ($l=1 \text{ см}$).

Выполнение определения. Навеску концентрата (0,1—1,0 г) смешивали в фарфоровом тигле с 0,2 г марганцевокислого калия и 3 г окиси кальция. Смесь покрывали 1 г окиси кальция и спекали в течение 2 часов при $650\text{--}700^\circ$. Спек охлаждали, выщелачивали горячей водой, содержимое переносили в стакан, нагревали около 20 минут, отфильтровывали и промывали 5—6 раз маленькими порциями воды. Объем

фильтрата доводили до 50 мл . К 1—2 мл фильтрата добавляли 1 мл реагента (0,25 мл 1%-ного фуксина + 0,75 мл ацетона), разбавляли соответствующим фосфатным буфером до 5 мл и экстрагировали 2 раза 5 мл *n*-бутилацетата. Полученные экстракты собирали и фотометрировали при длине волны $\lambda = 560 \text{ нм}$ (раствор сравнения *n*-бутилацетатный экстракт красителя).

Разработанная методика определения рения фуксином была проверена на некоторых образцах молибденового концентрата. Результаты приведены в таблице.

Таблица 1

Результаты определения рения в молибденовой руде и молибденом концентрате

Наименование образца	Навеска, г	Найдено рения в навеске роданидным методом, мкг	Найдено рения в навеске фуксином, мкг	Расхождение, %
Молибденовый концентрат	1,0272	220	230	+4,35
Молибденовый концентрат	1,0086	210	208,5	—0,71
Молибденовый концентрат	1,2396	190	185	—2,63
Смесь молибденового концентрата с медномолибденовой рудой	0,6273 1,8583	140	140	$\pm 0,00$
Смесь молибденового концентрата с медномолибденовой рудой	1,0132 2,0171	230	220	—4,35

Таким образом, определение рения экстракционно-фотометрическим методом с использованием фуксина значительно усовершен-

ствовано, а именно, применен новый экстрагент — *n*-бутилацетат, имеющий следующие преимущества:

1) оптическая плотность *n*-бутилацетатного экстракта ассоциата перрената с фуксином заметно превышает оптическую плотность *n*-амилацетатного экстракта того же соединения.

2) *n*-бутилацетат как экстрагент более избирателен, т. к. значительные количества молибдена не мешают определению рения; *n*-бутилацетатные экстракты устойчивы во времени.

ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖԻՍԿԱԿԵՄԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ ՖՈՒՔՍԻՆՈՎ

Վ. Մ. ԲԱՌԱՅԱՆ Ե Ա. Գ. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. ի. մ.

Մշակված է ռենիումի ֆուքսինով էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ եղանակով որոշելու տարբերակ:

Լուսակլանման մաքսիմումը համապատասխանում է սպեկտրի 560 նմ-ին: Միջավայրի օպտիմալ $pH=2,5-5,0$: Պերոնատը կրկնակի էքստրակցիայով գործնականորեն ամբողջովին անցնում է օրգանական ֆազ: Բերի օրենքին ենթարկվելը դիտվում է $0-20$ մկգ Re^{+10} մլ 6-բուտիլացետատում: Լուսակլանման թվացող մոլային գործակցի արժեքը՝ $\lambda 560=70000$:

Պերոնատը ֆուքսինի հետ փոխազդում է $1:1$ մոլային հարաբերությամբ: Ջրային ֆազի 5-միլիլիտրում մինչև 400 մկգ մոլիբդենի առկայությամբ չի խանգարում ռենիումի որոշմանը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. Beyermann, Z. anal. chem., 183, 91 (1967).
2. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, АН УССР, Киев, 1955.
3. T. Culkln, J. P. Riley, Anal. chim. Acta, 24, 413 (1961).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+542.952.4

ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

LXXXV. АЦЕТИЛЕН — АЛЛЕН — КУМУЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА
 ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ ГАЛОГЕНА АМИНАМИ
 В ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

С. А. ВАРТАНЯН, М. Р. БАРХУДАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

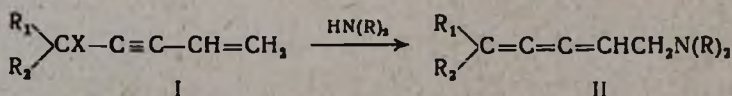
Поступило 2 VII 1968

Замещение галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах протекает через ацетилен—аллен—кумуленовую перегруппировку с образованием кумуленовых аминов. Последние в присутствии сернистой ртути и серной кислоты гидратируются в α,β -ненасыщенные- β' -аминокетоны.

Табл. 4, библи. ссылок 6.

Ранее нами было показано, что замещение галогена аминами во вторичных и третичных винилацетиленовых галогенидах протекает через ацетилен—аллен—кумуленовую перегруппировку с образованием кумуленовых аминов [1, 2]. В случае изопропенилацетиленовых галогенидов нам не удалось выделить кумуленовые амины, так как последние в условиях опыта гидратируются в α,β -непредельные- β' -аминокетоны [3].

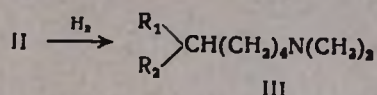
Для установления зависимости и направленности реакции перегруппировки от природы галогена и строения винилацетиленовых галогенидов в настоящей работе изучено замещение галогена аминами в метилпропил-, метил-*трет*-бутил- и этилбутилвинилацетиленовых галогенидах (I). Оказалось, что реакция в случае указанных галогенидов протекает также через ацетилен—аллен—кумуленовую перегруппировку и в качестве единственного продукта реакции (при соотношении галогенида и амина = 1 : 3) получают соответствующие кумуленовые амины (II).



1. $R=R_1=CH_3$, $R_2=C_2H_5$, $X=Cl$, Br .
2. $R_1=CH_3$, $R_2=C_2H_5$, $R=C_2H_5$, $X=Cl$;
3. $R=R_1=CH_3$, $R_2=mp-C_4H_9$, $X=Cl$, Br ;
4. $R_1=CH_3$, $R_2=mp-C_4H_9$, $R=C_2H_5$, $X=Cl$, Br ;
5. $R_1=C_2H_5$, $R_2=C_4H_9$, $R=CH_3$, $X=Cl$, Br ;
6. $R=R_1=C_2H_5$, $R_2=C_4H_9$, $X=Cl$;
7. $R_1=R_2=C_2H_5$, $R=CH_3$, $X=Br$;
8. $R=R_1=CH_3$, $R_2=C_4H_9$, $X=Br$.

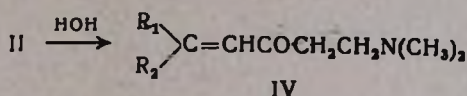
Строение полученных аминов (II) доказано спектральным анализом и химическим путем. В ИК спектрах найдены поглощения при частотах 2060, 1697; 1644 см^{-1} , характерные для кумуленовой группировки [1—4].

При гидрировании кумуленовых аминов (II) со смесью катализаторов никеля Ренея с окисью платины (2:1) под давлением 15 атм. получены соответствующие насыщенные амины (III).



1. $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{C}_3\text{H}_7$; 2. $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = m\text{-C}_4\text{H}_9$; 3. $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_9$.

При гидратации аминов (II) 10%-ным водным раствором серной кислоты в присутствии сернокислой ртути получают α, β -ненасыщенные- β -аминокетоны (IV).



1. $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{C}_3\text{H}_7$; 2. $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = m\text{-C}_4\text{H}_9$; 3. $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_9$.

Строение полученных аминокетонов (IV) доказано ИК спектральным анализом. В спектрах найдены поглощения при частотах 1690 см^{-1} (для карбонильной группы) и 1610 см^{-1} (для сопряженной двойной связи).

Экспериментальная часть

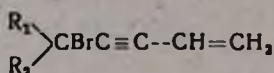
Этилбутилвинилэтинилкарбинол. Из 150 г (1,31 моля) этилбутилкетона и 200 мл винилацетилена в присутствии 100 г порошкообразного едкого кали известным способом [5] получено 180 г (81,2%) этилбутилвинилэтинилкарбинола. Т. кип. 78—79° при 3 мм; n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 0,8616; M_{R_D} найдено 54,43, вычислено 52,35. Найдено %: С 79,00; Н 10,55. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$. Вычислено %: С 79,52; Н 10,84.

Этилбутилвинилэтинилхлорметан. Известным способом [6] из 40 г этилбутилвинилэтинилкарбинола и 10 г газообразного хлористого водорода получено 32 г (72,5%) этилбутилвинилэтинилхлорметана. Т. кип. 88—89° при 12 мм; n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 0,9322; M_{R_D} найдено 54,28, вычислено 55,40. Найдено %: Cl 18,93. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 19,24.

Метил-трет-бутилвинилэтинилхлорметан. Из 70 г метил-трет-бутилвинилэтинилкарбинола [7] и 18 г газообразного хлористого водорода аналогично получено 60 г (75,8%) метил-трет-бутилвинилэтинилхлорметана. Т. кип. 73—74° при 15 мм; n_D^{20} 1,4880; d_4^{20} 0,9798; M_{R_D} найдено 50,12, вычислено 50,78. Найдено %: Cl 19,83. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 20,08.

Диалкилвинилацетиленовые бромиды (I, X=Br). Известным способом [2] из 0,2 моля диалкилвинилацетиленового карбинола, 2 г сухого пиридина и 0,1 моля трехбромистого фосфора при 2° получены диалкилвинилацетиленовые бромиды (I), константы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1



R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Br, %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	C ₂ H ₅	45,9	68—69/10	C ₉ H ₁₃ Br	1,5050	1,2054	49,46	49,06	39,43	39,80
CH ₃	C ₄ H ₉	45,1	70—72/5	C ₁₀ H ₁₅ Br	1,5100	1,1816	54,42	53,68	36,64	37,21
CH ₃	(CH ₃) ₂ C	43,5	68—69/8	C ₁₀ H ₁₅ Br	1,5140	1,1816	54,78	53,68	36,42	37,21
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	39,1	79—80/13	C ₉ H ₁₃ Br	1,5160	1,1927	50,90	49,06	39,22	39,80
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	31,8	77—78/3	C ₁₁ H ₁₇ Br	1,5030	1,1425	59,25	58,29	34,31	34,94

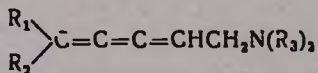
Синтез кумуленовых аминов (II). Смесь 0,1 моля свежеперегнанного галогенида и 0,3 моля диметил- или диэтиламина в присутствии 0,1 моля воды в запаянной ампуле оставлялась при комнатной температуре в течение 5—7 дней. После удаления непрореагировавшего амина остаток подкислялся соляной кислотой так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30°. Непрореагировавший хлорид (бромид) экстрагировался эфиром. Водный раствор органических оснований нейтрализовался поташом, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Из соответствующих хлоридов и бромидов получены одни и те же 1-диалкиламино-5,5-диалкил-2,3,4-пентатриены (II). Константы полученных аминокумуленов приведены в таблице 2.

Гидрирование 1-диметиламино-5,5-диалкил-2,3,4-пентатриенов. Маленький металлический баллон, содержащий 0,1 моля 1-диметиламино-5,5-диалкил-2,3,4-пентатриена и 20 мл абсолютного этилового спирта в присутствии смеси катализатора никеля с окисью платины (в соотношениях 2:1), заполнялся водородом под давлением в 15 атм. Содержимое баллона встряхивалось 5 дней при комнатной температуре. После обычной обработки выделены насыщенные амины (III), константы которых приведены в таблице 3.

Гидратация 1-диметиламино-5,5-диалкил-2,3,4-пентатриенов. Смесь 0,1 моля 1-диметиламино-5,5-диалкил-2,3,4-пентатриена, 50 мл 10%-ной серной кислоты и 2 г сернокислой ртути нагревалась при 60° в течение 8 часов, затем нейтрализовывалась поташом, экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Константы полученных аминокетонов (IV) приведены в таблице 4.

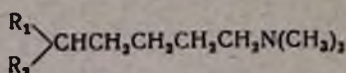
R_1	R_2	R_3	Выход, %	Т. кип., °C/мм
CH_3	C_3H_7	CH_3	78,0	75—76/3
CH_3	$(CH_3)_3C$	CH_3	61,0	83—84/5
C_2H_5	C_4H_9	CH_3	70,0	103—104/5
CH_3	C_3H_7	C_2H_5	30,4	100/4
CH_3	$(CH_3)_3C$	C_2H_5	25,5	105—106/4
C_2H_5	C_4H_9	C_2H_5	38,4	123—124/5

Таблица 2



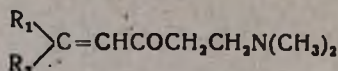
Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		N, %		Т. кип. пикрата. °C
			найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	
$C_{11}H_{19}N$	1,5200	0,8806	56,96	55,54	8,16	8,48	94—95
$C_{12}H_{21}N$	1,5150	0,8771	61,54	60,15	7,58	7,82	—
$C_{13}H_{23}N$	1,5100	0,8700	66,35	64,77	7,13	7,25	—
$C_{13}H_{23}N$	1,4990	0,8717	65,01	64,77	6,94	7,25	—
$C_{14}H_{25}N$	1,5000	0,8678	70,16	69,39	6,24	6,76	—
$C_{15}H_{27}N$	1,5010	0,8656	75,22	74,00	6,30	6,63	—

Таблица 3



R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		N, %	
							найденно	вычислено	найденно	вычислено
CH ₃	C ₃ H ₇	69,3	194—195/670	C ₁₁ H ₂₃ N	1,4310	0,7874	56,22	56,94	7,93	8,18
CH ₃	(CH ₃) ₃ C	70,0	207—208/670	C ₁₂ H ₂₇ N	1,4400	0,7993	61,00	61,56	7,31	7,56
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	75,6	227—228/670	C ₁₃ H ₂₉ N	1,4390	0,7962	65,74	66,17	6,98	7,03

Таблица 4



R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		N, %	
							найденно	вычислено	найденно	вычислено
CH ₃	C ₃ H ₇	70,5	95—96/5	C ₁₁ H ₂₁ ON	1,4665	0,9121	55,62	56,48	7,51	7,64
CH ₃	(CH ₃) ₃ C	69,0	99—100/5	C ₁₂ H ₂₃ ON	1,4720	0,9310	59,25	61,10	7,03	7,11
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	68,6	116—117/5	C ₁₃ H ₂₅ ON	1,4690	0,9152	64,13	65,72	6,87	6,63

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXXV. ԱՑԵՏԻԼԵՆ-ԱԼԵՆ-ՎՈՒՄՈՒԼԵՆԱՑԻՆ ՎԵՐԱԽԻՐԱՎՈՐՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐՈՒՄ ՀԱԼՈԳԵՆԸ ԱՄԵՆՈՎ ՏՅԵՂԱԿԱԼԵԼԻՄ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Մ. Բ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ Լ Ե. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ն լ մ

Ցույց է տրվել, որ վինիլացետիլենային հալոգենիդներում հալոգենի ամիններով տեղակալման ռեակցիան ընթանում է վերախմբավորմամբ, որը բերում է կոմուլենային ամինների առաջացմանը: Ուսումնասիրվել են վերջիններիս հիդրման և հիդրատացման ռեակցիաները:

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 307 (1962); С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964). С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Арм. хим. ж., 19, 864 (1966).

2. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 3, 1967 (1967): Арм. хим., ж., 20, 819 (1967).
3. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 21, 14 (1968).
4. W. M. Schubert, T. H. Litticoet, W. A. Lanke, J. Am. Chem. Soc., 76, 1929 (1954); P. Montijn, J. H. van Boort, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 86, 115, 129 (1967).
5. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 107 (1959).
6. И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 66.
7. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1938, 683.

Поступило 18 VII 1968

Рис. 6, табл. 1, библи. ссылок 9.

$$-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CHCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} -\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CCl}-$$

Экспериментальная часть

Исходные образцы ХПА готовились хлорированием полиацетилена, полученного на катализаторе AlR_3 : TiCl_4 при температуре -70° [4]. В отличие от образцов, полученных при более высоких темпера-

турах, он менее способен к окислению [1] и является более подходящим объектом для получения воспроизводимых результатов. Хлорирование проводили в четыреххлористом углероде до присоединения 73—75% хлора, что, примерно, соответствует теоретически рассчитанному количеству хлора на одну двойную связь. Дегидрохлорирование ХПА производилось в кипящем диметилформамиде (ДМФА) и смесью ДМФА + LiCl [5] при 100° в колбе с обратным холодильником и мешалкой в атмосфере инертного газа. На 1 г полимера ХПА бралось 52,8 г ДМФА, а в случае дегидрохлорирования смесью ДМФА + LiCl — еще и 4 г LiCl.

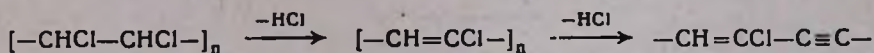
Полимер выделяли фильтрованием, промывали этиловым спиртом, дистиллированной водой, снова спиртом и высушивали в вакууме.

Термическая стабильность дегидрохлорированных образцов изучалась на кварцевых пружинных весах в атмосфере гелия. Способность к окислению изучалась на той же установке в атмосфере кислорода. Электрические свойства образцов ПВХ (удельное объемное сопротивление ρ_v , энергия активации проводимости ΔE) определялись на образцах полимера в виде дисков диаметром 13—20 мм и толщиной 0,5—0,75 мм, спрессованных при 150 кг/см²; ИК спектры образцов снимались из таблетированных с KBr образцов или в вазелиновом масле.

Обсуждение результатов

Как видно из рисунка 1 (кривая 1), содержание хлора снижается резко в первые 5 часов, составляя 30% против 73% в исходном ХПА. При дальнейшем нагревании от 5 до 10 часов происходит дальнейшее, более медленное снижение процента связанного хлора до 20.

Если принять, что полиацетилен имеет структуру линейного поливинилена, то рассчитанное количество хлора в ХПА должно составить 55—56%, что соответствует полимеру, полученному между 2 и 3 часами обработки ХПА в ДМФА. Нагревание полимера свыше 3 часов приводит к более глубокому отщеплению хлористого водорода с образованием тройных связей в полимерной цепи.



Количество связанного хлора при использовании смеси ДМФА + LiCl (рис. 1, кривая 2) в течение первых 2,5 часов снижается от 73 до 55—57%, что соответствует теоретическому количеству хлора в $-\text{CCl}=\text{C}-$ структуре. При дальнейшем нагревании до 10 часов уменьшения содержания хлора в полимере практически не наблюдается. Таким образом, дегидрохлорирование при помощи смеси ДМФА + LiCl при 100°, в отличие от реакции с кипящим ДМФА, протекает весьма селективно и останавливается на стадии образования ПВХ.

В ИК спектрах полимеров (рис. 2) по мере отщепления хлористого водорода от ХПА постепенно уменьшается сильная полоса валентного колебания —C—Cl связи 720 см^{-1} [6], достигая минимального значения в полимере, подвергнутом 10-часовому дегидрохлорированию (содержащем 25% хлора против 73% в исходном). Одновременно постепенно уменьшаются скелетные колебания C—C связей углеродной цепи в исходном полимере, характеризующиеся 960, 1184 и 1266 см^{-1} , и последние полностью исчезают при 10-часовом режиме дегидрохлорирования. Взамен этого в спектре появляется характерная полоса валентного колебания хлорвинильной группы в области 1664 см^{-1} . Последняя, по всей вероятности, имеет *транс*-конфигурацию, поскольку, как было ранее показано на модельных соединениях, *цис*-хлорвинильная группа имеет характерную частоту 1653 см^{-1} , а *транс* — 1662 см^{-1} [7]. Подтверждением последнего является наличие поглощения в области 840 см^{-1} , отвечающего неплоским деформационным колебаниям CH-транс-формы группировок —CCl=CH— [8].

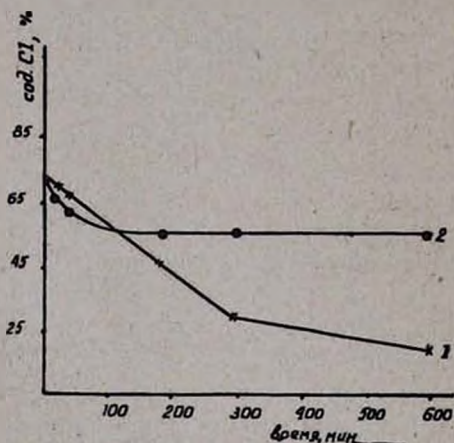


Рис. 1. Дегидрохлорирование ХПА: 1 — ДМФА; 2 — LiCl + ДМФА.

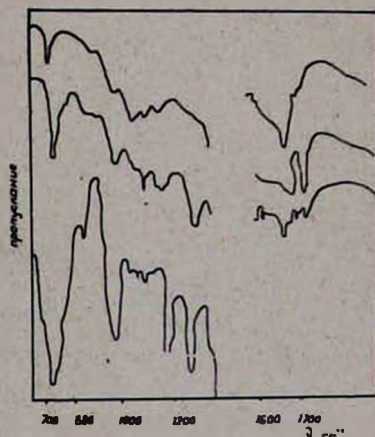


Рис. 2. ИК спектры полимеров: а — исходный образец; б — после трех и после десятичасового дегидрохлорирования в ДМФА при 150° .

На более глубоких стадиях дегидрохлорирования с появлением тройных связей и, в особенности, участков сопряжения тройной связи с хлорвинильной в полимере вместо 1664 см^{-1} появляется широкая полоса поглощения в области 1650 см^{-1} , относимая к колебаниям в группировках типа $\text{—C}\equiv\text{C—CH=CCl—}$ [9].

Свойства полимера — окисляемость, термостабильность, электропроводность — изучались на образцах, полученных на различных стадиях дегидрохлорирования, чтобы иметь возможность проследить за ходом изменения свойств полимеров в зависимости от степени дегидрохлорирования.

На рисунке 3 для сравнения приведены кинетические кривые термической деструкции дегидрохлорированных образцов, содержащих различное количество хлора. Полимер, содержащий наибольшее количество хлора (69%), по сравнению с другими образцами заметно уменьшается в весе при нагревании. Потеря в весе образцов постепенно уменьшается при переходе к другим исходным образцам, менее богатым хлором. Полимер, полученный при 10-часовом режиме дегидрохлорирования в кипящем ДМФА и содержащий 20% хлора, практически не подвергается термодеструкции.

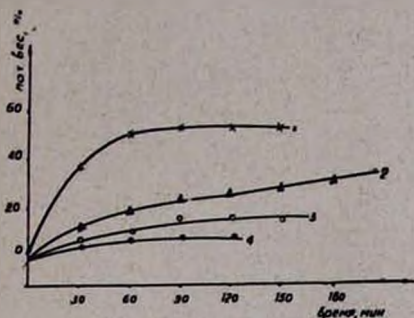


Рис. 3. Термодеструкция (250°) образцов дегидрохлорированных в ДМФА: 1 — 10 мин; 2 — 3 часа; 3 — 5 часов; 4 — 10 часов.

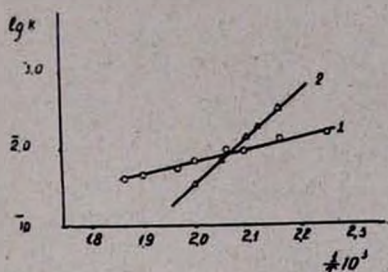


Рис. 4. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ термодеструкции: 1 — поливинилхлорида; 2 — [9].

Интересно отметить, что ход кинетических кривых для всех образцов одинаков. После первого этапа бурного разложения наблюдается уменьшение скорости деструкции и „стабилизация“ полимеров.

Дальнейшее нагревание образцов ХПА сопровождается отщеплением хлористого водорода.

Для образца, по элементарному анализу близкого к структуре $(-\text{CH}=\text{CCl}-)$, была рассчитана эффективная энергия активации термораспада в интервале 170—250°. Расчеты производились для начального периода термодеструкции. На рисунке 4 приведена зависимость $\lg K$ от $1/T$, по которой из уравнения Аррениуса $K = K_0 e^{-1/RT}$ рассчитана энергия активации процесса. Она оказалась весьма низкой — 9,2 ккал/моль. На этом же рисунке для сравнения приведена аналогичная зависимость для поливинилхлорида, полученного дегидрохлорированием поливинилиденхлорида [9].

Низкое значение энергии активации отщепления хлористого водорода (9,2 ккал/моль), по сравнению с 31,3 ккал/моль [9], по всей вероятности, обусловлено различиями, связанными с различными объектами исследования.

На рисунке 5 показаны кривые окисления различных образцов поливинилхлорида (ПВХ) в токе кислорода при 150°. В отличие от хода кинетических кривых термодеструкции, здесь наблюдается обратный ход. Образцы ХПА, подвергнутые дегидрохлорированию в течение 10 часов и содержащие малое количество хлора, легко под-

вергаются окислительной деструкции. Бурная деструкция обусловлена наличием в молекуле большого количества сопряженных двойных

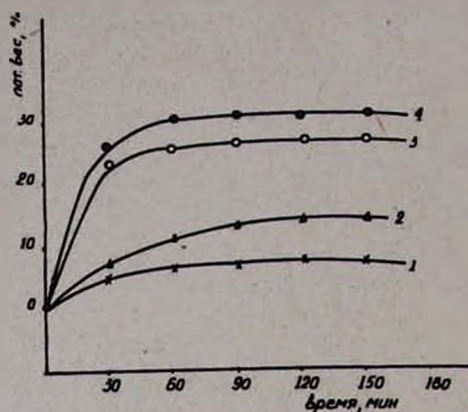


Рис. 5. Окисление образцов ПВХ (150°) в атмосфере O_2 . Обозначения как на рисунке 3.

дегидрохлорирования приводит к увеличению электропроводности; электрическое сопротивление при этом уменьшается от $1 \cdot 10^{12}$ ом·см для исходного образца, до $1,7 \cdot 10^8$ ом·см для образца, подвергнутого дегидрохлорированию в течение 10 часов.

Таблица
Зависимость электрических свойств полимеров ХПА от продолжительности дегидрохлорирования

№№ п/п	Продолжительность дегидрохлорирования ХПА, часы	Интервал температур, °С	ρ_{20} (ом·см)	ΔE (эВ)
1	до	20—150	$1 \cdot 10^{12}$	—
2	3	20—150	$1,1 \cdot 10^{11}$	—
3	5	20—150	$5,2 \cdot 10^{10}$	1,3
4	10	20—150	$1,7 \cdot 10^8$	0,66

По мере отщепления хлористого водорода одновременно уменьшается энергия активации проводимости (рис. 6). Упомянутое изменение электрических свойств свидетельствует об образовании большого количества сопряженных участков при увеличении времени дегидрохлорирования образцов. Таким образом, независимо от количества связанного хлора, решающее значение в проводимости поли-

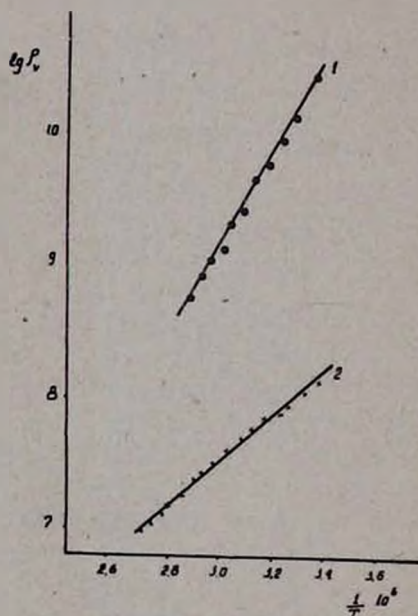


Рис. 6. Температурная зависимость ρ_0 дегидрохлорированных образцов ДМФА: 1 — 5 часов; 2 — 10 часов.

мера имеет наличие непрерывности в цепи сопряжения кратных связей. Действительно, образец № 4 (табл.) после трехчасового окисления характеризуется $\rho_{30} = 2 \cdot 10^{15}$ ом·см, что связано с исчезновением сопряжения в полимере за счет окисления кратных связей.

**ՔԼՈՐԱԾ ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԴԵՀԻԴՐՈՔԼՈՐՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՅԵ
ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՄԻ ՇԱՐՔ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ**

Գ. Ա. ԶՈՒԽԱԶՏԱՆ, Ի. Ֆ. ՆՈՍԿՈՎԱ, Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ և ՅԱՆ. Կ. ԿԱՐԱՎՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրվել է քլորած պոլիացետիլենի դեհիդրոքլորման ռեակցիան՝ դիմեթիլֆորմամիդում և $\text{LiCl} +$ դիմեթիլֆորմամիդ խառնուրդում, Դեհիդրոքլորման աստիճանը խիստ կախված է օգտագործվող նոսրացված ազոտի թնուլթից:

Քլորած պոլիացետիլենի դեհիդրոքլորումը LiCl -ով դիմեթիլֆորմամիդում 100° -ում, անկախ պրոցեսի տեղութվումներից, ընթանում է ընտրողաբար և կանգ է առնում պոլիմերի քլորիդի առաջացման աստիճանում:

Ուսումնասիրվել են տարբեր քանակներով քլոր պարունակող նմուշների քիմիական և էլեկտրական հատկությունները: Գտնված է կապի գոյությունը պոլիմերների հատկությունների և նրանց չհագեցվածության աստիճանի միջև:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, Арм. хим. ж., 21, 576 (1968).
2. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, Ю. Г. Асеев, Высокомол. соед., 7, 2507 (1965).
3. E. Tsuchida, G. Shih, J. Shinozawa, Shu. Kombara, J. Pol. Sci., 2, 3347 (1964).
4. Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 733 (1966).
5. C. Sadron, J. Parrod, J. P. Roth, C. r., 250, 2206 (1960).
6. C. D. Meokins, R. J. Moss, J. Chem. Soc., (1959), 933; Л. Б. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, Москва, 1963, стр. 470.
7. Г. А. Чухаджян, Э. О. Ажанджян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 597 (1966).
8. В. И. Касаточкин, А. А. Берлин, Э. С. Смуткина, Ю. Г. Асеев, Р. М. Асеева, Г. Б. Финкельштейн, Изв. АН СССР, серия химич., 6, 1003 (1965).
9. Р. М. Асеева, А. А. Берлин, В. И. Касаточкин, Э. С. Смуткина, Высокомол. соед., 8, 2171 (1966).

УДК 547.69+542.91+547.541.112

ПРОИЗВОДНЫЕ 4-АЛКОКСИБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТ

А. Л. МНДЖОЯН, А. С. АЗАРЯН и А. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

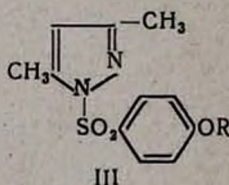
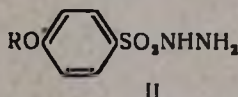
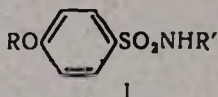
Поступило 2 VII 1968

С целью испытания бактериостатической, бактерицидной и гипогликемической активности синтезированы амиды и гидразиды 4-алкоксибензолсульфокислот, а также производные пиразола, содержащие 4-алкоксибензолсульфонильную группу у азота. Получены некоторые тиосемикарбазиды и замещенные тиосемикарбазиды этих кислот.

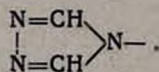
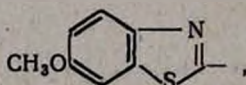
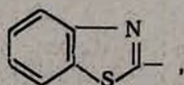
Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Известно, что многие сульфаниламиды, кроме бактериостатической и бактерицидной активности, обладают также способностью снижать содержание сахара в крови и поэтому с успехом применяются для лечения сахарного диабета [1]. Аналогичным свойством обладают не только амиды сульфаниловой кислоты, но и амиды других ароматических сульфокислот. Наиболее известным соединением из этого ряда является бутамид—бутилкарбамид *п*-толуолсульфокислоты [2].

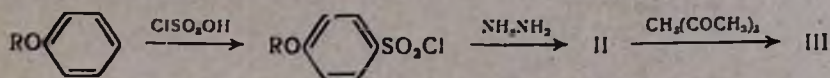
В связи с этим нами был предпринят синтез различных аминов (I) и гидразидов (II) 4-алкоксибензолсульфокислот, а также замещенных пиразолов, содержащих у азота 4-алкоксибензолсульфонильную группу (III).



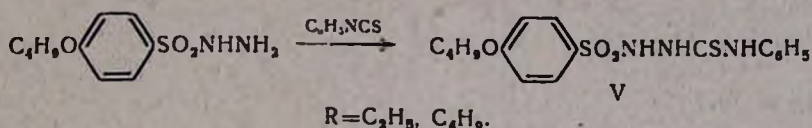
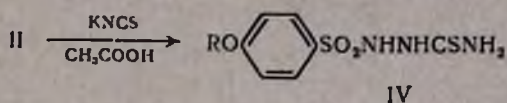
$\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9;$ $\text{R}'=4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4.$



Первые из них получены взаимодействием 4-алкоксибензолсульфохлоридов с различными аминами; соединения (II) и (III) синтезированы согласно следующей схеме [3]:



На примере некоторых 4-алкоксибензолсульфонилгидразидов показана возможность получения соответствующих тиосемикарбазидов (IV) и фенилтиосемикарбазидов (V) действием роданистого калия и фенилизотиоцианата.



Экспериментальная часть

4-Алкоксибензолсульфохлориды получены с 70—75%-ными выходами взаимодействием алкоксибензолов и хлорсульфоновой кислоты в среде хлороформа [4].

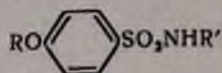
4-Алкоксибензолсульфониламиды (I). А. Смесь 0,05 моля 4-алкоксибензолсульфохлорида, 0,1 моля соответствующего амина и 30 мл смеси ацетон—диоксан (1:1) нагревают на водяной бане в течение 30 минут и оставляют на ночь. Образовавшиеся кристаллы растворяют в воде, отделяют водный слой, к маслянистому слою приливают 30 мл эфира и растирают стеклянной палочкой до начала кристаллизации. Образовавшиеся кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из 95%-ного этанола (табл. 1).

Б. К смеси 0,04 моля амина и 30 мл 10%-ного раствора едкого натра прибавляют 0,025 моля 4-алкоксибензолсульфохлорида. Содержимое колбы перемешивают при комнатной температуре в течение 2 часов. Затем смесь приливают к 30 мл горячего этанола и при охлаждении подкисляют 10%-ным раствором соляной кислоты. Кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из 50%-ного этанола (табл. 1).

4-Алкоксибензолсульфонилгидразиды (II). К 0,1 моля 35%-ного раствора гидрата гидразина при перемешивании и охлаждении (0—10°) в течение 1,5 часа прибавляют 0,05 моля 4-алкоксибензолсульфохлорида. Перемешивание продолжают при той же температуре еще 1,5 часа, затем отфильтровывают осадок, промывают толуолом и перекристаллизовывают из метанола (табл. 2).

1-(4-Алкоксибензолсульфонил)-3,5-диметилпиразолы (III). Смесь 0,01 моля 4-алкоксибензолсульфонилгидразида, 0,012 моля ацетил-ацетона и 15 мл этанола нагревают на водяной бане в течение 2 часов. Затем отгоняют этанол, полученные кристаллы отсасывают, промывают эфиром и перекристаллизовывают из этанола (табл. 3).

Таблица 1



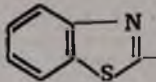
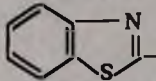
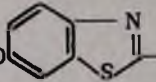
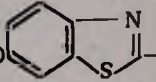
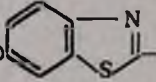
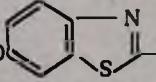
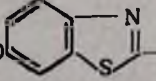
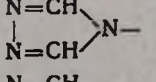
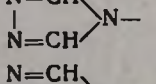
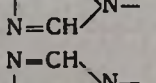
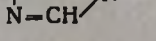
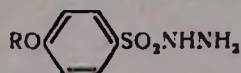
R	R'	Метод	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
						N		S	
						най­дено	вычис­лено	най­дено	вычис­лено
CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Б	75,6	98—100	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄ S	5,13	4,80	10,90	10,91
C ₂ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Б	78,2	118—119	C ₁₅ H ₁₇ NO ₄ S	5,02	4,55	9,97	10,41
C ₃ H ₇	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Б	87,2	99—101	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄ S	4,67	4,36	9,63	9,95
CH ₃	4-BrC ₆ H ₄	Б	73,1	99—102	C ₁₃ H ₁₂ NO ₃ SB _r	3,90	4,09	9,07	9,35
C ₂ H ₅	4-BrC ₆ H ₄	Б	80,2	128—130	C ₁₄ H ₁₄ NO ₃ SB _r	4,21	3,93	9,25	8,98
C ₃ H ₇	4-BrC ₆ H ₄	Б	82,8	93—95	C ₁₅ H ₁₆ NO ₃ SB _r	3,80	3,78	9,02	8,64
CH ₃		А	60,0	230—232	C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₃ S ₂	9,10	8,74	19,69	19,97
C ₂ H ₅		А	50,9	225—227	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃ S ₂	8,06	8,38	19,37	19,34
CH ₃		А	52,9	210—212	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄ S ₂	8,05	7,94	18,04	18,27
C ₂ H ₅		А	54,7	229—231	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂	7,50	7,65	17,52	17,56
C ₃ H ₇		А	63,2	211—213	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₄ S ₂	7,70	7,40	16,73	16,91
C ₄ H ₉		А	72,3	195—197	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂	7,28	7,14	15,96	16,31
изо-C ₄ H ₉		А	69,3	210—211	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂	7,50	7,14	15,99	16,31
CH ₃		А	94,5	148—149	C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₃ S	21,78	22,04	12,20	12,56
C ₂ H ₅		А	91,0	125—126	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	21,28	20,88	11,62	11,93
C ₃ H ₇		А	85,1	141—142	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₃ S	20,12	19,84	11,72	11,33
C ₄ H ₉		А	84,8	148—150	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ O ₃ S	19,21	18,90	10,89	10,80

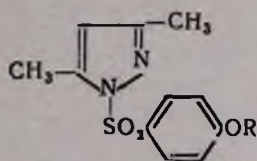
Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з. %				Т. пл. гидроксидов, °C
				N		S		
				най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	
CH ₃ *	65,0	110—112	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	13,47	13,85	16,20	15,82	151—153
C ₂ H ₅	90,2	115—117	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	12,49	12,95	14,49	14,80	150—152
C ₃ H ₇	70,5	98—100	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	11,86	12,16	13,54	13,89	146—148
C ₄ H ₉	86,2	78—80	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	11,39	11,60	13,30	13,11	145—147
изо-C ₄ H ₉	81,8	73—75	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	11,27	11,60	13,01	13,11	156—158

* По литературным данным, т. пл, 108°; 110—111° [5].

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	60,5	—	175/2	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	10,19	10,52	11,63	12,01
C ₂ H ₅	70,0	95—97	—	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	9,65	9,99	11,28	11,45
C ₃ H ₇	51,6	—	180/2,5	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	10,0	9,52	10,51	10,87
C ₄ H ₉	64,9	59	—	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	9,32	9,08	10,69	10,38
изо-C ₄ H ₉	65,0	70	—	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	9,10	9,08	10,11	10,38

4-Этоксibenзолсульфонилтиосемикарбазид (IV). К 2,16 г (0,01 моля) 4-этоксibenзолсульфонилгидразида, растворенного в 5 мл 20%-ной уксусной кислоты, при перемешивании приливают 0,97 г (0,01 моля) роданистого калия в 2 мл воды. Выпавший осадок отсасывают и перекристаллизовывают из воды. Выход 1,5 г (54,5%); т. пл. 135—137°. Найдено %: N 14,20; S 24,01. C₉H₁₃N₂O₃S₂. Вычислено %: N 14,53; S 23,61.

4-Бутоксибензолсульфонилтиосемикарбазид. Получен аналогично. Выход 1,8 г (59,0%); т. пл. 138—140°. Найдено %: N 14,12; S 20,08. C₁₁H₁₇N₂O₃S₂. Вычислено %: N 13,85; S 21,10.

4-Бутоксибензолсульфонилфенилтиосемикарбазид (V). Смесь 1,22 г (0,005 моля) 4-бутоксибензолсульфонилгидразида в 20 мл этанола и 0,67 г (0,005 моля) свежеперегнанного фенилизотиоцианата нагревают на водяной бане в течение 2 часов. После отгонки растворителя осадок отсасывают, промывают водой, затем петролевым эфиром и перекристаллизовывают из 40%-ного этанола. Выход 1,2 г (64,0%); т. пл. 155—156°. Найдено %: N 10,90; S 16,48. $C_{17}H_{21}N_3O_3S_2$. Вычислено %: N 11,07; S 16,86.

4-ԱԼԿՈԲՍԻԲԵՆՉՈԼՍՈՒԼՖՈՔՐՈՒՆԵՐԻ ԱՍԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

Ա. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ, Հ. Ս. ԱԶԱՐՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Վ

Բակտերիաստատիկ, բակտերիցիդ և հիպոգլիկեմիկ հատկությունները փորձարկելու նպատակով սինթեզված են 4-ալկոքսիրենզոլսուլֆոթթուների ամիդներ, հիդրազիդներ և պիրազոլի ալնպիսի ածանցյալներ, որոնք ազդում են պարունակում են 4-ալկոքսիրենզոլսուլֆոնիլ խմբեր: Ստացված են նաև ալդթթուների մի քանի թիոսեմիկարբազիդներ և տեղակալված թիոսեմիկարբազիդներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Швейцарский пат., 174,465 (1967); [С. А., 56, 7330h (1962)]; Венгерский пат. 147,827 (1960); [С. А., 58, 9083g, (1963)]; G. M. Sieger, W. G. Barringer, F. M. Callahan, N. Gruenfeld, J. F. Weidenhelmer, J. Pharm. Sci., 50 (10), 869 (1961); [С. А., 60, 14490e (1964)]; F. H. Chubo, J. Nissenbaum, Can. J. Chem., 37, 1121 (1959).
2. И. М. Харач, М. Д. Явлинский, Б. М. Савин, Мед. пром. СССР, 2, 39 (1962).
3. K. A. Jensen, O. R. Hansen, Acta Chem. Scand., 6, 195 (1952).
4. M. S. Morgan, L. H. Cretcher, J. Am. Chem. Soc., 70, 375 (1948); Японский пат., 17,718 ('61) (1958); [С. А., 57, 7175f (1962)].
5. G. F. Dalelo, R. H. Becker, J. Org. Chem., 25, 202 (1960); H. Zinner, H. Brenken, W. Braun, J. Falk, E. Fechtler, E. Hühner, Lieb. Ann., 622, 133 (1959); А. Б. Джиджеласа, М. Р. Коновалова, В. И. Костенко, Н. Н. Дыханов, ЖОХ, 35, 831 (1965).

4-АЛКОКСИБЕНЗИЛИЗОТИОЦИАНАТЫ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

А. А. АРОЯН, Т. Р. ОВСЕПЯН и П. Р. АКОПЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 2 VII 1968

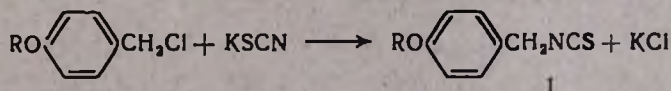
С целью синтеза замещенных гуанидинов разработан метод получения 4-алкоксибензилизотиоцианатов, основанный на взаимодействии 4-алкоксибензилхлоридов с роданистым калием. Для идентификации изотиоцианатов они были переведены в соответствующие производные тиомочевины. Получены также производные тиомочевины, содержащие алифатические и гетероциклические радикалы. Проверена возможность превращения производных тиомочевины в дизамещенные гуанидины десульфированием двуокисью свинца.

Табл. 3, библи. ссылок 7.

Продолжая ранее начатое исследование [1] замещенных гуанидинов, мы предприняли разработку нового метода синтеза изотиоцианатов и, в частности, 4-алкоксибензилизотиоцианатов. Изотиоцианаты, помимо того, что представляют самостоятельный интерес для биологических испытаний [2], являются также хорошими промежуточными соединениями при синтезе замещенных гуанидинов и производных тиомочевины.

Общепринятым методом получения изотиоцианатов является взаимодействие первичных аминов с сероуглеродом в присутствии хлоругольного эфира или фосгена. Однако, этот метод имеет недостатки, связанные с токсичностью исходных продуктов, а иногда и с малодоступностью соответствующих первичных аминов. Нами разработан новый способ получения 4-алкоксибензилизотиоцианатов, который устраняет вышеуказанные недостатки и обеспечивает высокие выходы конечных продуктов.

В качестве исходных веществ при этом применяются 4-алкоксибензилхлориды [3] и роданистый калий

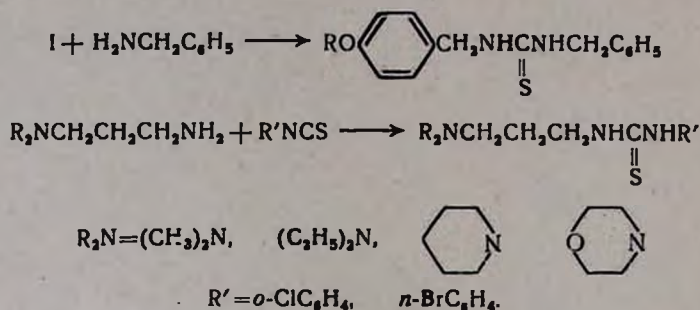


$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}.$

Реакция проводится в среде диметилформамида при 40—60°. При проведении аналогичной реакции [4] были получены тиоцианаты, которые были переведены в соответствующие изотиоцианаты только

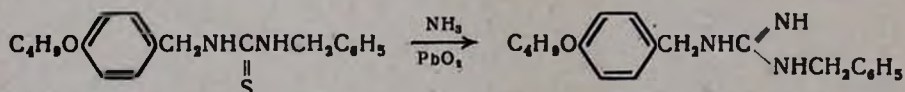
после изомеризации, происходящей при 200°. Проведенные нами опыты показали, что последующее нагревание полученных нами соединений при температуре 200° приводит к высококипящим веществам, которые при перегонке разлагаются. Очевидно, у нас тоже образуются 4-алкоксибензилтиоцианаты, которые изомеризуются уже при температуре 40–60°. Подтверждением наличия группировки $—N=C=S$ являлось превращение полученного 4-метоксибензилизотиоцианата действием бензиламина в производное тиомочевины, физико-химические свойства которого хорошо совпадают с литературными данными [5].

Так как производные тиомочевины представляют самостоятельный интерес как противотуберкулезные, антигистаминные и гипогликемические соединения [6], было интересно получить тиомочевины взаимодействием изотиоцианатов с некоторыми алифатическими и гетероциклическими первичными аминами:



С другой стороны, указанные амины были введены в реакцию с ароматическими изотиоцианатами, имеющими в бензольном кольце атом галогена в качестве заместителя.

Нами была проверена также возможность превращения полученных производных тиомочевины в дизамещенные гуанидины де-сульфированием тиомочевины двуокисью свинца в присутствии аммиака



В литературе аналогичная реакция описана в двух работах [7], согласно которым гуанидины получают с достаточно высокими выходами. Проведенные нами опыты не подтвердили эти результаты как на наших соединениях, так и при повторении одной реакции из указанных работ. Опыты проводили как в запаянных трубках в присутствии метанольного раствора аммиака, так и в обычных условиях, при перемешивании с непосредственным пропусканием аммиака. Мы варьировали также длительность нагревания и количество двуокиси свинца. Хроматографическим изучением реакционной смеси и последующим разделением полученного продукта на колонке с окисью алюминия доказано, что производное гуанидина образуется, но с ма-

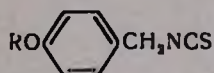
лым выходом. Чистота и индивидуальность полученного гуанидина доказана хроматографией на пластинке с окисью алюминия.

Экспериментальная часть

4-Алкоксибензилизотиоцианаты. Смесь 0,1 моля 4-алкоксибензилхлорида, 100 мл диметилформамида, 9,7 г (0,1 моля) роданистого калия при перемешивании нагревают при 40–60° в течение 4 часов. Затем реакционную смесь охлаждают до –10° и добавляют 50 мл безводного ацетона. Выпавший осадок отфильтровывают и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы полученных 4-алкоксибензилизотиоцианатов приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °C	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ, %			
						найдено	вычислено	N		S	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	76,8	141–143/1,5	C ₈ H ₉ NOS	1,5872	1,5868	52,04	50,31	7,46	7,82	17,63	17,88
C ₂ H ₅	70,4	151–152/2	C ₁₀ H ₁₁ NOS	1,1280	1,5819	57,19	54,93	7,08	7,25	16,45	16,59
C ₃ H ₇	72,1	163–164/2	C ₁₁ H ₁₃ NOS	1,0967	1,5668	61,73	60,55	6,52	6,76	15,53	15,46
изо-C ₃ H ₇	73,7	158–160/1,5	C ₁₁ H ₁₃ NOS	1,0955	1,5686	61,95	60,55	6,54	6,76	15,21	15,46
C ₄ H ₉	64,5	156–160/1	C ₁₂ H ₁₅ NOS	1,0801	1,5660	66,85	65,16	6,36	6,33	14,32	14,49
изо-C ₄ H ₉	68,0	157–160/1	C ₁₂ H ₁₅ NOS	1,0720	1,5576	66,56	65,16	6,27	6,33	14,27	14,49
C ₅ H ₁₁	67,1	179–181/1,5	C ₁₃ H ₁₇ NOS	1,0697	1,5540	70,57	69,78	6,02	5,95	13,58	13,62
изо-C ₅ H ₁₁	69,2	173–175/1	C ₁₃ H ₁₇ NOS	1,0709	1,5580	70,86	69,78	5,74	5,95	13,28	13,62

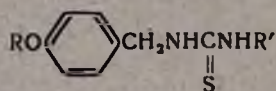
N-(4-Алкоксибензил) - N'-бензилтиомочевины. К теплому раствору 0,01 моля 4-алкоксибензилизотиоцианата в 8 мл этанола добавляют 0,01 моля амина, растворенного в 8 мл этанола. Смесь нагревают на водяной бане в течение 2 часов. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

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

N-(*n*-Бромфенил или *o*-хлорфенил)-N'-аминопропилтиомочевина. Получены вышеописанным методом. Выходы, данные элементарного анализа и физико-химические свойства приведены в таблице 3.

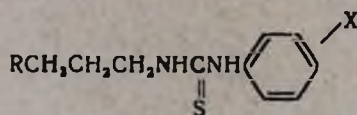
N-(*n*-Бutoксибензил)-N'-бензилгуанидин. В стеклянную трубку помещают 0,82 г (0,0025 моля) N-(*n*-бутоксибензил)-N'-бензилтиомочевины, 1,2 г (0,005 моля) двуокиси свинца, 10 мл насыщенного метанольного раствора аммиака и после запаивания содержимое трубки

Таблица 2



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	67,7	105—107	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ OS	9,48	9,78	11,30	11,19
C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	66,8	88—90	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ OS	9,61	9,33	10,87	10,68
C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	61,5	75—76	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ OS	9,06	8,91	10,02	10,20
изо-C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	67,5	128—130	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ OS	8,96	8,91	10,29	10,20
C ₄ H ₉	CH ₂ C ₆ H ₅	70,0	116—118	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ OS	8,78	8,53	10,02	9,76
изо-C ₄ H ₉	CH ₂ C ₆ H ₅	61,4	85—86	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ OS	8,58	8,53	10,14	9,76
C ₆ H ₁₁	CH ₂ C ₆ H ₅	82,3	115—117	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ OS	8,46	8,18	8,99	9,36
изо-C ₆ H ₁₁	CH ₂ C ₆ H ₅	74,7	76—77	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ OS	7,98	8,18	9,67	9,36
C ₄ H ₉	CH ₃	60,0	84—85	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ OS	11,37	11,11	12,44	12,69
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	57,6	69—70	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ OS	10,46	10,52	11,79	12,03
CH ₃	γ-N-пиперидилпропил	57,4	43—45	C ₁₇ H ₂₇ N ₃ OS	12,89	13,07	9,59	9,97

Таблица 3



R	X	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					Cl		Br		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
(CH ₃) ₂ N—	p-Br	77,1	157—158	C ₁₃ H ₁₈ BrN ₃ S	—	—	24,85	25,26	9,89	10,14
(C ₂ H ₅) ₂ N—	p-Br	70,7	115—116	C ₁₄ H ₂₂ BrN ₃ S	—	—	22,94	23,24	9,10	9,34
N-пиперидил	p-Br	76,0	130—132	C ₁₅ H ₂₂ BrN ₃ S	—	—	22,63	22,43	9,43	8,99
N-морфолил	p-Br	67,4	118—120	C ₁₄ H ₂₀ BrN ₃ OS	—	—	22,76	22,30	8,91	8,95
(CH ₃) ₂ N—	o-Cl	60,5	120—122	C ₁₄ H ₁₈ ClN ₃ S	13,36	13,06	—	—	12,08	11,79
(C ₂ H ₅) ₂ N—	o-Cl	63,5	83—85	C ₁₄ H ₂₂ ClN ₃ S	12,16	11,84	—	—	10,86	10,69
N-пиперидил	o-Cl	68,5	107—108	C ₁₅ H ₂₂ ClN ₃ S	11,79	11,38	—	—	10,01	10,28
N-морфолил	o-Cl	63,2	—*	C ₁₄ H ₂₀ ClN ₃ OS	10,49	10,67	—	—	10,09	10,21

* Маслообразное соединение.

нагревают на водяной бане в течение 12 часов. Выпавший осадок отфильтровывают и хроматографируют на колонке с окисью алюминия; элюируют системой эфир—петролейный эфир (3:1). Выход

20,00%; т. пл. 115—117°. R_f 0,57, хроматограммы на пластинке с окисью алюминия II.

4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼԻԶՈՅԻՈՑԻԱՆԱՏՆԵՐ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

2. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ, Բ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Պ. Ռ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Տեղակալված նոր գուանիդիններ ստանալու նպատակով մշակված է իզոթիոցիանատների սինթեզի տարբերակ՝ 4-ալկօքսիբենզիլքլորիդների և կալիումի ռոդանատի փոխազդմամբ, Այս եղանակը բացառում է ալիպիսի թունավոր նյութերի կիրառումը, ինչպիսիք են՝ ֆոսգենը, ծծմբածխածինը, քլորկարբոնաթթվի էսթերը և ապահովում է ռեակցիայի պրոդուկտի բարձր ելքեր, Ստացված 4-ալկօքսիբենզիլիզոթիոցիանատները նուրբակաճանցնելու նպատակով նրանցից՝ բենզիլամինի հետ փոխազդելու ճանապարհով ստացված են թիոմիդանյութի համապատասխան ածանցյալներ, Դանի որ վերջիններս ինքնուրույն կենսաբանական հետաքրքրություն են ներկայացնում, ուստի ստացված են նաև հետերոցիկլիկ և տեղակալված թիոմիդանյութեր:

Ստացված թիոմիդանյութերի ածանցյալներից մեկի վրա ստուգված է կապարի օքսիդի ներկայությամբ ծծմբազրկելու ճանապարհով նրանց՝ երկտեղակալված գուանիդինի փոխարկելու հնարավորությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Арм. хим. ж., 21, 696 (1968). Т. Р. Овсепян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 21, 858 (1968).
2. Патент ФРГ, 1,148,540 (1963); [С. А.; 60, 2825Д (1954)].
3. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Научные труды, ЕГУ (хим. серия), 36, 21 (1952); А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 275 (1960).
4. E. Cherbulla, G. Weber, G. Wyss, J. Rablnowltz, Helv. Chim. Acta, 48, 1031 (1965).
5. A. Kjaer, R. Gmelin, R. B. Jensen, Acta Chem. Scand., 10, 26 (1956).
6. P. C. Elsmann, E. A. Konopka, R. L. Mayer, Am. Rev. Tuberc., 70, 121 (1954); [С. А., 49, 6456g (1955)]; С. Г. Фрудман, ЖОХ, 23, 278 (1953); S. S. Tlvorl, A. Swaroop, J. Ind. Chem. Soc., 38, 245 (1941); [С. А., 55, 21135c (1961)].
7. P. N. Bhargavo, P. Ram, Ind. J. Chem., 4, 95 (1966); [С. А., 64, 17567g (1966)]; Английский патент, 1,040,542 (1966); [С. А., 66, 237 (1967), 2358n].

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

VIII. СИНТЕЗ 2-(3'-ХЛОР-4'-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-4,6-ДИОКСИ- И 4,6-ДИХЛОРПИРИМИДИНОВ

А. А. АРОЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

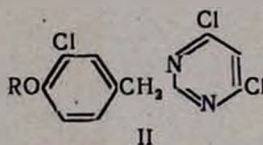
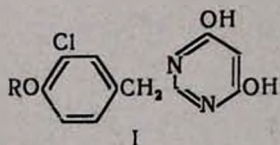
Поступило 27 XII 1968

Синтезирован ряд 4,6-диокси- и 4,6-дихлорпириимидинов, содержащих во втором положении 4-алкокси-3-хлорбензильные радикалы, а также некоторые промежуточные иминоэфиры и амидины.

Табл. 1, библи. ссылок 11.

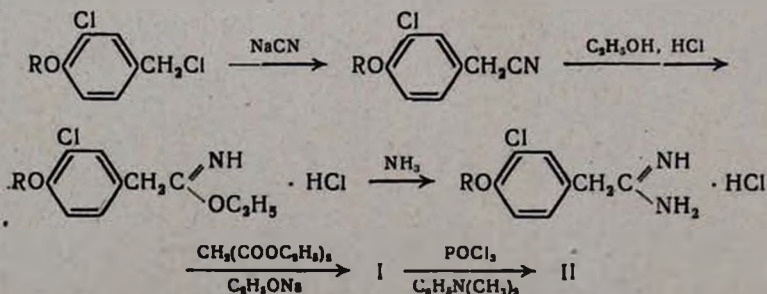
Ранее нами были описаны [1] производные пириимидина, содержащие в положении-2 пириимидинового ядра 4-алкоксибензильные радикалы, а в 4,5- и 6-положениях варьировались окси-, хлоро-, амино-, этиленимино- и азофенильные группы.

Поскольку предварительные исследования [2] полученных препаратов выявили активные соединения в отношении экспериментальных опухолей животных (саркома 45; М-1; 180), мы решили синтезировать производные пириимидина с общими формулами (I) и (II).



Биологическое исследование этих соединений дало бы возможность проследить за изменением активности этих соединений в результате введения атома хлора в положение-3 бензольного кольца.

Синтез вышеуказанных соединений осуществлялся по следующей схеме:

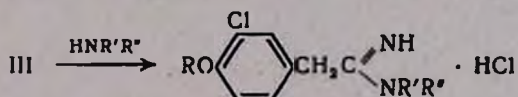


Взаимодействием 4-алкокси-3-хлорбензилхлоридов [3] с цианистым натрием синтезированы исходные нитрилы [4], которые превращены в гидрохлориды этиловых иминоэфиров 4-алкокси-3-хлорфенилуксусных кислот по общему методу синтеза иминоэфиров, разработанному Пиннером—пропусканием сухого хлористого водорода через смесь нитрила и абсолютного этанола [5]. Так как 4-алкокси-3-хлорбензилцианиды растворяются не полностью в эквимолекулярном количестве абсолютного этилового спирта, то выходы гидрохлоридов иминоэфиров получаются низкими, около 50—55%. Поэтому мы решили произвести небольшое изменение в методе Пиннера, т. е. найти смесь таких растворителей, в которой нитрилы растворились бы хорошо, а гидрохлориды осаждались бы полностью. Наилучший результат был получен при использовании смеси абсолютных бензола и эфира (1:2). Выходы при этом достигали 80—85%.

Гидрохлориды этиловых иминоэфиров 4-алкокси-3-хлорфенилуксусных кислот—кристаллические вещества, плохо растворяющиеся в обычных органических растворителях, хорошо—в воде.

Гидрохлориды 4-алкокси-3-хлорфенилацетамидинов, синтезированные взаимодействием гидрохлоридов иминоэфиров с аммиаком в среде абсолютного этанола с выходами 80—85%, представляют собой белые кристаллические вещества с четкой температурой плавления; хорошо растворимы в воде и спирте, плохо—в эфире и бензоле. Их можно перекристаллизовывать из абсолютного ацетона.

Взаимодействием гидрохлоридов иминоэфиров 4-алкокси-3-хлорфенилуксусных кислот с различными алифатическими аминами синтезирован ряд N-моно- и дизамещенных амидинов, представляющих определенный интерес для фармакологических испытаний [6].



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

Гидрохлориды моно- и дизамещенных амидинов—белые кристаллические вещества, за исключением гидрохлоридов N-метил- и N-этил-4-метокси-3-хлорфенилацетамидинов, которые получают в виде масел.

Взаимодействием гидрохлоридов 4-алкокси-3-хлорфенилацетамидинов с малоновым эфиром в присутствии этилата натрия с 80—85%-ными выходами синтезированы 2-(4'-алкокси-3'-хлорбензил)-4,6-диоксипиридинны—светло-желтые кристаллические вещества, плохо растворяющиеся в воде и в обычных органических растворителях. Натриевые соли диоксипиридиннов хорошо растворяются в горячей воде.

Нагреванием 2-(4'-алкокси-3'-хлорбензил)-4,6-диоксипиридиннов с хлорокисью фосфора в присутствии диметиланилина синтезированы с 70—75%-ными выходами 2-(4'-алкокси-3'-хлорбензил)-4,6-дихлорпиридинны.

Экспериментальная часть

Гидрохлорид этилового иминоэфира 4-метокси-3-хлорфенилуксусной кислоты. К раствору 36,3 г (0,2 моля) 4-метокси-3-хлорбензилцианида в смеси 20 мл абсолютного бензола и 40 мл абсолютного эфира добавляют 9,2 г (0,2 моля) абсолютного этанола. Через смесь при охлаждении водой пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения, оставляют на день при комнатной температуре, затем к выпавшему осадку прибавляют 50 мл абсолютного ацетона и отфильтровывают. Кристаллы промывают абсолютным ацетоном и сушат. Выход 45 г (85,2%); т. пл. 118—119°. Найдено %: С 49,73; Н 5,92; Cl 26,55; N 5,25. $C_{11}H_{15}Cl_2NO_2$. Вычислено %: С 50,01; Н 5,72; Cl 26,84; N 5,30.

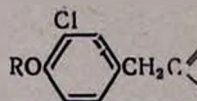
Гидрохлорид этилового иминоэфира 4-этоксиг-3-хлорфенилуксусной кислоты получен аналогичным образом из 39,1 г (0,2 моля) 4-этоксиг-3-хлорбензилцианида в смеси 20 мл абсолютного бензола, 40 мл абсолютного эфира и 9,2 г (0,2 моля) абсолютного этанола. Выход 48,1 г (86,4%); т. пл. 122—123°. Найдено %: С 51,74; Н 6,08; Cl 25,18; N 4,9. $C_{12}H_{17}Cl_2NO_2$. Вычислено %: С 51,81; Н 6,16; Cl 25,49; N 5,03.

Гидрохлориды 4-алкокси-3-хлорфенилацетамидинов. Смесь 0,1 моля гидрохлорида этилового иминоэфира 4-алкокси-3-хлорфенилуксусной кислоты и 100 мл этилового спирта насыщают аммиаком до полного растворения осадка (около 20 минут), отгоняют этиловый спирт досуха, добавляют 15 мл абсолютного ацетона и отфильтровывают полученные кристаллы (см. табл.).

Гидрохлориды N-метил-, N-этил- и N,N-диметиламидинов 4-алкокси-3-хлорфенилуксусных кислот получены аналогичным способом из 0,01 моля гидрохлорида этилового иминоэфира 4-алкокси-3-хлорфенилуксусной кислоты и соответствующего амина (метиламина, этиламина или диметиламина) в 10 мл абсолютного этанола (см. табл.).

2-(4'-Метокси-3'-хлорбензил)-4,6-диоксипиридин. Смесь 5,3 г (0,02 моля) гидрохлорида 4-метокси-3-хлорфенилацетамидина, 3,2 г (0,02 моля) малонового эфира и этилата натрия, приготовленного из 1,38 г (0,06 г-ат) натрия и 50 мл абсолютного этанола, при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 6—8 часов, отгоняют 2/3 спирта, добавляют 100 мл воды и подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго. После охлаждения фильтруют, кристаллы промывают водой и сушат при 100°. Выход 4,8 г (90%); т. пл. 263—264°. Найдено %: С 53,82; Н 4,01; Cl 13,20; N 10,29. $C_{12}H_{11}ClN_2O_3$. Вычислено %: С 54,03; Н 4,12; Cl 13,29; N 10,50.

2-(4'-Этоксиг-3'-хлорбензил)-4,6-диоксипиридин получен аналогично из 5,6 г (0,02 моля) гидрохлорида 4-этоксиг-3-хлорфенилацетамидина, 3,2 г (0,02 моля) малонового эфира и этилата натрия, приготовленного из 1,38 г (0,06 г-ат) натрия и 50 мл абсолютного этанола. Выход 4,2 г (74%); т. пл. 260—262°. Найдено %: С 55,03;



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	С
					найденно
CH ₃	NH ₂	80,2	194—195	C ₉ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	45,67
C ₂ H ₅	NH ₂	85,6	79—80	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	47,96
CH ₃	NHCH ₃	78,1	масло	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	48,30
C ₂ H ₅	NHCH ₃	77,2	175—176	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O	50,45
CH ₃	NHC ₂ H ₅	77,8	масло	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O	50,15
C ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	79,2	203—204	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O	52,07
CH ₃	N(CH ₃) ₂	78,6	209—210	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O	49,98
C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	75,7	187—188	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O	51,42

Таблица

 $\text{NH} \cdot \text{HCl}$
 R'

А н а л и з, %						
вычис- лено	Н		N		Cl	
	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
45,97	4,71	5,14	11,97	11,91	29,87	30,16
48,20	5,50	5,66	11,30	11,24	28,11	28,46
48,20	5,44	5,66	11,44	11,24	27,87	28,46
50,20	6,14	6,12	10,32	10,64	27,04	26,94
50,20	6,27	6,12	10,53	10,64	27,02	26,94
51,99	6,35	6,54	10,24	10,10	25,33	25,58
50,20	6,52	6,12	10,96	10,64	26,68	26,94
51,99	6,37	6,54	9,69	10,10	25,83	25,58

H 4,95; Cl 13,01; N 10,25. $C_{13}H_{11}ClN_2O_3$. Вычислено %: C 55,61; H 4,66; Cl 12,63; N 9,98.

2-(4'-Метокси-3'-хлорбензил)-4,6-дихлорпиримидин. Смесь 2,67 г (0,01 моля) 2-(4'-метокси-3'-хлорбензил)-4,6-диоксипиримидина, 15,3 г (0,1 моля) свежеперегнанной хлорокиси фосфора и 3 мл диметиланилина нагревают на водяной бане до полного растворения диоксипиримидина (около часа), отгоняют избыток хлорокиси фосфора, добавляют ледяную воду, экстрагируют хлороформом и высушивают безводным сернокислым натрием. Закристаллизовавшийся после удаления хлороформа остаток перекристаллизовывают из спирта. Выход 2,35 г (77,2%); т. пл. 81—82°. Найдено %: C 46,98; H 3,24; Cl 35,33; N 9,01. $C_{13}H_9Cl_2N_2O$. Вычислено %: C 47,49; H 2,98; Cl 35,04; N 9,23.

2-(4'-Этокси-3'-хлорбензил)-4,6-дихлорпиримидин получен аналогично из 2,81 г (0,01 моля) 2-(4'-этокси-3'-хлорбензил)-4,6-диоксипиримидина, 15,3 г (0,1 моля) хлорокиси фосфора и 3 мл диметиланилина. Выход 2,34 г (73,5%); т. пл. 101—102°. Найдено %: C 48,79; H 3,25; Cl 33,31; N 8,79. $C_{13}H_{11}Cl_2N_2O$. Вычислено %: C 49,17; H 3,46; Cl 33,49; N 8,82.

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

VIII. 2-(3'-քլոր-4'-ալկոքսիբենզիլ)-4,6-դիօքսի- և 4,6-դիքլոր-ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

2. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ և Ռ. Գ. ՄԵԼԻԻՔ-ՕԶԱՆՋԱՆՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սինթեզված են 2-դիրքում 4-ալկոքսի-3-քլորբենզիլ ռադիկալներ պարունակող մի շարք 4,6-դիօքսի- և 4,6-դիքլորպիրիմիդիններ՝ նրանց հալանուլուծելիս հատկութիւններն ուսումնասիրելու նպատակով:

Իբրև ելանյութեր օգտագործված են 4-ալկոքսի-3-քլորբենզիլցիանիդները, որոնք Պիների ռեակցիայի միջոցով փոխարկված են նախ համապատասխան իմինաէսթերների, ապա ամիդինների: Մալոնաթթվական էսթերի հետ վերջիններիս փոխազդեցութեամբ սինթեզված են 2-(4'-ալկոքսի-3'-քլորբենզիլ)-4,6-դիօքսիպիրիմիդիններ:

4,6-Պիրիմիդինները ստացված են 4,6-դիօքսիպիրիմիդինների վրա դիմեթիլանիլինի ներկալութեամբ ֆոսֆորի օքսիքլորիդ ազդելով:

Սինթեզված են նաև 4-ալկոքսի-3-քլորքացախաթթուներ, մի քանի փոխարկված ամիդիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967); А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 61 (1967); А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, Арм. хим. ж., 21, 868 (1968); А. А. Ароян, М. С. Крамер, Арм. хим. ж., 20, 218 (1967); А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Л. В. Хажакян, Арм. хим. ж., 22, 245 (1969).
2. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 22, 57 (1969).
3. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Р. Г. Мелик-Оганджян, В. В. Ледяев, Арм. хим. ж., 22, 406 (1969).
4. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 157 (1961).
5. А. Pinner, Ber., 16, 1654 (1882); 17, 178 (1884).
6. F. N. Fastler, Pharmacol. Rew., 14, 1, 37 (1962).

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАПРОЛАКТАМА

1. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ N-ХЛОРМЕТИЛКАПРОЛАКТАМА С МАЛОНОВЫМ И МОНОЗАМЕЩЕННЫМИ МАЛОНОВЫМИ ЭФИРАМИ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Ю. А. БУНИАТЯН, З. Т. КАРАПЕТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 XII 1968

Взаимодействием N-хлорметилкапролактама с натриевыми производными диэтиловых эфиров монозамещенных малоновых кислот получены двузамещенные малоновые эфиры.

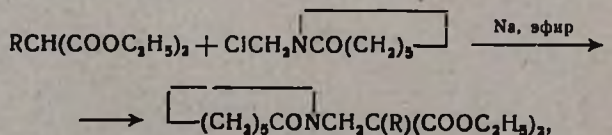
Табл. 1, библи. ссылок 6.

Лактамное кольцо в структуре органических соединений делает их интересными как с теоретической, так и с практической точек зрения.

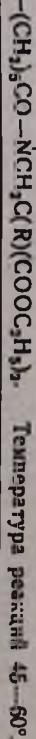
Так, например, известно, что наличие этого кольца в структуре соединения повышает комплексообразующую способность, гидрофильность, сродство к красителю, растворимость, биологическую активность [1—5], что делает эти вещества интересными для синтеза технических продуктов и лекарственных средств. Была изучена реакция спиртов или спиртовых растворов алкоголятов с N-(α-хлоралкил)- и N-(β-хлоралкил)лактамами [6], являющаяся методом введения лактамного цикла в структуру органических соединений, имеющих гидроксильную группу.

С той же целью представляет определенный интерес изучение реакции диэтиловых эфиров малоновой и замещенных малоновых кислот с N-(α-хлоралкил)лактамами. Высокая активность атома галоида в N-(α-хлоралкил)лактамах [6] давала основание полагать, что их взаимодействие с малоновым и монозамещенными малоновыми эфирами будет протекать весьма энергично. В качестве N-(α-хлоралкил)-лактама мы употребили N-хлорметилкапролактама, синтезированный и описанный ранее [5].

Реакции протекают по следующей схеме:



R=H, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, *изо*-C₅H₁₁, CH₂CCl=CHCH₂



Температура реакции 45—60°

R	Исходные вещества				Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	M _{RD}		А н а л и з, %					
	абс. эфир, мл	Na, г	алкилмало- новый эфир, г	N-хлорме- тилкапро- лактам, г						найдено	вычислено	C		H		найдено	N
												найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено		
C ₂ H ₅	150	4,7	38,2	30	62,9	172—175/1	C ₁₆ H ₂₂ O ₈ N	1,476	1,10048	80,207	81,147	64,83	64,53	8,74	8,62	4,84	4,472
C ₃ H ₇	250	5,7	50,03	40	71,04	169—172/05	C ₁₇ H ₂₄ O ₈ N	1,473	1,07183	85,576	85,765	62,7	62,39	8,87	8,868	4,76	4,281
C ₄ H ₉	250	5,7	53,5	40	73,9	175—176/05	C ₁₈ H ₂₆ O ₈ N	1,472	1,06497	89,6548	90,383	63,46	63,343	9,96	9,099	4,7	4,1055
цзо-C ₃ H ₁₁	250	4,27	42,72	30	72,07	182—184/2	C ₁₆ H ₂₂ O ₈ N	1,472	1,05003	94,6639	95,001	64,18	64,507	9,87	9,295	3,61	3,943

Полученные вещества могут представить интерес как исходные вещества в синтезе аминокислот и полиамидных смол.

Экспериментальная часть

Взаимодействие N-хлорметилкапролактама с диэтиловым эфиром малоновой кислоты. К 4,6 г мелконарезанного натрия в 150 мл абсолютного эфира при охлаждении из капельной воронки прибавляется 32,5 г диэтилового эфира малоновой кислоты.

Поддерживая температуру бани в пределах 45—60°, реакционную смесь нагревают до полного растворения натрия. Затем при перемешивании и охлаждении к смеси по каплям прибавляют 30 г N-хлорметилкапролактама. Реакционную смесь перемешивают при нагревании до исчезновения щелочной реакции. После окончания реакции образовавшуюся соль растворяют в воде, эфирный слой отделяют и высушивают над безводным сернокислым натрием. Получено 35 г диэтилового эфира N-метилкапролактималоновой кислоты (60,4%) с т. кип. 156—160°/1 мм; n_D^{20} 1,4775, d_4^{20} 1,1300. Найдено M_{RD} 71,328, вычислено 71,911. Найдено %: С 58,6; Н 8,49; N 5,19. $C_{14}H_{23}O_5N$. Вычислено %: С 58,94, Н 8,07, N 4,912.

Взаимодействие N-хлорметилкапролактама с диэтиловыми эфирами алкилмалоновых кислот. Методика опытов аналогична предыдущей. Условия опытов и физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице.

Взаимодействие N-хлорметилкапролактама с диэтиловым эфиром γ -хлоркротилмалоновой кислоты. Ход опыта аналогичен предыдущим.

Для реакции взято: 300 мл абсолютного эфира, 5,98 г натрия, 64,62 г диэтилового эфира γ -хлоркротилмалоновой кислоты и 42 г N-хлорметилкапролактама. Получено 74 г диэтилового эфира N-метилкапролактим- γ -хлоркротилмалоновой кислоты (76,2%) с т. кип. 204—207°/3 мм; n_D^{20} 1,4940; d_4^{20} 1,1439. Найдено M_{RD} 95,048, вычислено 94,783. Найдено %: Cl 9,44; N 3,94. $C_{18}H_{23}O_5NCl$. Вычислено %: Cl 9,50; N 3,74.

ԿԱԳՐՈՒԱԿՏԱՄԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

I. N-ՔԼՈՐՄԵԹԻԼԿԱՊՐՈԼԱԿՏԱՄԻ ՓԻՆԱԶԴՌՈՒՄԸ ՄԱՆՈՆԱԹՔԻ ԵՎ ՄՈՆՈՏԵՐԱԿԱԼՎԱՄ ՄԱՆՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԴԻԹԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԲՈՒՆՅԱՆ, Յ. Թ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԻՆԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հակառակին օդակ պարունակող օրգանական միացությունները բնորոշվում են իրենց կենսաբանական ակտիվությամբ, լուծելիությամբ, կոմպլեքսազոլացմամբ, հիդրոֆիլությամբ և ներկերի վերաբերմամբ ունեցած մեծ

խնամակցութիւնը: Այդ պատճառով նրանք կիրառուում են դեղանութների և տեխնիկական սարքեր նյութերի սինթեզի համար:

Դրականութիւն մեջ հայտնի է օրգանական միացութիւնների մեջ լակտամային օղակ մտցնելու մի քանի եղանակ: Ներկա հոդւածում նկարագրւում է բացարձակ դիէթիլէթների միջավայրում մետաղական նատրիումի ներկայութիւնը N-քլորմեթիլկապրոլակտամի և մալոնաթթվի, ինչպես նաև մոնոսուդակալված մալոնաթթուների դիէթիլէսթերների փոխազդման ռեակցիան:

Ստացված են՝ N-մեթիլկապրոլակտիլ-N-մեթիլկապրոլակտիլ-լ-քլորկրոտիլ- և N-մեթիլկապրոլակտիլ- ալկիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1457; Вестник АН СССР, 7, 45 (1957).
2. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 919.
3. W. Reppe, Polyvinylpyrrolidon, Verlag Chemie, Weinheim, 1954.
4. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 111.
5. Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 901.
6. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Э. В. Рогова, Ф. Л. Колодкин, Ф. Ибрагимов, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1111.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

IV. СИНТЕЗ 3-ВИНИЛ-5,5-ДИАЛКИЛПИРАЗОЛИНОВ

Э. Г. ДАРБИНЯН, А. Х. МАХМУДЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 21 VI 1968

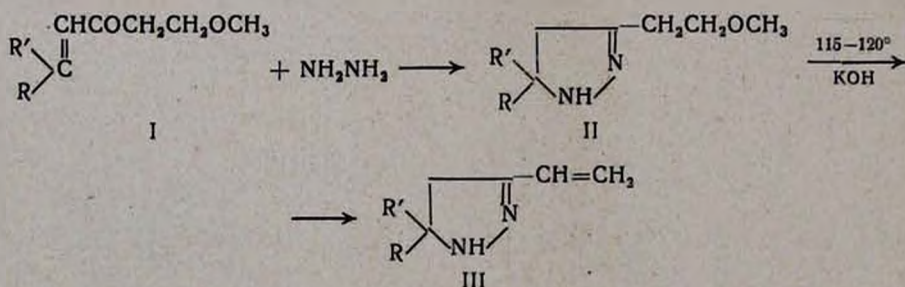
Показано, что при взаимодействии гидразин-гидрата с метоксикетонами строения $\begin{matrix} R' \\ \diagup \\ R \end{matrix} C=CHCOCH_2CH_2OCH_3$ получают 3-(β-метоксиэтил)пиразолины, при нагревании которых до 110—120° в вакууме в присутствии каталитических количеств щелочи (KOH) отщепляется метанол с образованием соответствующих 3-винилпиразолинов; получены N-ацетильные и N-бензоильные производные некоторых 3-(β-метоксиэтил)- и 3-винилпиразолинов.

Библ. ссылок 3.

Из большого ряда винильных производных гетероциклических соединений винилпиразолины оставались до сих пор неизвестными, что, по-видимому, связано с синтетическими трудностями введения в пиразолиновый гетероцикл винильных групп.

Ранее нами была отмечена возможность синтеза замещенных 3-винил-Δ²-пиразолинов [1].

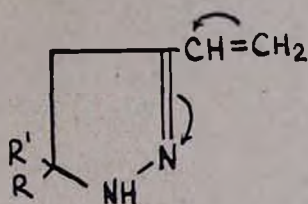
В настоящей работе описывается синтез 3-винил-5,5-диалкилпиразолинов по схеме:



Исходными соединениями являются неопределенные β-метоксикетоны (I), легко получаемые изомеризацией винилэтинилкарбинолов в присутствии сернокислой ртути в растворе метанола [2]. В основе первой стадии предлагаемого способа лежит реакция получения пиразолинов взаимодействием гидразин-гидрата с α,β-неопределенными кетонами.

При действии на непредельные β -метоксикетоны (I) водных растворов гидразин-гидрата (25—30%) с хорошими выходами образуются соответствующие 3-(β -метоксиэтил)пиразолины (II). Нами было установлено, что при нагревании до 110—120° 3-(β -метоксиэтил)пиразолинов (II) в вакууме в присутствии каталитических количеств (0,5—2%) щелочи (порошкообразного едкого кали) легко отщепляется метанол и образуются 3-винилпиразолины (III).

Вторая стадия синтеза — отщепление метанола от системы $-N=CCH_2CH_2OCH_3$, представляет практический интерес для получения винильных производных азотистых гетероциклов. Легкость β -отщепления у гетероциклических соединений типа (II) можно объяснить подвижностью водорода (аллильного характера) и образованием энергетически выгодной сопряженной системы электронов винильной группы с электроноакцепторной кетиминной группой.



Выход 3-винилпиразолинов составляет около 50% вследствие осмоления образующихся продуктов в результате самоконденсации (миграционной полимеризации) в условиях реакции.

Строение продуктов отщепления метанола от 3-(β -метоксиэтил)пиразолинов доказано данными молекулярной рефракции (рассчитаны по рефракциям связей Фогеля), ИК спектроскопии, а также химическими превращениями.

Винилпиразолины (III) представляют собой слегка желтоватые жидкости с характерным пиридиноподобным запахом. Экзальтация молекулярных рефракций их лежит в пределах 1—2, что является следствием сопряжения иминогруппы с двойной связью [3], в то время как экзальтация обычных пиразолинов без системы сопряжения, например, метоксипиразолинов (II), имеет минусовое значение и колеблется от $-0,15$ до $-0,30$.

В ИК спектрах 3-винилпиразолинов во всех случаях обнаружены сильные полосы поглощения при 1570 и 1620 cm^{-1} (валентные колебания $C=N$ связи в пиразолиновом цикле и $C=C$ связи винильной группы, соответственно); имеется также ясно выраженная полоса поглощения $N-H$ группы в области 3300 cm^{-1} .

Как и следовало ожидать, при взаимодействии пиразолиновых соединений (II) и (III) с уксусным ангидридом и хлористым бензоилом образуются N -ацетильные и N -бензоильные производные, соответственно. Следует отметить, что почти все полученные пиразолиновые

соединения не дают кристаллических производных (пикрат, хлоргидрат); эти производные представляют собой некристаллизующиеся масла.

Синтезированные винильные производные пиразолинов способны полимеризоваться с помощью радикальных инициаторов (динитрил азоизомасляной кислоты) и подвергаться миграционной полимеризации под действием щелочных катализаторов (Li, KOH, CH_3ONa) с образованием полимеров, содержащих пиразолиновые звенья.

Экспериментальная часть

3-(β-Метоксиэтил)-5,5-диметилпиразолин. К 65 г 27%-ного водного раствора гидразин-гидрата при энергичном перемешивании по каплям прибавляли 50 г 1-метокси-5-метил-4-гексенон-3 (I, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$), поддерживая температуру реакционной смеси 40—45°. Продукт реакции подкисляли соляной кислотой (~10%) и экстрагировали эфиром для извлечения нейтральных веществ. Водный раствор насыщали поташом до выделения маслянистого слоя, который экстрагировали эфиром, и эфирную вытяжку сушили сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 46 г (83,6%) метоксипиразолина (II, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$); т. кип. 61—62° при 2,5 мм; n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,9578. Найдено %: N 17,97; MR_D 44,92. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: N 17,94; MR_D 45,07.

Ацетилирование метоксипиразолина (II, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$). К 5 г пиразолина (II, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) осторожно прибавляли 6,4 г уксусного ангидрида. После окончания экзотермической реакции смесь нагревали и продукт ацетилирования разгоняли в вакууме. Получено 5,5 г (87,2%) 1-ацетил-3-(β-метоксиэтил)-5,5-диметилпиразолина; т. кип. 88° при 1 мм; n_D^{20} 1,4823; d_4^{20} 1,0254. Найдено %: N 14,27; MR_D 55,18. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: N 14,13; MR_D 54,53.

Бензоилирование метоксипиразолина (II, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$). К смеси 2,6 г пиразолина (II, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) и 0,7 г едкого натра в 2 мл воды при перемешивании по каплям приливали 2,4 г хлористого бензоила. Реакционную массу экстрагировали эфиром и сушили сернокислым магнием. Получено 2,4 г (55,8%) 1-бензоил-3-(β-метоксиэтил)-5,5-диметилпиразолина в виде вязкой жидкости; т. кип. 153—154° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5448. Найдено %: N 10,57. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: N 10,75.

3-Винил-5,5-диметилпиразолин. 7 г метоксипиразолина (II, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) и 0,1 г порошкообразного едкого кали нагревали в колбе для перегонки в вакууме при 110—120° и 20—15 мм таким образом, чтобы продукт расщепления медленно перегонялся. После вторичной перегонки получили 2,8 г (50,8%) винилпиразолина (III, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$); т. кип. 72—74° при 10 мм; n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 0,9253. Найдено %: N 22,75; MR_D 39,47. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2$. Вычислено %: N 22,55; MR_D 38,19.

Ацетилирование винилпиразолина (III, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$). Из 1,4 г пиразолина (III, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$) и 2,2 мл уксусного ангидрида аналогич-

ным образом получено 1,1 г (61,1%) 1-ацетил-3-винил-5,5-диметилпиразолина; т. кип. 61° при 2 мм; n_D^{20} 1,5270; d_4^{20} 1,0077. Найдено %: N 16,51; MR_D 50,69. $C_9H_{14}N_2O$. Вычислено %: N 16,85; MR_D 47,62.

Бензолирование винилпиразолина (III, $R=R'=CH_3$). К смеси 4,6 г пиразолина (III, $R=R'=CH_3$), 50 мл сухого эфира и 3,7 г триэтиламина при интенсивном перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавляли 5,2 г хлористого бензоила. Реакционную смесь перемешивали при 20° 2 часа и образовавшийся осадок (хлоргидрат триэтиламина) отфильтровывали. Фильтрат сушили сернокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 5,7 г (62%) 1-бензоил-3-винил-5,5-диметилпиразолина в виде вязкой жидкости; т. кип. 145° при 1 мм; n_D^{20} 1,5750. Найдено %: N 12,60. $C_{14}H_{16}N_2O$. Вычислено %: N 12,26.

3-(β -Метоксиэтил)-5,5-метилэтилпиразолин. К раствору 25 г 25%-ного гидразин-гидрата в 15 мл метилового спирта при энергичном перемешивании по каплям прибавляли 15,6 г 1-метокси-5-метил-5-гептенон-3 (I, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$), поддерживая температуру реакционной смеси при 40—45°. После нагревания реакционной смеси при 60—65° в течение 5 часов метанол и воду отгоняли в вакууме водоструйного насоса. Получено 14 г (82,2%) метоксипиразолина (II, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$); т. кип. 95° при 4 мм; n_D^{20} 1,4680, d_4^{20} 0,9612. Найдено %: N 16,12; MR_D 49,23. $C_9H_{13}N_2O$. Вычислено %: N 16,44; MR_D 49,72.

3-Винил-5,5-метилэтилпиразолин. При нагревании 4,5 г метоксипиразолина (II, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$) в присутствии 0,09 г порошкообразного едкого кали при 110—120° и остаточном давлении 100 мм получено 1,7 г (47,5%) винилпиразолина (III, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$); т. кип. 76° при 4 мм; n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 0,9296. Найдено %: N 20,08; MR_D 43,65. $C_8H_{14}N_2$. Вычислено %: N 20,26; MR_D 42,81.

3-(β -Метоксиэтил)-5,5-пентаметиленипиразолин. Из 6,5 г 99%-ного гидразин-гидрата в 15 мл метилового спирта и 18,2 г 1-метокси-5-пентаметил-4-пентенон-3 (I, $R, R'=(CH_2)_5$) аналогично получено 16,6 г (85%) метоксипиразолина (II, $R, R'=(CH_2)_5$); т. кип. 115° при 2 мм; n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 1,0198. Найдено %: N 14,40; MR_D 56,61. $C_{11}H_{20}N_2O$. Вычислено %: N 14,26; MR_D 56,92.

3-Винил-5,5-пентаметиленипиразолин. 8,5 г метоксипиразолина (II, $R, R'=(CH_2)_5$) и 0,17 г порошкообразного едкого кали нагревали в колбе для перегонки при 120° и вакууме 10—20 мм в присутствии ингибитора полимеризации—пирогаллола. После окончания выделения метанола продукт реакции перегоняли в вакууме. Получено 3,3 г (50%) винилпиразолина (III, $R, R'=(CH_2)_5$); т. кип. 95—97° при 2 мм; n_D^{20} 1,5169; d_4^{20} 0,9778. Найдено %: N 16,90; MR_D 50,78. $C_{10}H_{16}N_2$. Вычислено %: N 17,04; MR_D 50,05.

ՍԶՈՒՆԵՐԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

IV. 3-ՎԻՆԻԼ-5,5-ԴԻԱԼԿԻԼՊԻՐԱԶՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Ա. Մ. ՄԱԽՄՈՒԴՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ հիդրազին-հիդրատի և

$$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CHCOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$$

կառուցվածքի մեթոքսիկետոնների փոխազդեցությունից ստացվում են 3-(β-մեթոքսիէթիլ)պիրազոլիններ, որոնք հիմքի (KOH) կատալիտիկ քանակություների ներկաությամբ վաղուումում մինչև 110—120° տաքացնելիս անջատում են մեթանոլ և առաջացնում համապատասխան 3-վինիլպիրազոլիններ. ստացվել են մի քանի 3-(β-մեթոքսիէթիլ)- և 3-վինիլպիրազոլինների N-ացետիլային և N-բենզոլիլային ածանցյալներ,

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Գ. Մազյան, Յ. Գ. Դարբինյան, Ա. Մ. Մաքսյան, ХГС, 1967, 378; Авт. свид. СССР, № 194830 (бюл. 9, 1967 г.).
2. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 545.
3. Б. В. Иoffee, К. Н. Зеленин, ДАН СССР, 141, 1369 (1961).

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 4-ОКСИХИНАЛЬДИНА

XVIII. 2-МЕТИЛ-3-(γ,γ -ДИХЛОРАЛЛИЛ)-4-ОКСИ-6-МЕТОКСИХИНОЛИН И ЕГО НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, Г. А. САРКИСЯН и В. Г. ДУРГАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 X 1968

Синтезирован 2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-окси-6-метоксихинолин (II) термической циклизацией α -(γ,γ -дихлораллил)- β -(*n*-метоксифениламино)кродонового эфира (I). Сернокислотным гидролизом (II) получена β -(2-метил-4-окси-6-метокси-3-хинолил)-пропионовая кислота (III). III получена также гидролизом ее метилового эфира (IV), который получен термической циклизацией эфира α -(β -карбметоксиэтил)- β -(*n*-метоксифениламино)кродоновой кислоты.

Взаимодействием с POCl_3 получены 4-хлораналоги II (V), III (VI) и IV (VII). VI получен также сернокислотным гидролизом V и омылением VII.

Библ. ссылок 6.

В одной из прежних работ [1] одним из нас описан новый синтез β -(2-метил-4-окси-3-хинолил)пропионовой кислоты, в котором использована реакция сернокислотного гидролиза несимметричной дихлорвинильной группы $\text{CCl}_2=\text{CH}-$ [2, 3], приводящая к образованию карбоксильной группы.

В данной работе использована γ,γ -дихлораллильная группа.

Соединения с γ,γ -дихлораллильной группой стали доступными благодаря наличию промышленного метода теломеризации этилена с четыреххлористым углеродом. Один из этих продуктов 1,1,1,3-тетрахлорпропан при дегидрохлорировании образует 1,1,3-трихлорпропен-1 [4, 5].

В настоящей работе описаны синтез и некоторые превращения 2-метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-окси-6-метоксихинолина (II). Синтез (II) осуществлен по методу, описанному ранее [6]—циклизацией эфира α -(γ,γ -дихлораллил)- β -(*n*-метоксифениламино)кродоновой кислоты (I). Как исходные вещества использованы α -(γ,γ -дихлораллил)ацетоуксусный эфир и *n*-анизидин.

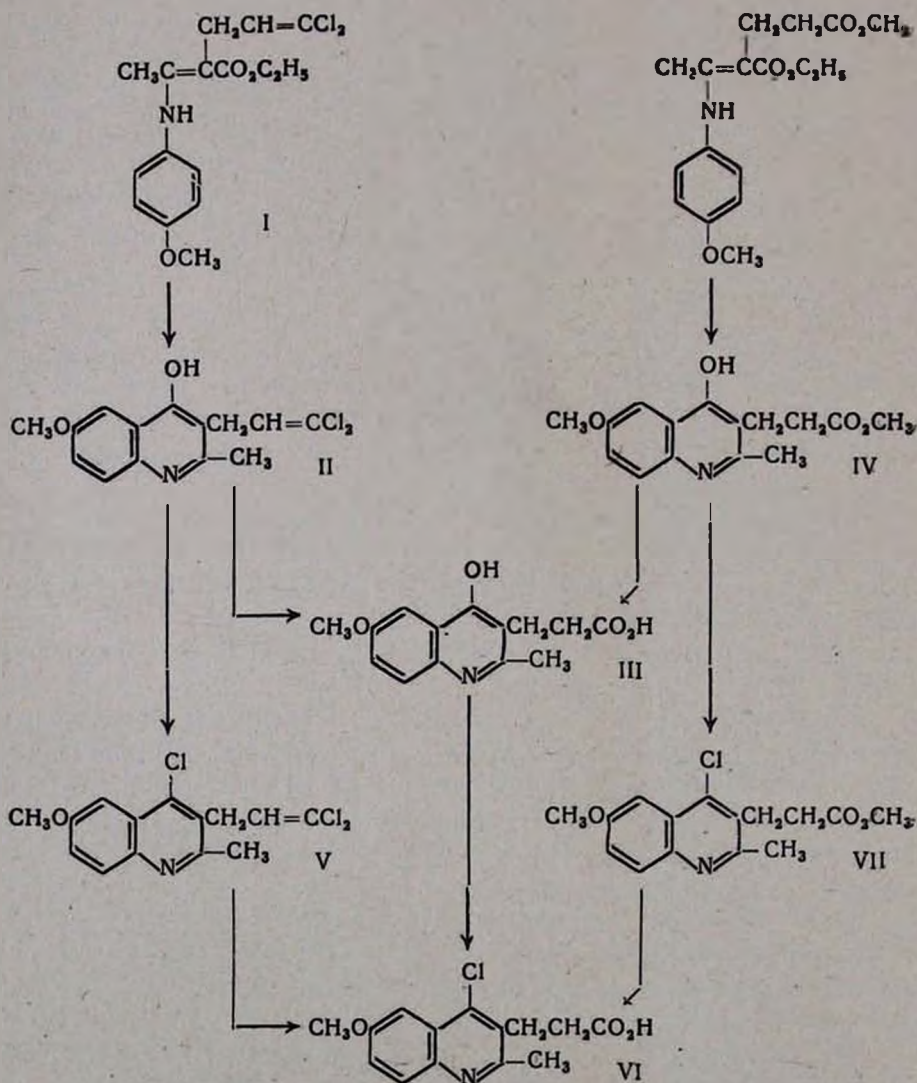
Сернокислотным гидролизом (II) получена β -(2-метил-4-окси-6-метокси-3-хинолил)пропионовая кислота (III). Эта же кислота получена также гидролизом ее метилового эфира (IV), который был получен встречным синтезом, по общему термическому способу получения 4-хинальдинолов, исходя из α -[β -карбметоксиэтил]ацетоуксусного эфира и *n*-анизидаина.

Методом ацидометрического титрования определен граммэквивалент (III); равный молекулярному весу кислоты ($M=261$; $z\text{-экв}=259$).

Взаимодействием с хлорокисью фосфора (II) превращен в соответствующее 4-хлорпроизводное (V), сернокислотный гидролиз которого привел к β -(2-метил-4-хлор-6-метокси-3-хинолил)пропионовой кислоте (VI). С другой стороны, хлорированием метилового эфира (IV) получен 4-хлорэфир (VII), при омылении которого образуется та же хлорокислота (VI). Последняя была получена как из (III) и (V), так и из (VII).

Путем титрования определен граммэквивалент (VI), равный молекулярному весу кислоты.

Проделанную работу можно выразить следующей схемой:



Экспериментальная часть

*Этиловый эфир α -(γ,γ -дихлораллил)- β -(*p*-метоксифениламино)-кртоновой кислоты (I).* Смесь 71,7 г (0,3 моля) этилового эфира α -(γ,γ -дихлораллил)ацетоексусной кислоты, 30,9 г (0,3 моля) *p*-анизидина, 100 мл сухого бензола и 3—4 капль ледяной уксусной кислоты нагревалась в колбе, присоединенной к обратному холодильнику через водоотделитель. После выделения 4,8 мл воды бензол был отогнан, а из остатка при охлаждении выкристаллизовались белые кристаллы; т. пл. 48,5° (из спирта); выход 94 г (91%). Найдено %: Cl 20,38; N 4,19. $C_{18}H_{19}ONCl$. Вычислено %: Cl 20,59; N 4,07.

2-Метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-окси-6-метоксихинолин (II). Опыт проделан по ранее описанному методу [6]. К 300 мл вазелинового масла, нагретого до 250°, в течение 10 минут прибавлено 34,4 г (0,1 моля) (I). После охлаждения смесь профильтрована и вещество перекристаллизовано из спирта. Получены белые блестящие кристаллы. Выход 20,3 г (68%); т. пл. 259°. Найдено %: Cl 24,00; N 4,83, $C_{15}H_{13}Cl_2NO_2$. Вычислено %: Cl 23,78; N 4,70.

β -(2-Метил-4-окси-6-метокси-3-хинолил)пропионовая кислота (III). 2,98 г (10 ммоль) (II) растворено в 10 мл 85%-ной серной кислоты и смесь нагрета на водяной бане при 50° до прекращения выделения HCl (3—4 часа). Затем смесь слита на 150 г льда. Осадок отфильтрован и растворен в 5%-ном растворе NaOH. Раствор отфильтрован, промыт эфиром и подкислен 3%-ной соляной кислотой. Осадок перекристаллизован из спирта. Получены белые блестящие кристаллы; т. пл. 274°; выход 2,04 г (78%). Найдено %: C 64,56; H 5,60; N 5,40. $C_{14}H_{13}NO_4$. Вычислено %: C 64,3; H 5,79; N 5,36.

б) 0,825 г (3 ммоль) (IV) растворено в 25 мл спирта, прибавлено 5 мл 5%-ного водного раствора NaOH. Смесь кипятилась 2 часа. Затем спирт отогнан, к остатку прибавлено 10 мл воды и нейтрализовано 3%-ной HCl. Белый осадок отфильтрован и перекристаллизован из спирта. Выход 0,7 г (90%). Получены белые блестящие кристаллы с т. пл. 274°. Смешанная проба с (III) при определении т. пл. депрессии не дала.

Определение граммэквивалента (III). 0,0176 г (III) растворено в 5 мл 0,02 *n* раствора KOH. Излишек щелочи оттитрован, на что расходовано 1,6 мл 0,02 *n* HCl. Таким образом на титрование 0,0176 г (III) расходовано 5—1,6=3,4 мл KOH. По этим цифрам *г*-экв (III)=259.

Метилловый эфир β -(2-метил-4-окси-6-метокси-3-хинолил)пропионовой кислоты (IV). Смесь 67,8 г (0,3 моля) этилового эфира α -(β -карбметоксиэтил)ацетоексусной кислоты, 36,9 г (0,3 моля) *p*-анизидина и одной капли соляной кислоты оставлена в закрытом эксикаторе с серной кислотой около 10 дней. Затем прибавлено 100 мл 0,5 *n* соляной кислоты и смесь экстрагирована эфиром. Эфирный раствор высушен сульфатом натрия. После удаления эфира остаток— α -(β -карбметоксиэтил)- β -(*p*-метоксифениламино)кртоновый эфир

(анил)—густая жидкость—был подвергнут циклизации. Из солянокислого слоя путем выщелачивания было получено 4,8 г амина. Выход анила составляет 87% (по амину). Полученный анил циклизован описанным выше методом. Получен метиловый эфир β -(2-метил-4-оксиг-6-метокси-3-хинолил)пропионовой кислоты (IV). Выход 52,48 г (73%); белые кристаллы; т. пл. 218° (из спирта). Найдено %: С 65,31; Н 6,08; N 5,17. $C_{15}H_{17}NO_4$. Вычислено %: С 65,44; Н 6,23; N 5,09.

2-Метил-3-(γ,γ -дихлораллил)-4-хлор-6-метокси)хиолин (V). Смесь 3 г (10 ммоль) (II) и 10 мл хлорокиси фосфора нагревалась на водяной бане до прекращения выделения HCl. Излишек хлорокиси отогнан при низком давлении, к остатку прибавлено 100 г льда и оставлено на ночь. При растирании с водой вязкая масса постепенно закристаллизовалась. Полученный продукт (V) отфильтрован и перекристаллизован из 50%-ного спирта; белые хлопья; т. пл. 119°; выход 2,34 г (74%). Найдено %: Cl 33,35, $C_{14}H_{13}Cl_2NO$. Вычислено %: Cl 33,59.

β -(2-Метил-4-хлор-6-метокси-3-хинолил)пропионовая кислота (VI). а) Из (V). Смесь 1,6 г (5 ммоль) (V) и 10 мл 85%-ной серной кислоты нагревалась на водяной бане (60°) до прекращения выделения HCl (около 4 часов). Реакционную смесь слили на 100 г льда. Образовавшиеся кристаллы отфильтрованы, растворены в 5%-ном растворе NaOH и осаждены разбавленной соляной кислотой. Получены желтовато-белые кристаллы, т. пл. 142° (из спирта); выход 1,19 г (85%). Найдено %: Cl 12,46; N 4,93. $C_{14}H_{14}ClNO_3$. Вычислено %: Cl 12,70; N 5,00.

б) Из (III). К 1,3 г (5 ммоль) (III) прибавлено 5 мл хлорокиси фосфора. Реакция проведена и продукт реакции обработан как при получении (V). Полученный продукт плавится при 141—142°. Смешанная проба с (VI), полученным из (III) также плавится при 142°. Выход 1,05 г (75%).

в) Омылением метилового эфира β -(2-метил-4-хлор-6-метокси-3-хинолил)пропионовой кислоты (VII). 0,7 г (3 ммоль) метилового эфира β -(2-метил-4-хлор-6-метокси-3-хинолил)пропионовой кислоты кипятилось 1 час с 25 мл 5%-ной соляной кислоты. После охлаждения нейтрализовано аммиаком. Выпавшие кристаллы перекристаллизованы из 50%-ного спирта; т. пл. 142°. Продукт идентичен с продуктом, полученным при а) и б). Их смесь не дала депрессии температуры плавления.

К 0,0183 г (VI) прибавлено 5 мл 0,02 н KOH, обратно оттитрован избыток 1,7 мл KOH 0,02 н соляной кислотой. По этим данным г-экв (VI) = 277,3.

Метиловый эфир β -(2-метил-4-хлор-6-метокси-3-хинолил)пропионовой кислоты (VII). Смесь 2,75 г (10 ммоль) (IV) и 3 мл $POCl_3$ нагрета на водяной бане при 60° 1 час. После охлаждения прибавлено 50 г льда и оставлено на ночь. После выщелачивания NaOH осадок отфильтрован и перекристаллизован из 50%-ного спирта. Выход 2,01 г

(68%); бледно-желтые кристаллы с т. пл. 104°. Найдено %: Cl 11,89. $C_{13}H_{10}ClNO_3$. Вычислено %: Cl 12,06.

4-ՕՔՍԻԽԻՆԱԼԴԻՆԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XVIII. 2-ՄԵԹԻԼ-3-(Դ,Դ-ԴԻԲԼՈՐԱԼԻԼ)-4-ՕՔՍԻ-6-ՄԵԹՕՔՍԻԽԻՆՈԼԻՆԸ ԵՎ ՆՐԱ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Լ. Վ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԳՅԱՆ, Հ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Վ. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ք փ ք և մ

α -(Դ,Դ-ԴԻԲԼՈՐԱԼԻԼ)- β -(Ա-ՄԵԹՕՔՍԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԱ)ԿՐՈՏՈՆԱԹԹՎԻ ԷՍԹԵՐԻ (I) ջերմալին ցիկլացմամբ ստացվել է 2-մեթիլ-3-(Դ,Դ-ԴԻԲԼՈՐԱԼԻԼ)-4-օքսի-6-մեթօքսիլինոլին (II), որը ծծմբաթթվական հիդրոլիզի միջոցով փոխարկվել է β -(2-մեթիլ-4-օքսի-6-մեթօքսի-3-խինոլիլ)պրոպիոնաթթվի (III), Նույն թթուն ստացվել է նաև նրա մեթիլէսթերի (IV) հիդրոլիզով, իսկ մեթիլէսթերը սինթեզվել է α -[β -(կարբոմեթօքսի)էթիլ]- β -(Ա-ՄԵԹՕՔՍԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԱ)-ԿՐՈՏՈՆԱԹԹՎԻ ԷՍԹԵՐԻ ջերմալին ցիկլացմամբ, (II), (III) և (IV) միացությունները ֆոսֆորի օքսիդորիդի հետ փոխազդելով ստացվել են նրանց 4-քլորական անալոգները՝ (V, VI, VII), (VI) ստացվել է նաև (V)-ի ծծմբաթթվական հիդրոլիզով, ինչպես և (VII)-ի օճառացմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Гюльбудагян, Э. О. Чухаджян, ХГС, 5, 845 (1968).
2. R. M. Юссе, Ам. пат. 2398430; С. А. 40, 3768 (1946).
3. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Усп. хим., 25, 665 (1956).
4. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Авт. свид. № 197570, 1967, Бюл. 13.
5. А. Н. Несмеянов, Изб. труды, М. 1959, III, 217, 231 и 247.
6. Л. В. Гюльбудагян, В. Г. Дургарян, ХГС, Сбор. № 1, 274 (1967).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.311+691.51

КАУСТИФИКАЦИЯ ПОТАШНЫХ РАСТВОРОВ

I ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАУСТИФИКАЦИИ ПОТАШНЫХ РАСТВОРОВ ИЗВЕШЬЮ

Г. О. ГРИГОРЯН и Р. М. КИРАКОСЯН

Ереванский научно-исследовательский институт химии

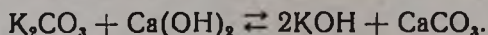
Поступило 28 V 1968

С целью разработки технологической схемы каустификации поташных растворов извешью изучена степень каустификации и скорость осаждения шлама. Установлено, что для данного процесса оптимальными условиями являются: температура—95°, продолжительность—90 минут, концентрация поташного раствора—172 г/л, $\text{CaO/K}_2\text{CO}_3$ —1, скорость осаждения шлама 2,2 м/час.

Рис. 5, табл. 2, библи. ссылок 3.

В связи с разработкой способа получения глинозема и содопродуктов (сода и поташ) из нефелина и нефелиновых сиенитов получение гидроокиси калия каустификацией поташных растворов стало актуальной задачей как для производственных оборотных равновесных растворов, так и для выпуска КОН в виде товарного продукта [1].

Каустификация поташных растворов основана на следующей реакции:



Направление реакции зависит, в основном, от растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 в щелочном растворе; поэтому с целью разработки технологической схемы процесса в данной работе исследовано влияние концентрации исходного раствора, температуры процесса, продолжительности опыта, режима обжига извести и избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на степень каустификации и скорость отстаивания шлама.

Экспериментальная часть

Процесс каустификации изучен в гидротермальных бомбах емкостью 125 мл по 50 мл раствора в каждом опыте. Бомбы были укреплены в горизонтальном положении на трясушке с числом колебаний 240 в минуту, при максимальном отклонении от вертикали на 11 см. Они были помещены в водяной термостат. Часть опытов про-

водилась в 2 л реакторе, снабженном пропеллерной мешалкой. Каустификации подверглись растворы K_2CO_3 марки „х. ч.“ (ГОСТ-4221—53) и извести (ГОСТ-8677—58).

Определение общего и активного кальция производилось комплексометрическим титрованием [2].

Исследование кинетики процесса каустификации. С целью выяснения влияния температуры опыта и концентрации K_2CO_3 на процесс каустификации опыты проводились с растворами, содержащими от 29 до 449 г/л K_2CO_3 при соотношении $CaO : K_2CO_3 = 1$ в температурном интервале 25—95° и продолжительности опытов до 6 часов. Повышение температуры существенно влияет на степень каустификации (W); так, при экспозиции опыта 30 (рис. 1) и 60 минут (рис. 2) и при концентрации K_2CO_3 в исходном растворе 127 и 172 г/л степень превращения при 95° практически доходит до равновесного состояния и, соответственно, составляет 94 и 91%, а при 25° — лишь 78,4 и 82,8%.

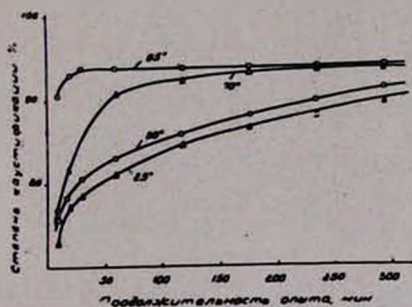


Рис. 1. Зависимость степени каустификации от продолжительности опыта (концентрация K_2CO_3 —127 г/л).

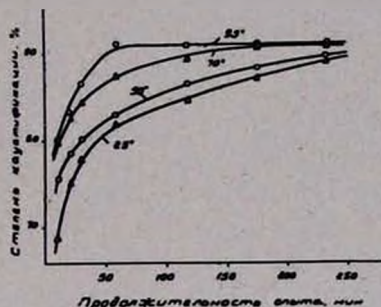


Рис. 2. Зависимость степени каустификации от продолжительности опыта (концентрация K_2CO_3 —172 г/л).

Расчеты, сделанные на основе данных, приведенных на рисунках 1 и 2, показывают, что зависимость степени превращения от температуры на кинетическом участке в координатах $\lg W$ и $\frac{1}{T}$ имеет прямолинейный характер. Как следует из характера кинетических кривых, при продолжении опытов до равновесного состояния степень каустификации зависит не от температуры процесса, а от концентрации K_2CO_3 в исходном растворе. Для подтверждения этого были проведены специальные опыты с доведением процесса до равновесного состояния.

На степень каустификации существенно влияет концентрация исходного раствора, а температура опыта практически не изменяет ее. Степень каустификации не зависит от избытка извести; так, при контакте фаз 60 мин. и при соотношении $CaO : K_2CO_3 = 1$ (рис. 3, кр. 1) она уже приближается к значению при избытке извести, равном 20% (кр. 2). Избыток извести приводит к увеличению скорости процесса.

Таблица 1

Влияние температуры опыта и концентрации K_2CO_3 в исходном растворе на степень каустификации

Температура, °C	Концентрация K_2CO_3 , г/л	Состав конечного раствора, г/л		Степень каустификации, %
		K_2CO_3	КОН	
25	—	7,28	97,02	94,27
50	125,66	7,75	95,51	93,81
70	—	8,23	94,60	93,40
90	—	7,60	95,08	93,85
Зависимость от концентрации K_2CO_3				
95	29,58	1,66	28,19	94,45
	74,26	4,80	55,97	93,50
	125,05	8,76	94,14	92,50
	150,26	12,02	111,86	91,40
	176,53	15,20	130,59	82,20
	295,65	52,50	196,31	73,30
	449,08	193,45	206,94	58,30

С целью установления влияния температуры и продолжительности обжига известняка на степень каустификации в электрической трубчатой печи был обожжен ара-ратский известняк со средним диаметром частиц 0,8 мм. Предварительный нагрев осуществлялся в течение часа, а затем производилась выдержка образцов при заданной температуре (900—1000°) от одного до пяти часов. В полученной после обжига извести определялось количество общего и активного кальция.

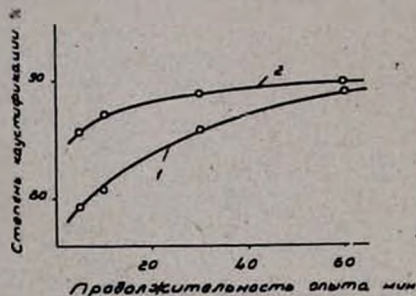


Рис. 3. Зависимость степени каустификации от избытка $Ca(OH)_2$.

Как следует из экспериментальных данных, применение извести, полученной при температуре обжига 1000° (рис. 4, кр. 1 и 2) и выдержке в 1 час, приводит к интенсификации процесса каустификации, а известь, полученная при пятичасовом обжиге, замедляет процесс (рис. 5, кр. 1), несмотря на то, что активность полученной извести при одно-, двух- пятичасовом обжиге, соответственно, составляет 98,0, 98,7 и 99,4%. Замедление процесса каустификации при применении извести, полученной при более продолжительном обжиге можно объяснить уменьшением степени деформации кристаллической решетки извести [3].

Как следует из характера кривых (рис. 4 и 5), при равномерном состоянии степень каустификации должна быть практически одинаковой для всех опытов.

Исследование скорости отстаивания шлама. Шлам CaCO_3 должен быстро отстаиваться и хорошо отмываться от раствора щелочи. Скорость осаждения шламов зависит от химического состава и физической структуры карбонатного сырья, продолжительности обжига извести, температуры, режима каустификации и других факторов.

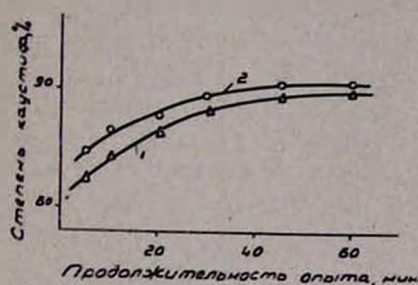


Рис. 4. Зависимость степени каустификации от продолжительности опыта и температуры обжига извести (900 и 1000°, кр. 1, 2).

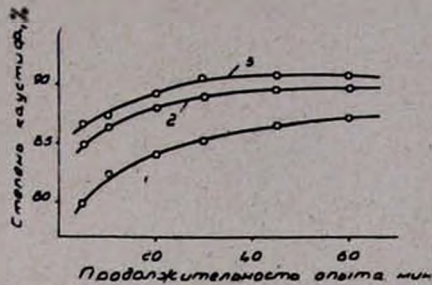


Рис. 5. Зависимость степени каустификации от продолжительности опыта и экспозиции обжига извести (1, 2, 5 часов, кр. 3, 2, 1).

Скорость отстаивания шлама изучалась при 200 и 300%-ном избытке извести. Как следует из данных, приведенных в таблице 2, с увеличением избытка CaO скорость отстаивания уменьшается и составляет 2,16, 1,24 и 1,056 м/час. причем объем шлама увеличивается с 20,0 до 21,9%, а удельный вес уменьшается от 1,449 до 1,304 г/см³ (см. табл. 2).

Таблица 2

Показатели		Скорость отстаивания, м/час	Объем шлама, %	Уд. вес, г/см ³	Ж:Т конеч. пульпы	Примечание
Соотношение $\text{CaO}/\text{K}_2\text{CO}_3$	1,0	2,16	20,0	1,449		Концентрация K_2CO_3 172 г/л, Температура—95°
	1,1	1,24	20,9	1,354		
	1,2	1,05	21,9	1,304		
Известь		2,16	22,3	1,508	1,80:1	
Известковое молоко		0,26	39,6	1,280	4,46:1	
Продолжительность обжига извести, час	1	2,11	22,3	1,510	1,85:1	
	2	1,59	25,0	1,410	2,60:1	
	5	1,38	27,5	1,380		
	95	2,25	18,3	1,430		
Температура опыта, °С	105	1,83	20,8	1,400		
	150	1,44	26,7	1,320		
	127	2,52	18,2	1,430		
Концентрация, г/л	172	2,16	26,4	—		

Фракционный состав шлама и скорость отстаивания зависят от того, применяется ли для каустификации известь или известковое молоко. Содержание мелких частиц в шламе возрастает при применении известкового молока, что приводит к уменьшению скорости отстаивания шлама. Так, например, в условиях опыта при температуре 95° и K_2CO_3 —172 г/л скорость отстаивания шлама сокращается почти

в 8 раз (с 2,16 до 0,26 м/час), при этом объем сгущенной пульпы увеличивается примерно в 2 раза. Увеличение же продолжительности обжига извести приводит к ухудшению скорости осаждения.

Изучение влияния температуры процесса на скорость отстаивания шлама показало, что повышение температуры процесса приводит к уменьшению скорости отстаивания.

Концентрация исходного раствора влияет на скорость отстаивания шлама. Так, при концентрации K_2CO_3 в исходном растворе 127 г/л скорость отстаивания составляет 2,52, а при 172 г/л — 2,16 м/час.

Промывка шлама. Шлам с влажностью 40%, полученный в процессе каустификации (содержание K_2CO_3 в растворе — 172 г/л), был промыт по противоточной схеме на фильтрат при $Ж:Т=1:1$. Полученный фильтрат содержал K_2CO_3 — 150 г/л, а осадок — 0,97%. Эти данные совпадают с расчетными, что подтверждает отсутствие явления хемосорбции щелочи на поверхности $CaCO_3$.

Таким образом, установлено, что для обеспечения оптимальных условий технологического процесса целесообразно каустификацию вести при температуре 95°, продолжительности 90 мин., концентрации K_2CO_3 в исходном растворе 172 г/л, соотношении $CaO:K_2CO_3=1:1$, с применением извести, полученной при 2-часовом обжиге известняка при температуре 1000°.

ՊՈՏԱՇԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՌԻՍՏԻՅԻԿԱՑՈՒՄԸ

1. ՊՈՏԱՇԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՌԻՍՏԻՅԻԿԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՅՐՎԱԾ ԿՐՈՎ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Ռ. Մ. ԿԻՐԱԿՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ի մ

Պրոցեսի տեխնոլոգիական սխեման մշակելու համար ուսումնասիրված է պոտաշային լուծույթների կառուտիֆիկացման աստիճանի փոփոխությունը կախված՝ փորձի տևողությունից, ջերմաստիճանից և լուծույթի կոնցենտրացիայից: Որոշված են առաջացած նստվածքների նստեցման արագությունները: Առաջարկված են վերոհիշյալ փոփոխությունների համար օպտիմալ պարամետրեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Маняелян, Химия и технология глинозема (Труды Всесоюзного совещания 1960 г.), Ереван, 1964, стр. 31.
2. Г. Шварценбах, Р. Пршибил, Комплексометрия, Сб. переводов, ГНТИ, Москва, 1958, стр. 92; В. А. Воробьев, Техничко-химический контроль в производстве извести, изд. стройматериалов, Москва, 1946, стр. 28.
3. H. G. F. Wilsdorf, R. A. W. Haul, Nature, 167, 945 (1951); R. A. W. Haul, L. H. Stein, Y. D. Low, Nature, 167, 241 (1951).

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В РАСТВОРАХ ХЛОРНОЙ РТУТИ

А. С. ТАРХАНЯН, Л. А. ГАСПАРЯН, С. С. КАЗАЗЯН,
 Т. К. МАНУКЯН и М. Г. ИЕРУСАЛИМСКАЯ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 20 II 1968

Исследована кинетика реакции гидрохлорирования ацетилен в растворах хлорной ртути при 60 и 80°. Скорость реакции прямо пропорциональна первой степени от концентрации HgCl_2 , второй степени от концентрации HCl и обратно пропорциональна второй степени от разбавления водой. В отличие от реакции гидрохлорирования ацетилен в растворах CuCl , скорость ее в растворах сулемы не зависит от концентрации Cl^- -иона. Сделан вывод об электрофильном характере присоединения HCl к ацетилену.

Получено кинетическое уравнение скорости реакции.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 8.

В работах, посвященных гидрохлорированию ацетилен в растворах сулемы, нет достаточных сведений о зависимости скорости от концентраций компонентов каталитического раствора. В них указывается [1] на повышение скорости реакции от увеличения концентрации сулемы и установлен первый порядок зависимости скорости реакции от парциального давления ацетилен (P_A), что согласуется с данными, полученными нами для растворов хлористой меди [2].

Целью настоящей работы является изучение кинетики реакции гидрохлорирования ацетилен в солянокислых растворах хлорной ртути.

Определенный интерес представляет сравнение кинетических данных, полученных в каталитических растворах хлорной ртути, с данными, полученными в тех же условиях в каталитических растворах хлористой меди [2, 3].

Обсуждение экспериментальных данных

Исследование каталитического гидрохлорирования ацетилен в растворах хлорной ртути проводилось при 60 и 80° динамическим методом на установке, описанной нами в [2], с хроматографическим методом анализа продуктов реакции. При варьировании концентрации одного из компонентов каталитического раствора остальные величины поддерживались постоянными. Давление паров воды и хлористого

водорода над каталитическим раствором определялось в статических условиях, а изменение парциального давления ацетилена—путем вычета суммарного давления паров воды и HCl из общего давления. Концентрации варьируемых компонентов приведены в молях на 1000 г воды, а скорость гидрохлорирования ацетилена в винилхлорид ($W_{\text{вх}}$) рассчитана в молях полученного продукта в час на 1000 г воды.

Влияние хлорной ртути. Зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена от концентрации хлорной ртути изучалась на составах, содержащих от 0,370 до 1,107 моля HgCl_2 .

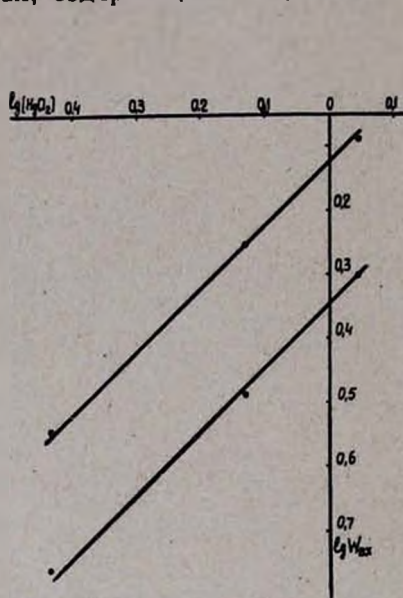


Рис. 1. Зависимость $W_{\text{вх}}$ от концентрации HgCl_2 в билогарифмических координатах при температуре: 1—60°; 2—80°.

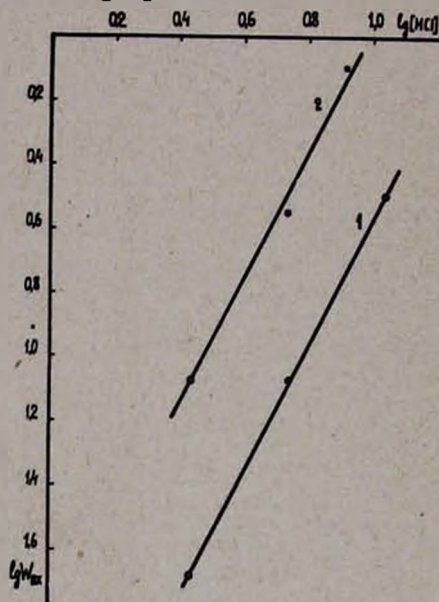


Рис. 2. Зависимость $W_{\text{вх}}$ от концентрации HCl в билогарифмических координатах при температуре: 1—60°; 2—80°.

Экспериментальные данные, приведенные на рисунке 1 в билогарифмических координатах, показывают, что скорость реакции первого порядка от концентрации хлорной ртути (тангенс угла наклона прямых равен 1). В отличие от этого, скорость гидрохлорирования ацетилена от концентрации CuCl в каталитических растворах хлористой меди имеет квадратичную зависимость [2]. Причиной различного порядка зависимости скорости образования винилхлорида от концентрации хлористой меди и хлорной ртути в их солянокислых растворах может явиться, по-видимому, различие составов промежуточных активных комплексов CuCl и HgCl_2 с ацетиленом.

Влияние хлористого водорода. Зависимость скорости гидрохлорирования ацетилена от концентрации хлористого водорода изучалась на составах, содержащих от 2,74 до 10,96 моля HCl . Экспериментальные данные, приведенные на рисунке 2 в билогарифмических

координатах, указывают на квадратичную зависимость скорости реакции от концентрации HCl (тангенс угла наклона прямых равен 2). В каталитических же растворах CuCl получен первый порядок зависимости $W_{\text{вх}}$ от концентрации HCl [3].

Влияние воды. Протекание химических реакций в водных растворах сопровождается гидратационными явлениями, которые влияют на скорость реакции в том или ином направлении [3—5]. Поэтому было интересно исследовать влияние разбавления исследуемого каталитического раствора водой на скорость гидрохлорирования ацетилена. Экспериментальные данные показали, что скорость гидрохлорирования ацетилена в растворах хлорной ртути обратно пропорциональна квадрату от разбавления водой. Это объясняется тем, что происходит разбавление водородных ионов, действующих в квадрате. В соответствующих растворах хлористой меди скорость реакции обратно пропорциональна первой степени от разбавления каталитического раствора водой [3].

Влияние второго хлорида. Как уже было показано нами [3—6], хлористый аммоний действует отрицательно на скорость реакции гидрохлорирования ацетилена в растворах хлористой меди. Представляет интерес изучение влияния хлористого аммония (Cl^- -иона) на скорость исследуемой реакции в каталитических растворах хлорной ртути.

В каталитический раствор, содержащий 0,736 моля HgCl_2 и 5,48 молей HCl , добавлялось от 0,935 до 4,675 моля хлористого аммония. При этом парциальное давление паров воды и HCl (и, соответственно, ацетилена) изменяется очень мало при 80° и равно

ошибке эксперимента при 60° . Как видно из рисунка 3, введение хлористого аммония в солянокислый раствор хлорной ртути не влияет на скорость реакции. Кривые, снятые при температурах 60 и 80° , идут параллельно оси абсцисс, т. е. наблюдаемый порядок скорости реакции от концентрации второго хлорида (Cl^- -иона) нулевой. Такое кажущееся отступление от закона действующих масс предположительно можно объяснить тем, что в начальной стадии реакции Cl^- -ион мешает образованию промежуточно-активного соединения ацетилена с катализатором—ионами ртути. Кроме того, повышение концентрации хлористого аммония приводит к уменьшению концентрации „свободной“ воды и повышению активности водородных ионов, что должно привести к повышению скорости образования хлористого винила. Однако этого не наблюдается, вследствие чего можно сделать вывод,

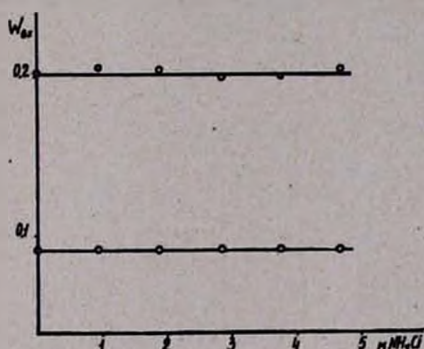


Рис. 3. Зависимость $W_{\text{вх}}$ от концентрации NH_4Cl при температурах 1 — 60° ; 2 — 80° .

что при взаимодействии ацетилена с сулемой вытесняется более одного Cl^- -иона.

Квадратичная зависимость скорости реакции от концентрации HCl и нулевая от NH_4Cl (Cl^- -иона) указывает на квадратичную зависимость скорости реакции от аналитической концентрации H^+ -ионов.

Независимость скорости реакции образования винилхлорида от концентрации Cl^- -ионов указывает также на то, что реакция гидрохлорирования ацетилена в растворах хлорной ртути начинается с электрофильной атаки и присоединения H^+ -ионов к ацетилену с дальнейшим присоединением Cl^- -иона. Этот вывод подтверждается и тем, что с увеличением концентрации H^+ -ионов скорость реакции резко возрастает. Аналогичный вывод для исследуемой реакции сделан также для растворов хлористой меди. На электрофильность реакции присоединения HCl к ацетилену указывают также Беккер [7], де ла Мар и Болтон [8].

Полученные закономерности обобщаются в эмпирическое уравнение скорости реакции гидрохлорирования ацетилена в зависимости от концентрации компонентов каталитического раствора при постоянной температуре:

$$W_{\text{вх}} = K [\text{HgCl}_2] [\text{HCl}]^2 \cdot P_{\text{А}},$$

где K — постоянная для данной температуры.

Как видно из таблицы, величина K , рассчитанная по приведенному уравнению, остается постоянной в пределах ошибки эксперимента.

Таблица

Скорость реакции образования винилхлорида и
кинетическая постоянная K при 60 и 80°

Состав каталитического раствора в молях			$P_{\text{А}},$ мм рт. ст.	$T, ^\circ\text{C}$	$W_{\text{вх}},$ моль/час	$K \cdot 10^4$
HgCl_2	HCl	H_2O				
0,370	10,96	55,5	575	60	0,173	6,77
0,740	10,96	55,5	575	60	0,325	6,36
1,107	10,96	55,5	575	60	0,498	6,51
0,740	2,74	55,5	575	60	0,0213	6,67
0,740	5,48	55,5	575	60	0,0851	6,65
0,740	10,96	55,5	575	60	0,325	6,36
1,107	10,96	55,5	575	60	0,498	6,51
1,107	10,96	111,0	575	60	0,122	6,42
1,107	10,96	166,5	575	60	0,053	6,23
0,370	8,22	55,5	426	80	0,285	26,75
0,740	8,22	55,5	426	80	0,555	26,10
1,107	8,22	55,5	426	80	0,812	25,45
1,107	2,74	55,5	426	80	0,0851	23,74
1,107	5,48	55,5	426	80	0,286	20,16
1,107	8,22	55,5	426	80	0,812	25,45
1,107	8,22	55,5	426	80	0,812	25,45
1,107	8,22	111,0	426	80	0,181	23,33
1,107	8,22	166,5	426	80	0,090	25,14

Дальнейшее уточнение предложенного уравнения в сторону замены аналитических концентраций компонентов каталитического раствора соответствующими активностями будет проведено нами в последующих работах.

ՍՆԴԻԿԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ
ՀԻԴՐՈՔԼՈՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄԼԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ, Լ. Ա. ԴԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ս. Ս. ՂԱԶԱՋՅԱՆ,
Թ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Մ. Հ. ՆՐՈՒՍԱԿԻՄՍԿԱՅԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է 60 և 80°-ում սնդիկի երկքլորիդի լուծույթներում ացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիայի կինետիկան: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի արագությունն ուղիղ համեմատական է HgCl_2 -ի կոնցենտրացիայի առաջին աստիճանին և HCl -ի կոնցենտրացիայի երկրորդ աստիճանին: Ցույց է տրված նաև, որ, ի տարբերություն CuCl -ի լուծույթներում ացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիայի, HgCl_2 -ի լուծույթներում նրա արագությունը կախված չէ Cl^- -ի կոնցենտրացիայից: Արված է եզրակացություն, որ ացետիլենին HCl -ի միացման ռեակցիան էլեկտրոֆիլ բնույթ ունի:

Փորձնական տվյալներից բխում է, որ HgCl_2 -ի լուծույթներում ացետիլենի հիդրոքլորման արագությունն արտահայտվում է հետևյալ էմպիրիկ հավասարումով՝

$$W_{\text{BX}} = K [\text{HgCl}_2] [\text{HCl}]^2 \cdot P_{\text{A}},$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. М. Флид, Изв. высших уч. завед., химия и хим. технология, 2, № 6, 646 (1959).
2. Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Р. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 21, 669 (1968).
3. Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Р. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, С. С. Казаян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 22, 434 (1969).
4. А. С. Тарханян, Диссертация, ЛГУ, 1953.
5. А. С. Тарханян, Арм. хим. ж., 21, 825 (1968).
6. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Н. С. Лебедев, А. Н. Любимова, НТС ГНТК СМ АрмССР, химия и хим. технол., № 1, 16 (1961).
7. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. „Мир“, Москва, 1965, стр. 139, 400—402.
8. П. де ла Мар, Р. Болтон, Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам, Изд. „Мир“, Москва, 1968, стр. 253—255.

СОВМЕСТНАЯ ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА С ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДОМ

II. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА И ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДА В ВОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ

А. Г. САЯДЯН и Д. А. СИМОНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 17 I 1968

Изучена совместная полимеризация винилацетата и диаллилцианамида в эмульсионной системе. Установлены некоторые закономерности этого процесса. Выведен состав сополимера и его некоторые физико-механические свойства. Определены константы сополимеризации (r_1 и r_2) и факторы активности Q и e . Показано, что водная дисперсия сополимера винилацетат — диаллилцианамид своими физико-механическими свойствами намного превосходит водную дисперсию поливинилацетата.

Рис. 4, табл. 4, библиограф. ссылки 5.

Ранее нами была показана возможность совместной циклической полимеризации диаллилцианамида с винилацетатом. Описаны некоторые закономерности процесса сополимеризации этих мономеров в массе и растворителях [1]. При исследовании сополимеризации винилацетата (ВА) с диаллилцианамидом (ДАЦ) в эмульсионной системе первоначальной задачей был выбор подходящей эмульсионной системы и установление оптимального режима процесса. Испробованные иницирующие редокс-системы (перекись водорода — сульфат железа — уксусная кислота, а также персульфат аммония — аскорбиновая кислота) оказались неподходящими для сополимеризации указанной пары мономеров в эмульсии. Для этой цели наиболее эффективной оказалась простая эмульсионная система, где в качестве эмульгатора (защитного коллоида) рекомендуется поливиниловый спирт (ПВС), инициатора — персульфат аммония и буфера среды — карбонат (бикарбонат) натрия [2]. Для выбора оптимального состава эмульсионной системы был проведен ряд опытов, в которых изменялись концентрации ПВС, персульфата аммония и бикарбоната натрия, а содержание ДАЦ в мономерной смеси оставлялось постоянным и составляло 7 вес. % (5 мол. %). Результаты этих опытов приведены в таблице 1.

На основании этих данных выбран следующий оптимальный состав эмульсионной системы (в %): вода — 50; смесь мономеров — 46; ПВС — 3,2; персульфат аммония — 0,4; бикарбонат натрия — 0,4.

Ранее нами было показано, что в подобной эмульсионной системе полимеризация винилацетата завершается за 4—5 часов [3]. Между тем, при содержании в винилацетате всего 5% мол. диаллилцианамида за 12 часов глубина сополимеризации не превысила 70%. В приведенной эмульсионной системе изучалось влияние содержания ДАЦ в мономерной смеси на скорость сополимеризации. Результаты этих испытаний приведены на рисунке 1.

Таблица 1
Результаты сополимеризации ВА—ДАЦ
при 65° и продолжительности 12 часов

Концентрация компонентов, вес. %			Глубина сополиме- ризации, вес. %
ПВС	персульфат аммония	бикар- бонат натрия	
3,5	0,15	0,4	48,2
3,5	0,30	0,4	63,8
3,5	0,45	0,4	70,1
3,5	0,40	0,2	61,5
3,5	0,40	0,3	66,3
3,5	0,40	0,5	69,7
2,0	0,40	0,4	64,8
3,0	0,40	0,4	67,9
4,0	0,40	0,4	70,2

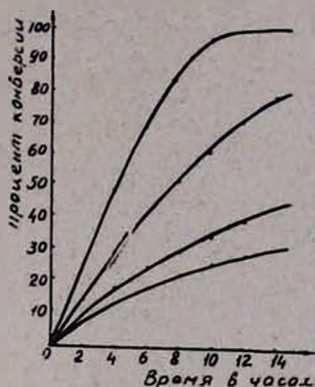


Рис. 1. Влияние содержания диаллилцианамида в исходной смеси на скорость сополимеризации. Весовое содержание ДАЦ: 1—5; 2—7; 3—10; 4—15%.

Одновременно были определены состав, удельная вязкость и температуры размягчения полученных сополимеров. Эти данные приводятся в таблице 2; они дают представление о влиянии концентрации ДАЦ в мономерной смеси на молекулярный вес сополимера.

Таблица 2
Влияние содержания ДАЦ в мономерной смеси на
физико-химические показатели сополимера (температура
полимеризации 65°, продолжительность 15 часов)

Содержание ДАЦ в моно- мерной смеси, вес. %	Глубина сополиме- ризации, %	Содержание ДАЦ в со- полимере, вес. %	Уд. вязкость 0,5% ра- створа со- полимера	Темп. раз- мягчения, °C
5	98,2	5,6	0,68	110—125
7	78,5	9,8	0,70	145—155
10	45,0	17,4	0,62	125—135
15	30,0	32,1	0,57	110—120

С целью увеличения глубины сополимеризации при относительно больших содержаниях ДАЦ в мономерной смеси (10% и более) были поставлены опыты, в которых инициатор вводили в эмульсионную

систему отдельными порциями через определенный промежуток времени: в начале 0,3%, а через 5 и 10 часов еще по 0,15%. Результаты этих опытов даны на рисунке 2 и в таблице 3.

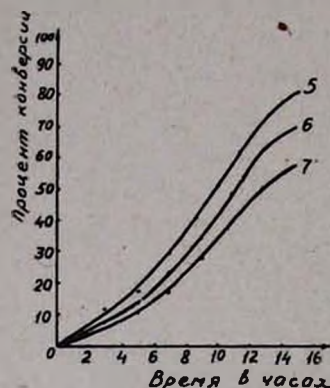


Рис. 2. Влияние содержания ДАЦ в мономерной смеси на скорость сополимеризации при порционном введении инициатора. Весовое содержание ДАЦ: 5 — 10; 6 — 12; 7 — 15%.

Таблица 3
Результаты опытов сополимеризации ВА—ДАЦ при порционном введении инициатора, температуре полимеризации 65° и продолжительности процесса 15 часов

Содержание ДАЦ в мономерной смеси, вес. %	Глубина сополимеризации, %	Содержание ДАЦ в сополимере, вес. %	Уд. вязкость 0,5% раствора сополимера	Темп. размягчения, °С
10	79,0	14,2	0,35	110—120
12	68,0	18,5	0,31	105—115
15	56,0	26,3	0,24	100—110

Полученные в вышеприведенных опытах дисперсии сополимеров после отгонки непрореагировавших мономеров (в основном, винилацетата) являются довольно устойчивыми; они разбавляются водой без разрушения коллоидной системы, а величина частиц дисперсии находится в пределах от 0,1 до 1,0 μ .

По данным термомеханических кривых (см. рис. 3), температуры стеклования сополимеров, полученных при содержании ДАЦ в исходной смеси мономеров 7, 10 и 15%, соответственно, составляют 70, 68 и 65°, т. е. намного выше температуры стеклования поливинилацетата. Температуры вязко-текучего состояния этих же сополимеров, соответственно, составляют 170, 142 и 128°.

Химическим анализом установлена незначительная остаточная ненасыщенность сополимера (0,3—2,7%). Эти данные подтверждаются также ИК спектрами образцов сополимера, содержащих 9, 8 и 18,5% ДАЦ (см. рис. 4), где частоты, характеризующие ненасыщенность (1630—1660 см^{-1}), отсутствуют.

Для количественной характеристики способности диаллилцианамида вступать в сополимеризацию с винилацетатом были вычислены относительные активности мономеров с помощью дифференциального уравнения Майо и Люиса графическим способом (метод „пересечения“) [4]. Найдены следующие значения относительных активностей мономеров: $r_1=0,6 \pm 0,02$ для винилацетата и $r_2=1,62 \pm 0,01$ для диаллилцианамида, ($r_1 \cdot r_2 = 0,97$). На основании найденных величин r_1 и r_2 , применяя для винилацетата известные значения факторов актив-

ности $Q = 0,026$ и $e = -0,22$ из эмпирического уравнения Алфрея и Прейса [5], были определены удельная активность $Q = 0,206$ и полярность $e = -0,399$ для диаллилцианамиды.

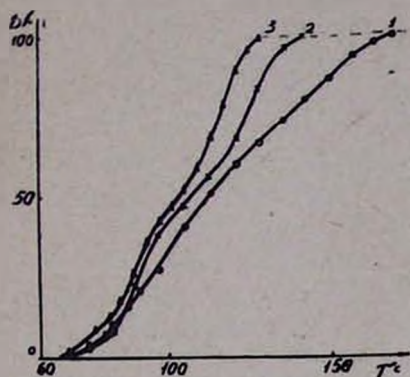


Рис. 3. Термомеханические кривые сополимеров при содержании ДАЦ в исходной смеси: 1 — 7; 2 — 10; 3 — 15%.

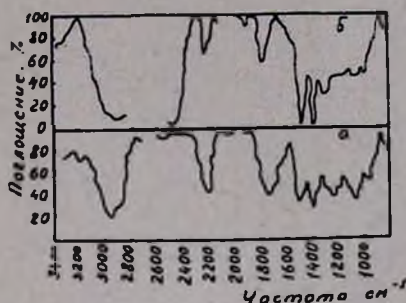


Рис. 4. ИК спектры поглощения сополимера ВА—ДАЦ при содержании ДАЦ в мономерной смеси: а — 7; б — 12%.

Для проверки практической пригодности водной дисперсии сополимера ВА—ДАЦ и сравнения его качественных показателей с водной дисперсией поливинилацетата два образца сополимерной водной дисперсии были испытаны в качестве связующего при изготовлении стеклопластика во ВНИИ стекловолокна и стеклопластики. Результаты испытаний приведены в таблице 4.

Таблица 4

Физико-механические свойства стеклопластики на связке водной дисперсии поливинилацетата и сополимера ВА—ДАЦ

Наименование связки	Толщина стеклохолста, мм	Поверхностное натяжение связки, дин/см²	Предел прочности		Уд. ударная вязкость, кг·см/см²
			при изгибе, кгс/см²	при растяжении, кг/см²	
Водная дисперсия поливинилацетата	0,93	58,9	1338	620	51,9
Водная дисперсия сополимера ВА—ДАЦ-7*	1,18	89,3	2067	929	74,5
Водная дисперсия сополимера ВА—ДАЦ-10*	1,20	70,9	2407	1091	102,5

* Цифры 7 и 10 в марках сополимера указывают на процентное содержание ДАЦ в исходной смеси мономеров.

Экспериментальная часть

Сополимеризация винилацетата и диаллилцианамиды в эмульсии. В колбу загружалось 80 г 10%-ного водного раствора ПВС, 53 мл дистиллированной воды, 1 г NaHCO_3 и 1 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. В опы-

тах 5, 6 и 7 (рис. 2) в начале загружалось 0,75 г инициатора, а через 5 и 10 часов—еще по 0,375 г. Смесь при перемешивании нагревалась до 65° и из мерной воронки загружалась половина заранее приготовленной смеси мономеров (57,5 г). Остальная половина загружалась через 0,5 часа. Глубина сополимеризации определялась по сухому остатку пробы эмульсии, взятой через определенный промежуток времени. При этом учитывалось содержание в нем ПВС и соли. По истечении установленной продолжительности сополимеризации через прямой холодильник отгонялся незаполимеризовавшийся винилацетат; полученная водная дисперсия сополимера, в зависимости от глубины сополимеризации, содержала от 30 до 45% сухого остатка. Сополимер из водной дисперсии выделялся растворением в уксусной кислоте и осаждением в воде. (При относительно больших содержаниях ДАЦ в сополимере осадок получался мелкодисперсным и необходимо было прибегнуть к центрифугированию). Сополимер тщательно промывался дистиллированной водой и высушивался в вакууме при 40—50°.

Определение некоторых химических и физических величин. Состав сополимера определялся по содержанию в нем азота, определяемому по методу Дюма—Пригля. Температуру размягчения определяли при нагревании порошкообразных образцов сополимера в капилляре. Измерение удельной вязкости проводили вискозиметром Оствальда при 20° для 0,5% раствора сополимера в муравьиной кислоте. (Образцы сополимеров при относительно больших содержаниях ДАЦ в обычных растворителях не растворялись). Остаточную ненасыщенность некоторых образцов сополимеров определяли бромид-броматным методом, а также по ИК спектрам сополимера по частотам, характеризующим ненасыщенность.

Определение констант сополимеризации. В этих опытах брались вещества, указанные в предыдущих опытах, в половинном количестве. Инициатор (0,4%) и смесь мономеров в количестве 57,5 г загружались одновременно. Глубина сополимеризации определялась по количеству выделенного сополимера, причем она не превышала 10%. Момеры повторно перегонялись и их удельные веса и показатели рефракции соответствовали чистому винилацетату и диаллилцианамиду. Молярное соотношение мономеров (ВА—ДАЦ) в исходной смеси варьировалось в пределах 95:5 до 30:70.

Обсуждение результатов

При сополимеризации винилацетата с диаллилцианамидом в эмульсионной системе во многом проявлялись те же закономерности, которые наблюдались при сополимеризации этих пар в массе и растворителях. Вместе с тем, ряд показателей (удельная вязкость, температура размягчения, температура стеклования и т. д.) сополимеров,

полученных в эмульсии, оказались значительно выше по сравнению с сополимерами, синтезированными в массе и растворителях [1].

Судя по кинетическим кривым сополимеризации (см. рис. 1), диаллилцианамид оказывает замедляющее действие на скорость полимеризации. С увеличением концентрации ДАЦ в мономерной смеси глубина полимеризации уменьшается, причем это влияние резко скажется при содержании ДАЦ более 10%. Так, если при содержании ДАЦ в смеси мономеров 7% за 15 часов глубина полимеризации составляла 78%, то при содержании 15% она составила всего 30%. Увеличение содержания ДАЦ в исходной смеси приводит также к уменьшению удельной вязкости растворов сополимеров (см. табл. 2), что следует объяснить уменьшением молекулярного веса сополимера. Подтверждением этого предположения могут служить также температуры размягчения сополимеров, приведенные в таблице 2. С увеличением содержания ДАЦ в сополимере следовало ожидать увеличения температуры размягчения сополимера, между тем в действительности наблюдается обратная картина. Представляет интерес наблюдаемое явление обогащения сополимера диаллилцианамидом по сравнению с его содержанием в исходной смеси мономеров. При этом, чем выше концентрация диаллилцианамида в исходной смеси, тем в большей степени обогащен сополимер этим мономером. Применение метода введения инициатора в эмульсионную систему отдельными порциями позволяет значительно увеличить глубину сополимеризации (см. табл. 2 и 3, рис. 2). Но вместе с тем, как и следовало ожидать, судя по удельным вязкостям растворов сополимеров и температурам размягчения, молекулярные веса сополимеров уменьшаются (см. табл. 2 и 3, рис. 2).

Температуры стеклования сополимеров определялись из термомеханических кривых и оказались намного выше температуры стеклования поливинилацетата (см. рис. 3). Надо было ожидать увеличения температуры стеклования полимера с увеличением содержания ДАЦ в сополимере. Однако и в этом случае наблюдается обратное явление, что, по-видимому, следует объяснить понижением молекулярного веса сополимеров при повышенных содержаниях ДАЦ в исходной смеси.

Отсутствие ненасыщенности в сополимере позволяет думать, что и при эмульсионной сополимеризации, как и при сополимеризации в массе и растворителях, диаллилцианамид подвергается внутримолекулярной циклизации с образованием пиперидиновых колец в главной цепи сополимера. Найденные значения относительной активности для винилацетата $r_1 = 0,6$ и для диаллилцианамида $r_2 = 1,62$ показывают, что в данной паре мономеров диаллилцианамид проявляет большую активность к сополимеризации и, следовательно, содержание диаллилцианамида в сополимере должно быть больше, чем в исходной смеси. Величина произведения относительной активности мономеров $r_1 \cdot r_2 = 0,97$ показывает, что в данном случае склонность к чередованию этих мономеров невелика. Подтверждением этого служит также

небольшое различие в полярностях винилацетата ($e = -0,22$) и диаллилцианамида ($e = -0,399$).

Физико-механические испытания стеклопластиков, изготовленных на связке водной дисперсии сополимера ВА—ДАЦ с содержанием последнего в исходной смеси 7 и 10%, показывают преимущества этого сополимера по сравнению с поливинилацетатом (см. табл. 4). Прочность на изгиб и растяжение, а также ударная вязкость стеклопластиков, изготовленных на связке водной дисперсии сополимера, оказались в 1,5—2 раза выше по сравнению с стеклопластиком, изготовленным на связке водной дисперсии поливинилацетата.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԵՎ ԴԻԱԼԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՑԻԿԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

II. ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԵՎ ԴԻԱԼԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ ԶԲԱՅԻՆ ԷՄՈՒԼՍԻԱՑՈՒՄ

2. Գ. ՍԱՀԱԴՅԱՆ Ե Ջ. Ա. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է էմուլսիոն սխեմանում դիալիցիանամիդի հետ վինիլացետատի համատեղ պոլիմերացումը: Լուսաբանված են ալդ պրոցեսի մի քանի օրինաչափությունները և բացահայտված է գոյացած համատեղ պոլիմերի բաղադրությունը, որոշված են համատեղ պոլիմերի մի քանի ֆիզիկական հատկությունները և գտնված են մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունները (r_1 և r_2): Նշված զուլգերում դիալիցիանամիդը համատեղ պոլիմերացման ավելի մեծ ակտիվություն է ցուցաբերում: Պարզված է, որ պոլիմերացման պրոցեսում դիալիցիանամիդը ենթարկվում է ներմոլեկուլային ցիկլացման, պոլիմերի հիմնական շղթայում առաջացնելով պիրանիդինային օղակներ: Օրոշ է տրված, որ համատեղ պոլիմերի շրջին դիսպերսիան շատ ավելի բարձր ֆիզիկա-մեխանիկական հատկություններ ունի, քան պոլիվինիլացետատի դիսպերսիան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, Д. С. Симонян, Арм. хим. ж., 21, 1041 (1968).
2. Английский патент № 779557 (1957).
3. А. Г. Саядян, К. С. Кочарян, Пластические массы, № 5, 4 (1967).
4. F. L. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1950).
5. Alfrey, Price, J. Pol. Sci., 2, 101 (1947).

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬЭТИЛАЛЯ ИЗ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

VI. ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ НЕПРЕРЫВНОГО АЦЕТАЛИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

А. Г. САЯДЯН, А. Г. АЗИЗЯН и Э. Б. САФАРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 17 VI 1968

Изучена первая стадия ацеталирования поливинилового спирта (ПВС) формальдегидом в среде гидролизата с целью разработки условий непрерывного ведения процесса. Установлено, что при 65°, содержании в гидролизате 7—15% уксусной кислоты (УК) и соотношении формальдегида к ПВС 0,44 моль/моль продолжительность первой стадии ацеталирования возможно сократить до 80—90 минут. Показано, что можно достичь в частично ацеталированном ПВС содержания метилальных групп 22—23%, что составит в поливинилформальэтилаля (ПВФЭ) 20—21%.

Рис. 1, библиографические ссылки 12.

До настоящего времени производство ПВФЭ осуществляется исключительно трехступенчатым периодическим способом, для непрерывного осуществления которого трудности представляют второй и третий процессы.

Во время проведения второго процесса при щелочном омылении поливинилацетата (ПВА) в ПВС образуется гелеобразная нетранспортабельная двухфазная система, причем осуществление этого процесса непрерывным способом сопряжено с рядом трудностей [1—5]. В начале третьего процесса опять образуется двухфазная система (I стадия ацеталирования), после растворения которой посредством охлаждения реакционной массы во II стадии ацеталирования образуется гетерогенная система с твердыми частицами ПВФЭ.

При получении ПВФЭ из водной дисперсии ПВА [6] создаются предпосылки для непрерывного осуществления процессов: первый процесс—эмульсионная полимеризация—не представляет трудностей для непрерывного проведения, ибо существуют промышленные установки непрерывного получения эмульсии ПВА; второй процесс—кислотный гидролиз разбавленной водой дисперсии—также не представляет трудностей для непрерывного осуществления, т. к. в этом случае не образуется нетранспортабельного гелеобразного осадка [7]. Таким образом, непрерывное получение облегчается тем, что, в отличие от существующего способа, здесь отпадает трудноосуществимый второй процесс.

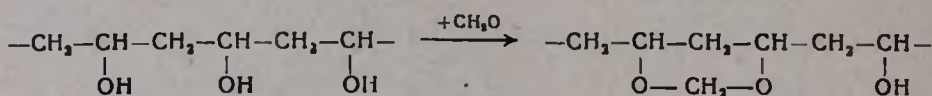
В настоящей работе рассматривается возможность непрерывного осуществления третьего процесса, т. е. его первой стадии—ацеталирования ПВС формальдегидом в среде разбавленной УК.

Ранее указывалось [8], что при ацеталировании ПВС формальдегидом в среде разбавленной УК реакция ускоряется вследствие увели-

чения растворимости образующегося поливинилформаль (ПВФ). В дальнейшем было показано [9], что посредством повышения температуры и увеличения концентрации формальдегида в реакционной смеси можно еще более сократить продолжительность первой стадии ацеталирования и довести ее до 1—1,5 часа, а столь малая продолжительность процесса создает предпосылки для непрерывного осуществления.

Для непрерывного осуществления процессов, в которых двухфазная система содержит гелеобразный осадок, предлагаются [5] аппараты колонного или каскадного типа с мешалками, причем перетоки также снабжаются перемешивающими устройствами — шнеками. Однако, сами авторы отмечают недостатки подобной установки, в которой часты случаи забивки. С целью сокращения продолжительности непрерывного процесса ряд авторов [2, 4, 5] предлагает часть процесса, идущую до выпадения геля, проводить отдельно в обычном аппарате с мешалкой, а на непрерывно действующей установке — ту часть, при которой образуется гель. Этот подход к решению проблемы применен нами в настоящей работе.

При ацеталировании ПВС по мере протекания реакции



на определенном этапе выпадает нерастворимый гель; при этом скорость ацеталирования резко уменьшается вследствие образования гетерогенной системы с небольшой поверхностью контакта. Установлено, что выпадение геля наступает при различном содержании метилальных групп в образующемся продукте и зависит от степени полимеризации ПВС, температуры реакции, соотношения формальдегида к ПВС и содержания УК в реакционной смеси. Эти обстоятельства учитывались нами с целью максимального сокращения продолжительности первой стадии ацеталирования, при осуществлении которой температура поддерживалась не выше 65°, т. к. дальнейшее повышение температуры может привести к нежелательным явлениям межмолекулярной сшивки [10]. Соотношение формальдегида к ПВС составляло не более 0,44 моль/моль, т. к. дальнейшее увеличение расхода формальдегида может стать экономически нецелесообразным. Степень полимеризации ПВС во всех опытах была в пределах 600—800. Ацеталированию подвергался ПВС, полученный кислотным гидролизом водной дисперсии ПВА. Гидролизат содержал ~6,0% ПВС, ~7,0% УК, ~1,5% HCl и ~0,3% метабисульфита натрия. При 65° в такую смесь задавался формалин, смесь выдерживалась в термостатированной колбе с мешалкой 50—60 минут до появления признаков гелеобразования (хлопьев), после чего охлаждалась до 15—20°, в результате чего реакция прекращалась и система гомогенизировалась. Полученный таким образом частично ацеталированный ПВС содержал 17% метилальных групп и подвергался дальнейшему ацеталированию на лабораторной установке непрерывного действия (рис.).

Гомогенная жидкая смесь подавалась из напорного бачка 1, в котором постоянный уровень поддерживался при помощи мерников

2 и 3, причем по разности их уровней определялся расход жидкости. Частично ацеталированный ПВС проходил через холодильник 4, а затем через подогреватель 5, где температура доводилась до 65° , после чего смесь проходила через змеевиковый реактор 6, составленный из 220 U-образных трубок внутренним диаметром 6–6,5 мм и общей емкостью 1850 мл. Реактор термостатировался в водяной бане 7 при помощи термостата 8. Расход реакционной смеси составлял 3600–3800 мл/час, т. е. продолжительность непрерывного ацеталирования около 30 минут. Поставлено несколько опытов, результаты которых, в основном, совпадают. Если линейная скорость смеси не менее 2,7 см/сек (в наших опытах 3–4 см/сек), то образующаяся при ацеталировании гетерогенная система с хлопьями и гелеобразными комками беспрепятственно проходит, проскальзывает по трубкам реактора, конечно, при отсутствии задерживающих устройств (краников, неровностей, резких изгибов и т. п.). Выйдя из реактора, гетерогенная смесь проходит 4-секционный холодильник 9, охлаждаемый водой, в котором также не наблюдается явлений забивки вследствие того, что линейная скорость не изменилась. В холодильнике 9 реакционная смесь охлаждается до 25 – 30° , что достаточно для растворения геля, так что в хвостовом холодильнике 10, через который реакционная смесь проходит с небольшой скоростью, нет опасности пленкообразования и забивки. Из холодильника 10 реакционная смесь, содержащая частично ацеталированный ПВС, выходит с температурой 14 – 15° и собирается в приемнике 11. Таким образом, вся установка работает по принципу „полного вытеснения“. Температура контролируется термометрами 12–15.

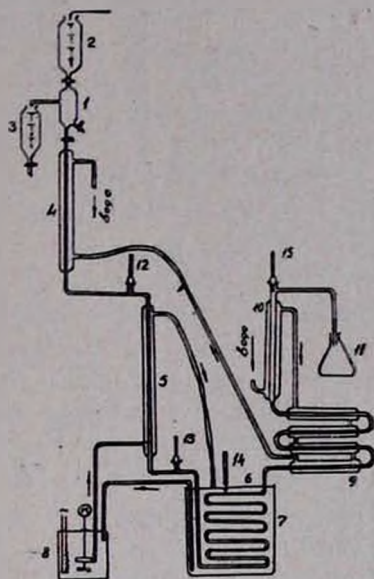


Рис.

Описанная установка работала несколько раз по 5–6 часов, причем явлений забивки и пленкообразования не наблюдалось. Полученный частично ацеталированный ПВС содержал 18,5% метилальных групп, тогда как необходимо получить их не менее 22%, что соответствует содержанию метилальных групп в ПВФЭ не менее 20%. Для этого было бы необходимо увеличить продолжительность процесса путем удлинения трубок реактора, что в лабораторных условиях не представлялось возможным. Кроме того, при высоком содержании метилальных групп в реакционной смеси появились бы комки полимера, что затруднило бы непрерывность процесса. Для предотвращения этого необходимо было увеличить растворимость ПВФ в

реакционной среде посредством увеличения концентрации УК [6]. Рядом опытов было установлено, что при содержании в гидролизате около 15% УК можно вести ацеталирование без нарушения гомогенности системы и в течение 50—65 минут получить частично ацеталированный ПВС с содержанием метилальных групп до 21%; при этом степень полимеризации ПВС, отношение формальдегида к ПВС и прочие факторы такие же, как и в вышеописанных опытах. Такой частично ацеталированный ПВС при пропускании через установку непрерывного ацеталирования с линейной скоростью до 4 см/сек в течение 30 минут при 65° образует продукт с содержанием метилальных групп до 23,2%.

Из работ по первой стадии ацеталирования можно заключить, что при ее промышленном осуществлении возможно непрерывное производство всей первой стадии ацеталирования общей продолжительностью 1,5 часа, так как длина труб промышленного реактора практически может быть не ограничена.

Сложнее вопрос выбора материала труб реактора. В присутствии 1,5 HCl, 15% УК и 0,3% метабисульфита натрия, добавляемого при гидролизе водной дисперсии ПВА [11], образуется корродирующая среда, для которой подбор стойкого металла затруднителен из-за выделяющегося сероводорода, образующего сульфиды. Вместе с тем, внутренняя поверхность труб реактора должна иметь весьма гладкую поверхность для беспрепятственного прохождения гетерогенной смеси. Предварительной проверкой было установлено, что этим условиям удовлетворяют, кроме стеклянных труб, трубы из покрытой кислотоустойчивой эмалью стали, фторопласта—4, полиэтилена, полипропилена и полиизобутилена [12].

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԶՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅԻՑ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԺՆԻԼԱԼԻ ՍՍԱՅՈՒՄ

VI. ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏԻ ԱՆԸՆԴՆԱՏ ԱՑԵՏԱԼԱՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ, Ա. Հ. ԱԶԻԶՅԱՆ և Է. Բ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ ո

Ուսումնասիրված է հիդրոլիզատի միջավայրում պոլիվինիլսպիրտի ացետալացման առաջին փուլը, նպատակ ունենալով մշակելու պրոցեսի անընդհատ եղանակ: Հաստատված է, որ 65°-ում, հիդրոլիզատում քաղախաթթվի 7—15% պարունակության և ֆորմալդեհիդի ու պոլիվինիլսպիրտի 0,44 մոլ/մոլ հարաբերության դեպքում ացետալացման առաջին փուլի տևողությունը կարելի է հասցնել մինչև 80—90 րոպեի: Ացետալացման ժամանակ առաջանում է ժելանման նստվածք, որի հետևանքով ստացվում է հետերոգեն սիստեմ, որը սովորական ապարատներում դժվար է տեղափոխվում: Լաբորատորական պայմաններում փորձնականորեն ցույց է տրված, որ

ալդպիսի անհամասեռ խառնուրդն անարգելք տեղափոխվում է ապակյա խողովակներով ոչ պակաս 3 սմ/վրկ արագությամբ, խողովակի պատերին թաղանթ կամ նստվածք չառաջացնելով: Ընտրելով ռեակցիոն ապարատի խողովակների երկարությունն ախպես, որ ալն բավարարի խառնուրդի անհրաժեշտ ժամանակի տեղողությունը ռեակցիոն միջավայրում, կարելի է մասնակի ացետալացված պոլիվինիլալդիտում մեթիլալ խմբերի պարունակությունը հասցնել 22—23,5⁰%, որը համապատասխանում է պոլիվինիլֆորմալէթիլալի մեջ մեթիլալ խմբերի 20—21⁰% պարունակության և բավարար է: Ցույց է տրված, որ առաջին փուլի անընդհատ ացետալացումն արդյունաբերական պայմաններում կարելի է կատարել պարզ կառուցվածք ունեցող կոռոզիա-կայուն նյութերից պատրաստված խողովակավոր ապարատում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Уо, Кеньон, Патент США № 2642419 (1953), РЖХ, 45647 (1954).
2. Джермейн, Канадск. пат. № 505220 (1954), РЖХ, 17564 (1956).
3. Цибуоти, Ито, Япон. пат. № 5565 (1955), РЖХ, 3256 (1958).
4. Бристол, Таннер, Пат. США № 2734048 (1956), РЖХ 9817 (1958).
5. В. Н. Степченко, А. И. Левин, Пласт. массы, № 8, 52 (1961).
6. А. Г. Саядян, Г. С. Кочарян, Пласт. массы, № 5, 4 (1967).
7. А. Е. Акопян, Р. Х. Бостанджян, ЖПХ, 36, 1085 (1963).
8. А. Г. Саядян, Г. С. Кочарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 104 (1965).
9. А. Г. Саядян, А. Г. Азизян, Арм. хим. ж., 20, 559 (1967).
10. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, „Химия“, Москва—Ленинград, 1966.
11. А. Г. Саядян, Г. С. Кочарян, А. Г. Азизян, Ж. А. Казарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 699 (1964).
12. Г. Я. Воробьева, Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств, „Химия“, Москва, 1967.

ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА, РЕГУЛИРОВАННОГО ТРЕТИЧНЫМ ДОДЕЦИЛМЕРКАПТАНОМ, ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 10 VII 1968

Установлено, что с понижением температуры полимеризации от 55 до 10° по всему ходу процесса вполне закономерно уменьшается средний молекулярный вес полихлоропрена, что хорошо согласуется с расходом регулятора, т. е. с уменьшением температуры полимеризации увеличивается расход меркаптана, т. е. более часто обрывается цепь. При этом уменьшается полидисперсность полихлоропрена и максимум кривых МВР передвигается в сторону меньших молекулярных весов.

Рис. 2, библиограф. ссылки 12.

О влиянии температуры полимеризации на свойства синтетических каучуков было известно давно [1].

Было установлено, что в большинстве случаев с понижением температуры полимеризации повышается молекулярный вес синтезированного полимера [2]; в целом, снижение температуры обеспечивает получение каучуков более высокого качества.

Известно [3], что с понижением температуры полимеризации в полидиенах заметно уменьшаются относительные содержания 1,4-*цис*-, 1,2- и 3,4-присоединений. Улучшение свойств низкотемпературных полимеров объясняют, по меньшей мере, частичным увеличением правильности структуры макромолекулы, вызванным увеличением содержания 1,4-*транс* двойных связей за счет уменьшения виниловых и *цис*-1,4 связей, более низкими степенями разветвления и сшивания, которые очень сильно зависят от наличия 1,2-связей [3]. С повышением линейности молекулы полимера увеличивается и склонность к кристаллизации [4].

Известно [5], что свойства полимера непрерывно меняются также с ростом степени конверсии, что особенно чувствительно при высоких конверсиях (выше 75%), когда мономерная фаза исчезает и создается тесный контакт между молекулами полимера, инициатора и регулятора; внутри мономерно-полимерной частицы усиливаются процессы, приводящие к разветвлению и сшиванию макромолекулярных цепей.

В литературе данные по влиянию температуры и степени конверсии на средний молекулярный вес и молекулярновесовое распределение полихлоропреновых каучуков меркаптанового регулирования почти отсутствуют. Поэтому представляет интерес подробное исследование влияния температуры полимеризации и степени конверсии на свойства наиритов меркаптанового регулирования.

Экспериментальная часть и обсуждение

Полимеризация хлоропрена проводилась в трехлитровой колбе при температурах 10, 20, 30, 40 и 55°, в атмосфере воздуха. Инициатором служил персульфат калия (0,6% от мономерной фазы), регулятором—*трет*-додецилмеркаптан (ТДМ) концентрации 1% по хлоропрену, эмульгатором—*Е*-30 ($C_{15}H_{31}SO_3Na$) в комбинации с канифольным мылом. Пробы из разных глубин стабилизировались 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолом (П-23) и выделялись этиловым спиртом. Полимеры высушивались при 50° и остаточном давлении 100 мм рт. ст.

Средний вискозиметрический молекулярный вес ($\overline{M}_v$) определялся вискозиметром Оствальда со средним градиентом скорости для бензола, равным 1220 сек⁻¹. Молекулярный вес рассчитывался по выведенной нами [6] формуле:

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \overline{M}^{0,70} \quad (\text{при } 20^\circ).$$

Кривые молекулярновесового распределения (МВР) снимались методом нефелометрического титрования бензольных растворов проб полимера метанолом [7].

Исходные вещества: применялся двойной ректификат хлоропрена, повторно ректифицированный на колонке числом теоретических тарелок 12, со следующими показателями: $d_{20}^{20}=0,9583$; $n_D^{20}=1,4580$; т. кип. 59,4°. Чистота хлоропрена проверялась хроматографически [8]. Надсернистый калий марки „х. ч.“ предварительно перекристаллизовывался. Дисперсионная среда: вода—дистиллят.

Из рисунка 1 видно, что с понижением температуры полимеризации от 55 до 10° по всему ходу процесса вполне закономерно уменьшается средневязкостный молекулярный вес полихлоропрена, (при конверсиях 95% от 380 тысяч до 100 тысяч), что хорошо согласуется с расходом регулятора [9], т. к. с уменьшением температуры полимеризации увеличивается расход меркаптанов. При этом, как видно из рисунка 2, уменьшается полидисперсность полихлоропрена и максимум кривых МВР передвигается в сторону меньших молекулярных весов (при конверсиях 96—97%). Измерения показали, что с понижением температуры происходит также уменьшение разветвленности макромолекул полимера примерно в 3 раза.

Известно, что существует определенная зависимость между температурой полимеризации и микроструктурой полимера [10], что с понижением температуры эмульсионной полимеризации растет ре-

гулярность полидиенов и, следовательно, склонность их к кристаллизации [11] полимера.

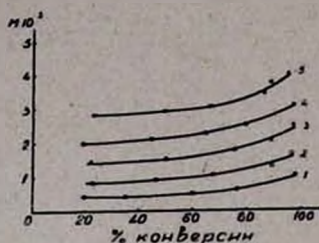


Рис. 1. Зависимость средневязкостного молекулярного веса полихлоропрена от степени конверсии при температурах: 1—10; 2—20; 3—30; 4—40; 5—55°.

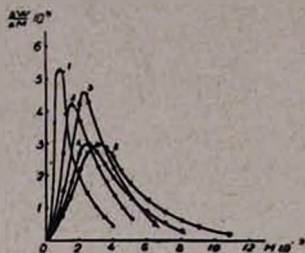


Рис. 2. Зависимость MVP полихлоропрена (выделенного при 96—97% конверсии) от температуры полимеризации: 1—10; 2—20; 3—30; 4—40; 5—55°.

Известно, что микроструктура полихлоропрена практически не зависит от степени конверсии. При температурах 40, 60° с ростом степени конверсии наблюдается небольшое увеличение звеньев 1,2 и 3,4 за счет уменьшения 1,4-*транс* звеньев [12]. При этом, рост содержания 1,2 звеньев более чувствителен после 70%-ной конверсии, т. е. после исчезновения мономерной фазы—капель хлоропрена, когда основные и вторичные реакции (разветвление, сшивание, присоединение регулятора к полимерным молекулам по местам двойных связей, получение общей полидисперсности и др.) протекают за счет растворенного в полимерных (латексных) частицах мономера. Поскольку диффузия мономера из объема частицы в адсорбционный слой, т. е. в зону реакции, энергетически и энтропийно затруднена, то при глубоких конверсиях (70—80%) вторичные реакции превалируют над линейным ростом и нормальным регулированием макромолекулярных цепей, протекающим в слое эмульгатора. Как показано в работе [12], с понижением температуры полимеризации вполне регулярно уменьшается содержание 1,4 *цис* присоединения и частично подавляется рост 1,2 присоединения. Все это приводит к регулярности, монодисперсности и менее разветвленной структуре полихлоропрена, с чем и связаны основные технологические свойства готового продукта.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԴՈՂԵՑԻԼՄԵՐԿԱՊՏԱՆՈՎ ԿԱՐԳԱՎՈՐՎԱԾ ՊՈԼԻՔԼՈՐՊՐԵՆԻ
ՄՈԼԵԿՈԼՎԱՅԻՆ ԿՇՈՒ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈԼՎԱԿՇՈՒՄՆԻՆ ԲԱՆԵՇՄԱՆ
ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻՑ

Ռ. Վ. ԲԱՂՎԱՍԱՐՅԱՆ, Ռ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ Լ. Լ. Գ. ՄԵԼԹՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պարզված է, որ պոլիմերացման ջերմաստիճանը 55°-ից մինչև 10° իջեցնելիս պրոցեսի ամբողջ ընթացքում միանգամայն օրինաչափորեն իջ-

նում է պոլիքլորապրենի միջին մոլեկուլային կշիռը, որը լավ համաձայնվում է կարգավորիչի ծախսի հետ, քանի որ ջերմաստիճանն իջեցնելիս ավելանում է մերկապտանի ծախսը, այսինքն ավելի հաճախակի է տեղի ունենում շղթայի խզում և մոլեկուլակշռային բաշխման կորեքի մաքսիմումը տեղաշարժվում է փոքր մոլեկուլային կշռի կողմը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Schearen, S. P. McKenise, M. E. Samues, Ind. Eng. Chem., 40, 769 (1948); H. W. Walker, W. E. Mochel, Proc. Second. Rubber Tech. Conf. 1948, 69; J. W. Livingston, Chem. Eng. News, 27, 2444 (1949); H. S. Smith, H. C. Werner, Ind. Eng. Chem., 41, 1584 (1949).
2. С. С. Медведев, П. Цейтлин, ЖФХ, 18, 13 (1944); G. V. Schulz, E. Husemann, Z. Phys. Chem., B 36, 194 (1937); B 39, 246 (1938).
3. P. H. Johnson, R. L. Bebb, Ind. Eng. Chem., 41, 1377 (1949).
4. L. H. Howland, W. E. Messer, V. C. Neklutin, V. S. Chambers, Rubber Age, 64, 459 (1949); P. H. Johnson, R. L. Bebb, J. Polym. Sci., 3, 389 (1948).
5. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 318 (1966).
6. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
7. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 333 (1966).
8. Л. Г. Мелконян, К. А. Кургиян, И. Б. Хачванкян, Научно-технич. сборник ГНТК Сов. Мин. АрмССР, серия химии и хим. технология, № 3, 11 (1962).
9. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Арм. хим. ж., 19, 253 (1966).
10. R. R. Hampton, Z. analyt. Chem., 21, 923 (1949); W. S. Richareson, A. Sacher, J. Polym. Sci., 10, 353 (1953).
11. В. П. Петросян, Н. Г. Карапетян, И. С. Бошняков, С. Е. Жамкочян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 429 (1963).
12. Л. Г. Мелконян, Э. О. Ажанджян, Арм. хим. ж., 19, 951 (1966).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

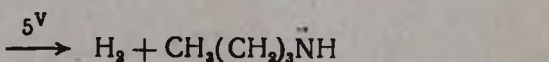
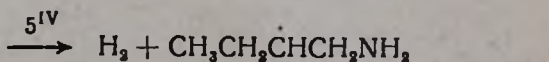
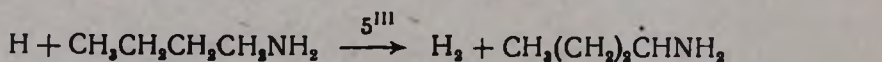
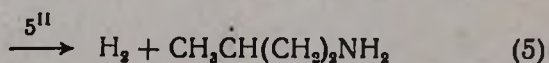
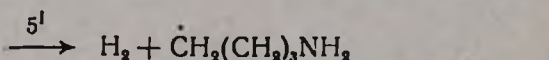
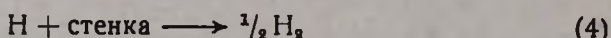
ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ
 АТОМАРНОГО ВОДОРОДА С НОРМАЛЬНЫМ БУТИЛАМИНОМ

Т. Г. МКРЯН, К. Т. ОГАНЕСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

· Лаборатория химической физики АН Армянской ССР

Поступило 27 I 1969

В настоящем сообщении приводятся результаты измерения константы скорости взаимодействия атомарного водорода с молекулой бутиламина, что имеет самостоятельный интерес, так как количественных измерений этой реакции в газовой фазе вообще не проводилось. Для решения поставленной задачи применялся метод нижнего предела самовоспламенения [1, 2]. Подробности, касающиеся реактора и статической вакуумной установки, имеются в публикациях [1, 3]. Температурный интервал измерений составлял 90°, от 595 до 685°. Система элементарных стадий механизма горения смеси $4\text{H}_2 + \text{O}_2$ при низких давлениях [4, 5] в случае небольших добавок бутиламина должна быть дополнена процессом $\text{H} + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, фактически приводящим к гомогенному обрыву цепи, ввиду образования молекулы водорода и малоактивного аминного радикала:



Вследствие протекания элементарного акта (5), который может идти по различным путям, как показано на схеме, кривые нижних пределов самовоспламенения смесей $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + X \text{н-С}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ должны располагаться выше кривой, соответствующей смеси $4\text{H}_2 + \text{O}_2$. На самом деле, из представленного ниже рисунка видно, что такая закономерность действительно наблюдается.

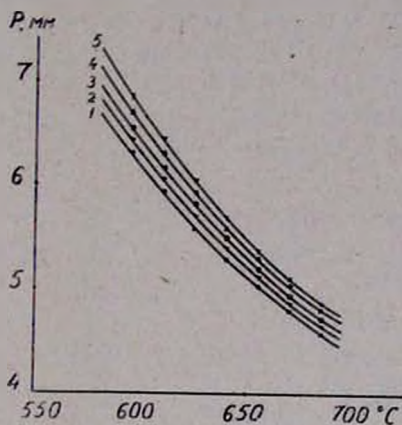


Рис. Зависимость нижних пределов самовоспламенения смесей $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + X \text{н-С}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ от температуры. Значения X в процентах: 1—0,0; 2—0,10; 3—0,20; 4—0,34; 5—0,45.

Обработка экспериментальных данных по методу нижнего предела самовоспламенения позволила найти константу скорости реакции (5) для n -бутиламина:

$$K = (0,19 \pm 0,07) \cdot 10^{-10} \exp(-7600 \pm 700/RT) \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек.}$$

Полученное значение K_5 является некоторой эффективной величиной, характеризующей суммарную скорость отрыва атомов водорода из всех водородсодержащих связей молекулы бутиламина. Характер измерения K_5 и E_5 с удлинением углеродной цепочки нормальных аминов и абсолютных величин K_5 легко проследить по таблице.

Таблица

Реакция	$K_5 \cdot 10^{10}$, см ³ /сек	E_5 , ккал/моль	$K_5 \cdot 10^{14}$ (650°), см ³ /сек	Литература
$\text{H} + \text{CH}_3\text{NH}_2$	0,058	9,1	4,0	[6]
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	0,21	8,7	18,3	} [7]
$\text{H} + \text{н-С}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	0,23	8,0	28,9	
$\text{H} + \text{н-С}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	0,21	7,6	30,2	
				настоящее сообщение

Как видно, абсолютные значения константы скорости, например, при 650° (см. графу 4 таблицы), по мере возрастания молекулярного

веса амина увеличиваются. Наибольший рост величины K_2 происходит при введении в молекулу CH_2NH_2 метиленовой группы, тогда как дальнейшее удлинение углеродной цепи оказывает гораздо меньшее влияние. Так, константы скорости реакции $\text{H} + n\text{-C}_2\text{H}_7\text{NH}_2$ и $\text{H} + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ оказываются очень близкими. По-видимому, в случае более высших аминов, разница значений констант скорости для соседних членов гомологического ряда аминов будет еще меньше.

На основании известного соотношения Эванса и Поляни [9] и полуэмпирического правила Воеводского [8, 10], согласно которому для однотипных реакций чем больше скорость реакции, тем менее активен образующийся радикал, можем написать:

$$a_{\text{CH}_2\text{NH}_2} > a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2} > a_{n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2} > a_{n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 864 (1960).
2. В. В. Азатян, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, Москва, 1963.
3. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Н. И. Парсаян, ДАН АрмССР, 40, 159 (1965).
4. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, АН СССР, М.-Л., 1949.
5. B. Lewis, G. von Elbe, Combustion Flames and Explosions of Gases, N. Y., 1961.
6. К. Т. Оганесян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1967.
7. К. Т. Оганесян, Т. Г. Мкрян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 21, 737 (1967).
8. М. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, АН СССР, Москва, 1955.
9. M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Far. Society, 32, 1333 (1931).
10. В. В. Воеводский, Сб. Проблемы механизма органических реакций, Изд. АН УССР, Киев, 1953.

УДК 542.943+547.211+547.261

К ВОПРОСУ ОБ ОБРАЗОВАНИИ МЕТИЛОВОГО СПИРТА
В РЕАКЦИИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНАМ. Д. МУСЕРИДЗЕ, А. А. МАНТАШЯН,
В. И. КОКОЧАШВИЛИ и А. Б. НАЛБАНДЯНЛаборатория химической физики АН Армянской ССР,
Тбилисский государственный университет

Поступило 26 IX 1968

В работе [1] было показано, что при фотохимическом, сенсibilизированном парами ртути окислении метана, параллельно с гидроперекисью метила и формальдегидом, в соизмеримых количествах образуется метиловый спирт. Было установлено [2], что при малых содержаниях кислорода в реагирующей смеси и малых временах контакта (до 3—4 сек) нарушается линейная зависимость между выходом метилового спирта и временем контакта. При малых временах контакта изменяется также зависимость выхода метилового спирта от концентрации метана. Эти закономерности трудно объяснить в рамках общепринятой схемы фотохимического окисления парафиновых углеводородов.

Чтобы выяснить, не связаны ли полученные закономерности накопления метилового спирта от способа инициирования, было поставлено специальное исследование. В данном сообщении приводятся результаты, полученные при инициировании реакции атомами хлора, образующимися в результате фотодиссоциации молекулярного хлора.

Как и в предыдущих исследованиях [1, 2], опыты проводились на фотохимической вакуумной струевой установке. С целью исключения фотосенсибилизации реагирующей смеси атомами ртути установка предварительно была обезртучена. Источником света служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-2. Смесь, содержащая 89,5% метана; 10% кислорода и 0,5% хлора, проходила через кварцевый реактор при общем давлении 50 мм рт. ст. и температуре 522°K.

Для определения метилового спирта применялась газо-жидкостная хроматография [1, 2]. Гидроперекись метила определялась йодометрически, а формальдегид — фотоколориметрически [1, 2]. Основными продуктами реакции оказались гидроперекись метила и формальдегид. Метиловый спирт был обнаружен в незначительных количествах. При том же содержании молекулярного хлора, при добавлении паров ртути в реагирующую смесь, в продуктах реакции обна-

руживается метиловый спирт в количестве тем больше, чем больше концентрация паров ртути.

Из полученных результатов следует, что образование метилового спирта при окислении метана зависит от способа фотониницирования. Для установления истинного механизма образования спирта при сенсibilизированном парами ртути фотоокислении метана и объяснения кинетических особенностей его накопления необходима постановка специальных исследований.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 19, 821 (1966).
2. М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 20, 962 (1967).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.127+542.943+547.281.1

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ
РЕАКЦИОННОГО СОСУДА НА КИНЕТИКУ
ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

В работах [1, 2, 3], а затем [4] было показано, что при окислении формальдегида в необработанных кварцевых или стеклянных реакторах и при температурах ниже 500° главным промежуточным продуктом реакции является перекись водорода. В сосуде, обработанном тетраборатом калия [2], перекись водорода не обнаруживается даже в следах.

В данном письме приводятся результаты исследования кинетики окисления формальдегида при более высоких температурах 576—648°, полученные в необработанном кварцевом сосуде, заполненном мелкой насадкой. Работа проводилась в условиях, очень близких к инициированному окислению метана, в ходе которого образуется формальдегид, являющийся главным промежуточным продуктом реакции. Окислению подвергалась смесь формальдегида с воздухом, содержащая 1% первого. Это примерно то количество формальдегида, которое обычно образуется при окислении метано-воздушной смеси в исследованной области температур и времени контакта [5, 6].

Для получения воспроизводимых данных реактор с насадкой предварительно в течение нескольких дней подвергался обработке реакцией при 650°. Впоследствии, ежедневно, прежде чем приступить к измерениям, сосуд обрабатывался реакцией при той же температуре в течение 1—2 часов. В ходе работы несколько раз при небольших изменениях в режиме струи происходило самовоспламенение реагирующей смеси. После таких вспышек долгое время в продуктах реакции можно было обнаружить лишь небольшие количества перекиси водорода. Вместе с тем резко уменьшалась скорость окисления формальдегида. Для восстановления прежних результатов приходилось снова обрабатывать реактор реакцией в течение многих суток.

Результаты двух серий опытов, полученные в условиях струи при 600 и 648°, представлены на рисунках 1 и 2. Кинетика расходования формальдегида представлена кривыми 1, накопления перекиси водорода — кривыми 2.

Из рисунков видно, что расходование формальдегида подчиняется закону автокатализа и происходит с четко выраженным перио-

дом индукции. Накопление перекиси водорода протекает по закону, характерному для промежуточного продукта. Выход перекиси водорода вначале медленно возрастает, достигает максимального значения и затем падает. В точках, соответствующих максимальным скоростям расходования формальдегида, выход перекиси водорода максимальный.

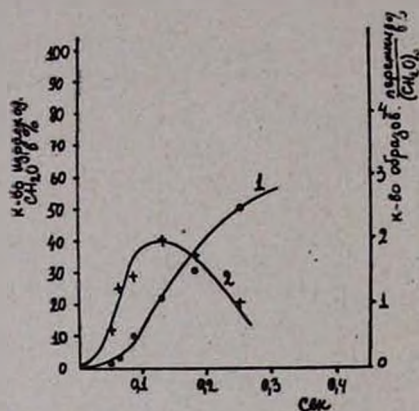


Рис. 1. Кинетика расходования формальдегида (кривая 1) и накопления перекиси водорода (кривая 2) при 600°.

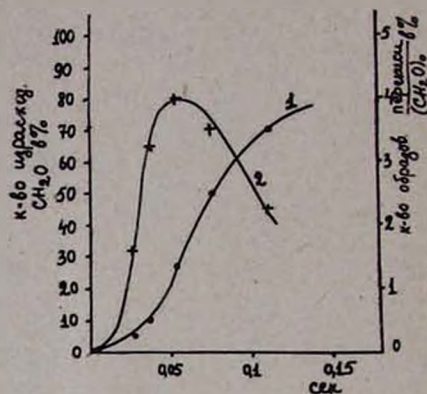


Рис. 2. Кинетика расходования формальдегида (кривая 1) и накопления перекиси водорода (кривая 2) при 648°.

По максимальным значениям скоростей расходования формальдегида при 576, 600, 624 и 648° была вычислена эффективная энергия активации реакции окисления формальдегида. Она оказалась около 30 ккал, что близко к величине, вычисленной в работе [2] при более низких температурах.

Из полученных нами результатов следует, что окисление формальдегида протекает по цепному вырожденно-разветвленному механизму, в котором перекись водорода играет, очевидно, роль промежуточного соединения, ответственного за разветвление цепи.

И. А. ВАРДАНЯН,
А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Поступило 16 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Маркевич, Л. Ф. Филиппова, ЖФХ, 31, 2649 (1957).
2. А. М. Маркевич, Л. Ф. Филиппова, ЖФХ, 33, 2250 (1959).
3. А. М. Маркевич, Ю. И. Печерская, ЖФХ, 35, 1418 (1961).
4. R. G. W. Norrish, J. M. Thomas, Nature, 210, 14 (1966).
5. Н. С. Ениколопян, Н. А. Клейменов, Л. В. Кармилова, А. М. Маркевич, А. Б. Налбандян, ЖПХ, 32, 913 (1959).
6. О. А. Иванов, А. Б. Налбандян, Нефтехимия, 4, 280 (1964).

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ РТУТИ (II) С ОСНОВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ—МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ

Взаимодействие ацидокомплексов различных элементов с солями высокомолекулярных органических оснований широко используется для разработки соответствующих экстракционно-фотометрических методов. Последние описаны и применяются для определения микрограммовых количеств сурьмы, таллия, золота, галлия, тантала и др. элементов.

Двухвалентный катион ртути образует устойчивые ацидокомплексы с анионами галоидоводородных кислот. Это обстоятельство может быть использовано для разработки экстракционно-фотометрического определения ртути, для чего необходимо исследовать характер взаимодействия ацидокомплексов ртути (II) с катионами различных основных красителей (трифенилметанового, тиазинового рядов и др.).

Подобное исследование представляет несомненный интерес, в особенности, если учесть, что в соответствующей литературе для экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств ртути (II) имеется только указание на применение основного трифенилметанового красителя — малахитового зеленого [1, 2].

Нами изучены возможности экстракционно-фотометрического определения микроколичеств ртути (II) красителями трифенилметанового ряда — метиловым зеленым и кристаллическим фиолетовым.

Из испытанных органических растворителей наиболее пригодным для экстракции образующегося ассоциата хлоридного или бромидного комплексного аниона ртути (II) с метиловым зеленым и кристаллическим фиолетовым красителями оказался бензол. Максимум светопоглощения бензольных экстрактов образующихся соединений ртути (II) с метиловым зеленым отмечается в области спектра 645 *нм*, а для соединений с кристаллическим фиолетовым — при 610 *нм*.

Определены молярные отношения катиона красителя к хлоридному и бромидному комплексному аниону ртути (II) в образующихся соединениях. Установлены как область оптимальной кислотности, так и интервал концентрации ртути (II), где имеет место подчиняемость закону Бугера—Ламберта—Бера.

Кажущиеся молярные коэффициенты светопоглощения экстрактов соединений ртути (II) с упомянутыми реагентами $\bar{\epsilon} = 70.000—110.000$.

В условиях образования ионных ассоциатов ртути (II) с вышеуказанными органическими катионами изучено также поведение не-

которых сопутствующих элементов. Полученные данные послужили основанием для разработки экстракционно-фотометрических методов определения микрограммовых количеств ртути (II).

В. М. ТАРАЯН,
Е. Н. ОВСЕПЯН,
С. П. ЛЕБЕДЕВА

Ереванский государственный
университет

Поступило 2 IV 1969

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. П. Ананьевская, Труды совещания работников вузов и заводских лабораторий Юго-Востока СССР по физ. хим. методам контроля производства. Изд. Ростовск. Университета, 1959, стр. 303.
2. М. П. Ананьевская, Труды Новочерк. политех. ин-та, 143, 3 (1963).

Աճօրգանակամ և ամալիսիկ բիմիա

- Վ. Մ. Թառայան, Ա. Գ. Գալստյան — *Ռենիտմի էքստրակցիոն-ֆոտոմեարիկ որոշում ֆուրսինով* 471

Օրգանակամ բիմիա

- Ա. Հ. Վարդանյան, Մ. Ռ. Բարխուդարյան, Շ. Հ. Բաղանյան — *Վինիլացեալինի քիմիա LXXXV. Ացեալինին—ալին—կուսուկենային վերախմբավորում վինիլացեալինային հալոգենիդներում հալոգենը ամինով տեղակալելիս* 476
- Դ. Ա. Չուխաջյան, Ն. Ֆ. Նոսկովա, Ի. Մ. Ռոստոմյան, Յու. Կ. Կաբալյան — *Քլորած պոլիացեալինի դեհիդրոքլորման ուսուկցիայի և ստացված պոլիմերների միջաբեր հատկությունների ուսումնասիրում* 482
- Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Ս. Աղարյան, Հ. Ա. Հարոյան — *4-Ալկոքսիբենզոլսուլֆոթիոնների ածանցյալներ* 488
- Հ. Ա. Հարոյան, Թ. Ռ. Հովսեփյան, Պ. Ռ. Հակոբյան — *4-Ալկոքսիբենզիլդիթիոցեանատներ և նրանց մի քանի փոխարկումները* 493
- Հ. Ա. Հարոյան, Ռ. Գ. Մելիք-Սեմեջանյան — *Պերմիդիդի ածանցյալներ VIII. 2-(3'-քլոր-4'-ալկոքսիբենզիլ)-4,6-դիօքսի- և -4,6-դիքլորպերմիդինների սինթեզ* 498
- Է. Գ. Մեսրոպյան, Յու. Ա. Բուհիարյան, Զ. Թ. Կարապետյան, Մ. Տ. Դանդոյան — *Կապրոլակտամի նոր ածանցյալների սինթեզ I. N-Քլորմեթիլկապրոլակտամի փոխադրումը մալոնաթթվի և մոնոաեդակալված մալոնաթթվի դեթիլէտթերների հետ* 504
- Է. Գ. Դարբինյան, Ա. Խ. Մախմուդյան, Ս. Գ. Մաքոյան — *Ազոլների ածանցյալների և նրանց հիման վրա պոլիմերների սինթեզ I V. 3-Վինիլ-5,5-դիալկիլպիրազոլինների սինթեզ* 508
- Լ. Վ. Մուլբոկարյան, Հ. Ա. Սարգսյան, Վ. Հ. Դուրգարյան — *4-Օքսիլինիլդիդի նոր ածանցյալներ VIII. 3-Մեթիլ-3-(7,7-դիքլորալիլ)-4-օքսի-6-մեթօքսի-իլինիլներ և նրա մի քանի փոխարկումները* 513

Քիմիակամ օեխնուգիա

- Գ. Հ. Գրիգորյան, Ռ. Մ. Կիրակոսյան — *Պոտաշային լուծույթների կառուստիֆիկացումը I. Պոտաշային լուծույթների կառուստիֆիկացման ուսումնասիրությունը ալոլած կըով* 518
- Հ. Ս. Թարխանյան, Լ. Ա. Գասպարյան, Ս. Ս. Ղազարյան, Թ. Կ. Մանուկյան, Մ. Հ. Նրուսալիմսկայա — *Մեդիլի քլորիդի լուծույթներում ագեալինի դեհիդրոքլորման ուսուկցիայի ուսումնասիրություն* 523
- Հ. Գ. Սալադյան, Զ. Ա. Սիմոնյան — *Վինիլացեալատի և դիալիցիանամիդի համատեղ ցիկլիկ պոլիմերացում II. Վինիլացեալատի և դիալիցիանամիդի համատեղ պոլիմերացում ջրային էմուլսիայում* 528
- Հ. Գ. Սալադյան, Ա. Հ. Ազիզյան, Է. Բ. Սաֆարյան — *Պոլիվինիլացեալատի ջրային դիսպերսիայի պոլիվինիլֆորմալդեհիդի ստացումը VI. Պոլիվինիլպիրոլիանը հալած ագեալացման պայմանների ուսումնասիրում* 535
- Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Ռ. Ա. Կարապետյան, Լ. Գ. Մելքոնյան — *Երրորդային դոզեցիվմերկապաանով կարգավորված պոլիքլորապրենի մոլեկուլային կշռի և մոլեկուլակշռային բախման կախվածությունը պոլիմերման ջերմաստիճանից* 540

Կարճ հաղորդումներ

Տ. Գ. Մկրյան, Կ. Տ. Հովհաննիսյան, Ա. Գ. Նալբանդյան — Նորմալ բուռնիմանի հետ առումային ջրածնի ռեակցիայի արագության հաստատունի չափում . . .	544
Մ. Դ. Մուսերիսյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Վ. Ի. Կոկոշաշվիլի, Ա. Բ. Նալբանդյան — Մեթանի ֆոտոքիմիական օքսիդացման ռեակցիայում մեթանոլի դոնացման հարցի մասին	547

Նամակներ խմբագրությանը

Ի. Ա. Վարդանյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — Ռեակցիոն անոթի բնույթի և մակերևույթի վեճակի ազդեցությունը մրջնակաթնի օքսիդացման կինետիկայի վրա . . .	549
Վ. Մ. Թառայան, Հ. Ն. Հովսեփյան, Ս. Գ. Լիբեդկո — Հիմնական ներկայություններ՝ մեթիլ-կանաչի և բյուրեղային մանուշակագույնի հետ անդրկի (II) աղիդր-կոմպլեքսների փոխազդման մասին	551

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Неорганическая и аналитическая химия

В. М. Тараян, А. Г. Гайбакян — Экстракционно-фотометрическое определение фуksiном	471
---	-----

Органическая химия

С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Մ. Օ. Բադայան — Химия винилацетилена. LXXXV. Ацетилен—аллен—кумуленовая перегруппировка при замещении галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах	476
Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, Ю. К. Кабалян — Изучение реакции дегидрохлорирования хлорированного полиацетилена и исследование некоторых свойств полученных полимеров	482
А. Л. Мнджоян, А. С. Азарян, А. А. Ароян — Производные 4-алкоксибензол-сульфокислот	488
А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, П. Р. Акопян — 4-Алкоксибензилизотиоцианаты и некоторые их превращения	493
А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян — Производные пиримидина. VIII. Синтез 2-(3'-хлор-4'-алкоксибензил)-4,6-диокси- и -4,6-дихлорпиримидинов	498
Э. Г. Месропян, Ю. А. Буниатян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян — Синтез новых производных капролактама. I. О взаимодействии N-хлорметилкапролактама с малоновым и монозамещенными малоновыми эфирами . . .	504
Э. Г. Дарбинян, А. Х. Махмудян, С. Г. Мацюян — Синтез производных азолов и полимеров на их основе. IV. Синтез 3-винил-5,5-диалкилпиразолинов	508
Л. В. Гюльбудагян, Г. А. Саркисян, В. Г. Дургарян — Новые производные 4-оксихинальдина. XVIII. 2-Метил-3-(γ,γ-дихлораллил)-4-оксн-6-метоксихинолин и его некоторые превращения	513

Химическая технология

Г. О. Григорян, Р. М. Киракосян — Каустификация поташных растворов. I. Исследование процесса каустификации поташных растворов известью . . .	518
А. С. Тархanian, Л. А. Гаспарян, С. С. Казарян, Т. К. Манукян, М. Г. Иерусалимская — Исследование гидрохлорирования ацетилена в растворах хлорной ртути	523
А. Г. Саядян, Д. А. Симосян — Совместная циклическая полимеризация винилацетата с диаллилцианамидом. II. Сополимеризация винилацетата и диаллилцианамида в водной эмульсии	528

<i>А. Г. Саядян, А. Г. Азизян, Э. Б. Сафарян</i> — Получение поливинилформаль-этилаля из водной дисперсии поливинилацетата. VI. Изучение условий непрерывного ацеталирования поливинилового спирта	535
<i>Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Л. Г. Мелконян</i> — Зависимость молекулярного веса и молекулярновесового распределения полихлоропрена, регулируемого третичным додецилмеркаптаном, от температуры полимеризации	540

Краткие сообщения

<i>Т. Г. Мкрян, К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян</i> — Измерение константы скорости реакции атомарного водорода с нормальным бутиламином	544
<i>М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян, В. И. Кокочашвили, А. Б. Налбандян</i> — К вопросу об образовании метилового спирта в реакции фотохимического окисления метана	547

Письма в редакцию

<i>И. А. Варданян, А. Б. Налбандян</i> — Влияние природы и состояния поверхности реакционного сосуда на кинетику окисления формальдегида	549
<i>В. М. Тарян, Е. Н. Овсепян, С. П. Лебедева</i> — О взаимодействии ацидокомплексов ртути (II) с основными красителями — метиловым зеленым и кристаллическим фиолетовым	551

CONTENTS

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>V. M. Tarayan, A. G. Gaybakyan</i> — Extraction—Photometric Determination of Rhenium by Means of Fuxine	471
--	-----

Organic Chemistry

<i>S. A. Vartanyan, M. R. Barkhudaryan, Sh. O. Badanyan</i> — Vinylacetylene Chemistry. LXXXV. Acetylene—Allene—Cumulene Rearrangement During Halogen Substitution by Amines in Vinylacetylenic Halids	476
<i>G. A. Chukhadzhyan, N. F. Noskova, I. M. Rostomyan, Yu. K. Kabalyan</i> — Studies on Dehydrochlorination of Chlorinated Polyacetylene and some Properties of Obtained Polymers	482
<i>A. L. Mndzhoyan, A. S. Azaryan, A. A. Aroyan</i> — Derivatives of 4-Alkoxybenzenesulphonic Acids	488
<i>A. A. Aroyan, T. R. Ousepyan, P. R. Akopyan</i> — Synthesis and some Transformations of 4-Alkoxybenzyl Isothiocyanates	493
<i>A. A. Aroyan, R. G. Melik-Ogandzhanyan</i> — Pyrimidine Derivatives. VIII. Synthesis of 2-(3'-Chloro-4'-alkoxybenzyl)-4,6-dioxy- and -4,6-dichloropyrimidines	498
<i>E. G. Mesropyan, Yu. A. Buntatyan, Z. T. Karapetyan, M. T. Dangyan</i> — New Derivatives of Caprolactam. I. Interaction of N-Chloromethyl Caprolactam with Malonic and Monosubstituted Malonic Esters	504
<i>E. G. Darbinyan, A. Kh. Makhmudyan, S. G. Matsoyan</i> — Derivatives of Azoles and Polymers Obtained on their Basis. IV. Synthesis of 3-Vinyl-5,5-dialkylpyrazolines	508
<i>L. V. Gyulbudagyan, G. A. Sarkisyan, V. G. Durgaryan</i> — New Derivatives of 4-Hydroxyquinaldine. XVIII. Synthesis and some Transformations of 2-Methyl-3-(γ,γ-dichloroallyl)-4-hydroxy-6-methoxyquinoline	513

Chemical Technology

<i>G. O. Grigoryan, R. M. Kirakosyan</i> — Caustification of Potash Solutions. I. Caustification with Lime	518
<i>A. S. Tarkhanyan, L. A. Gasparyan, S. S. Kazazyan, T. K. Manukyan, M. G. Yerusalimskaya</i> — Studies on Hydrochlorination of Acetylene in Mercuric Chloride Solutions	523
<i>A. G. Sayadyan, D. A. Simonyan</i> — Cyclic Copolymerization of Vinyl Acetate with Diallylcyanamide. II. Copolymerization in Aqueous Emulsion	528
<i>A. G. Sayadyan, A. G. Azizyan, E. B. Safaryan</i> — Polyvinylformalethylal Production from Polyvinyl Acetate Aqueous Dispersion. VI. Studies on the Conditions of Polyvinyl Alcohol Continuous Acetalation	535
<i>R. V. Bagdasaryan, R. A. Karapetyan, L. G. Melkonyan</i> — Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Polychloroprene Regulated by tert. Dodecyl Mercaptan as a Function of Polymerization Temperature	540

Short Communications

<i>T. G. Mkryan, K. T. Oganessian, A. B. Nalbandyan</i> — Reaction Rate Constant Measurement of Atomic Hydrogen with n-Butylamine	544
<i>M. D. Museridze, A. A. Mantashyan, V. I. Kokochashvili, A. B. Nalbandyan</i> — Concerning Methanol Formation During Photochemical Oxidation of Methane	547

Letters to the Editor

<i>I. A. Vardanyan, A. B. Nalbandyan</i> — The Effect of Reaction Vessel Surface Conditions on Formaldehyde Oxidation Kinetics	549
<i>V. M. Tarayan, E. N. Ousepyan, S. P. Lebedeva</i> — Interaction of Mercury(II) Acidocomplexes with Methyl Green and Crystal Violet	551

Технический редактор Л. А. АЗИЗБЕКЯН

ВФ 03455.

Изд. № 3200.

Заказ 239.

Тираж 830

Сдано в производство 29/1. 1969 г. Подписано к печати 1/VII 1969 г.

Формат бумаги 70 × 108¹/₁₆. Печ. л. 5,5 Бум. л. 2,75. Усл. печ. л. 7,71.

Уч. изд. л. 5,6.

Типография Издательства АН Армянской ССР, Ереван, Барекамутян, 24.