

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Դ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Դ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալյուշյան, Հ. Դ. Բաբու-
յան, Դ. Տ. Քաղեոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան,
Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Դ. Մանվելյան, Լ. Դ. Մելքոնյան,
Հ. Հ. Չալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պանիկյան (պատ. քար-
տուղար), Տ. 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. Ман-
велян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Тате-
восян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь),
О. А. Чалтыкян

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամութեան, 24
Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.7+546.92+546.97+546.98

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ
 КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

XVI. Rh—Pt и Rh—Pd КАТАЛИЗАТОРЫ НА СИЛИКАГЕЛЕ

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 4 VI 1968

Исследована каталитическая активность Rh—Pt/SiO₂ и Rh—Pd/SiO₂ катализаторов в реакции гидрирования бензола. По мере увеличения содержания платины в Rh—Pt/SiO₂ катализаторах активность их резко возрастает. Активность совместно нанесенного Rh—Pt/SiO₂ катализатора заметно больше аддитивной активности Rh/SiO₂ и Pt/SiO₂ катализаторов, содержащих те же количества родия и платины. Обнаружено явление подавления активности Rh/SiO₂ катализатора каталитически активным в той же реакции палладием.

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылок 10.

В предыдущем сообщении [1] были описаны результаты изучения смешанных Rh—Ag адсорбционных катализаторов, приготовленных как совместным, так и последовательным нанесением на поверхность силикагеля путем их адсорбции.

В отличие от серебра [2], Rh—Pt и Rh—Pd образуют непрерывный ряд твердых растворов [3]. Палладий имеет кубическую гранецентрированную решетку с параметром 3,8825 Å. Родий же образует две модификации: α-Rh — устойчивый ниже 1030°, имеет простую кубическую решетку с параметром 9,211 Å и β-Rh — устойчивый выше 1030°, имеет решетку куба с центрированными гранями и с параметром решетки 3,7957 Å. Наличие одинаковой кристаллической решетки и близких параметров для палладия и β-родия обуславливает образование непрерывного ряда твердых растворов при высокой температуре. Существенное различие в кристаллических решетках между палладием и α-родием заставляет предположить возможность ограниченной растворимости металлов ниже 1030°. При температурах ниже 900° палладий растворяет в себе около 20—30 вес. % родия, а α-родий — около 20—30 вес. % палладия [2].

Интересно было исследовать влияние Pt и Pd на активность адсорбированного на SiO₂ родиевого катализатора, т. е. выяснить взаимовлияние двух активных для данной реакции компонентов.

Аналогичными исследованиями многокомпонентных систем, содержащих два каталитически активных в данной реакции металла, а именно, Pd—Pt/SiO₂, обнаружено подавление активности Pd/SiO₂ катализатора каталитически активной в той же реакции платиной при небольших соотношениях Pd:Pt и повышение активности при

относительно больших концентрациях платины. Это объяснено тем, что вследствие тесного электронного взаимодействия Pd и Pt образуются интерметаллические соединения, имеющие незначительную каталитическую активность [5].

Экспериментальная часть и результаты исследования

Каталитическая активность смешанных Rh—Pt/SiO₂ и Rh—Pd/SiO₂ адсорбционных катализаторов изучалась на примере реакции гидрирования бензола, осуществленного струйным методом в цельнопаянной аппаратуре. Активность катализаторов выражалась в процентах гидрирования бензола в циклогексан. Применявшаяся аппаратура, носитель, как и приготовление смешанных катализаторов методом совместной адсорбции соединений соответствующих компонентов на силикагель, аналогичны описанным ранее [1].

Были приготовлены и испытаны Rh—Pt/SiO₂ и Rh—Pd/SiO₂ катализаторы, содержащие в качестве постоянного компонента 0,5 вес. % родия по отношению к весу SiO₂ и различные количества платины и палладия. Для сравнения были приготовлены и подвергнуты испытанию также Rh/SiO₂, Pt/SiO₂ и Pd/SiO₂ катализаторы в отдельности.

Исходными пропытывающими растворами для приготовления катализаторов служили растворы химически чистых треххлористого родия, платинохлористоводородной кислоты и нитрата палладия. Активность изучалась при температуре 90°, объемном соотношении H₂:C₆H₆=4:1 и скоростях струи водорода 1,5 и 2,5 л/час. Общее давление водорода, паров бензола и циклогексана равнялось 680 мм рт. ст. (барометрическое давление).

Были испытаны две серии катализаторов.

Катализаторы первой серии содержали 0,5% Rh по отношению к весу носителя и переменные количества платины, а именно, 5,0, 10,0, 25,0, 40,0 и 50,0 ат. % от суммы родия и платины. Изучены также чистые Rh/SiO₂ и Pt/SiO₂ катализаторы в отдельности: последние содержали 0,11, 0,31 и 0,94% Pt от веса носителя. Навески катализаторов равнялись 0,3 г в расчете на силикагель.

Катализаторы второй серии также содержали в качестве постоянного компонента 0,5% Rh по отношению к весу SiO₂ и переменные количества палладия, а именно, 5,0, 10,0, 25,0, 40,0, 50,0 и 75,0 ат. % от суммы родия и палладия. В этой серии изучены и чистые Rh/SiO₂ и Pd/SiO₂ катализаторы. Последние содержали 0,06, 0,17 и 0,50% Pd от веса носителя. Навески катализаторов равнялись 2 г.

Из кривых 1 и 2 (рис. 1) видно, что по мере увеличения количества платины активность Pt/SiO₂ адсорбционных катализаторов заметно возрастает.

Кривые 1 и 2 на рисунке 2 выражают зависимость активности Rh—Pt/SiO₂ катализаторов от процентного содержания платины при скоростях струи водорода 1,5 и 2,5 л/час. Как видно из кривых, по

мере увеличения процентного содержания платины активность Rh—Pt/SiO₂ катализаторов резко возрастает.

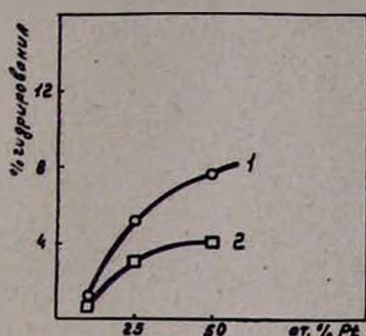


Рис. 1. Зависимость каталитической активности Pt/SiO₂ катализаторов от количества платины. Скорость струи водорода: 1 — 1,5 л/ч; 2 — 2,5 л/ч.

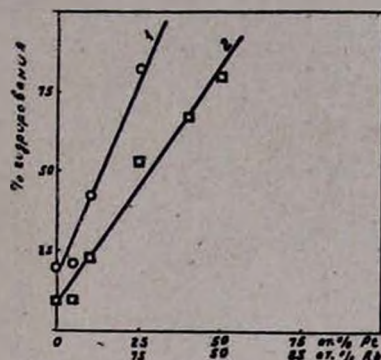


Рис. 2. Зависимость каталитической активности Rh—Pt/SiO₂ катализаторов от состава. Скорость струи водорода: 1 — 1,5 л/ч; 2 — 2,5 л/ч.

На основании полученных данных подсчитана аддитивная активность названных катализаторов, т. е. сумма активностей таких количеств родия и платины, нанесенных на SiO₂ в отдельности, которые содержатся в соответствующих образцах Rh—Pt/SiO₂ катализаторов, полученных совместным нанесением компонентов на носитель. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Данные об активности Rh/SiO₂, Pt/SiO₂ и Rh—Pt/SiO₂ адсорбционных катализаторов

Состав катализаторов	Соотношение атомов Rh : Pt	Активность Rh/SiO ₂ в смешанном катализаторе	Активность Pt/SiO ₂ в смешанном катализаторе	Аддитивная активность	Активность совместно адсорбированных Rh—Pt/SiO ₂ катализаторов
Rh/SiO ₂	—	9,6	—	—	—
Rh—Pt/SiO ₂	9 : 1	9,6	0,8	10,4	23,7
Rh—Pt/SiO ₂	3 : 1	9,6	3,1	12,7	53,3
Rh—Pt/SiO ₂	1 : 1	9,6	4,2	13,8	79,9

Кривые 1 и 2 на рисунке 3 изображают зависимость процента гидрирования от количества палладия на SiO₂ при скоростях струи водорода 1,5 и 2,5 л/час. Из этих кривых видно, что с увеличением количества палладия активность Pd/SiO₂ катализаторов резко увеличивается.

Кривые изменения активности по мере увеличения процентного содержания палладия в Rh—Pd/SiO₂ катализаторах представлены на

рисунке 4. Как видно из этих кривых, с увеличением содержания палладия активность сначала уменьшается, а затем остается постоянной, т. е. обнаруживается явление подавления активности Rh/SiO₂ катализатора каталитически активным в той же реакции палладием.

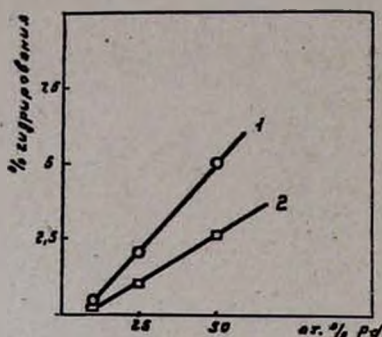


Рис. 3. Зависимость каталитической активности Pd/SiO₂ катализаторов от количества палладия. Скорость струи водорода: 1 — 1,5 л/ч; 2 — 2,5 л/ч.

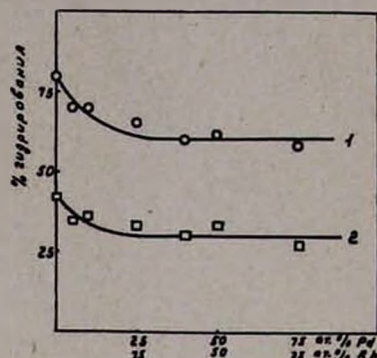


Рис. 4. Зависимость каталитической активности Rh—Pd/SiO₂ катализаторов от состава. Скорость струи водорода: 1 — 1,5 л/ч; 2 — 2,5 л/ч.

Обсуждение результатов

Из представленных экспериментальных данных видно, что Rh—Pt/SiO₂ катализаторы обладают большей активностью, чем Rh/SiO₂ катализаторы и по мере увеличения содержания платины в этих катализаторах активность их пропорционально растет. В случае введения палладия в Rh/SiO₂ катализатор активность не очень резко, но явно снижается.

Противоположное действие активных в отношении гидрирования бензола платины и палладия на родиевый катализатор мы склонны объяснить электронным взаимодействием между родием и платиной, а также родием и палладием. Безусловно, долю влияния привносит также поверхность—своеобразное распределение компонентов катализатора (Rh, Pt, Pd) на поверхности SiO₂.

К сожалению, электронная структура металлического родия почти не изучена. Палладий и платина в некоторой мере изучены [6]. Для переходных металлов имеется наличие частично заполненной *d*-оболочки: для родия и палладия *4d*, для платины *5d*. Однако, известно, что в областях высоких энергетических уровней переходы электронов с одних уровней и подуровней на другие осуществляются легко.

Так, энергия возбуждения у никеля *d⁸s² → d⁹sp* равна 73 ккал, у ванадия *d³s² → d⁴s* — 6 ккал, у вольфрама *d⁴s² → d⁵s* — 8 ккал, у палладия *d¹⁰ → d⁹s* — 19 ккал [7]. В металлическом никеле имеется ~0,6 дырок (незаполненных *d*-уровней на атом), у палладия также примерно 0,6 и при введении в Ni и Pd водорода, меди, серебра и т. д., *s*-электроны которых могут перейти на незаполненные *d*-уровни и спариваться с одиночными *d*-электронами, парамагнитная восприимчивость никеля и пал-

палладия уменьшается и при соответствующих числах введенных в Ni и Pd атомов (в зависимости от числа валентных электронов вводимых атомов) становится равной нулю [8]. Симбатно снижается и доходит до нуля и каталитическая активность никеля и палладия, в частности, в отношении гидрирования бензола [9]. По аналогии можно полагать, что и в системах Rh—Pt и Rh—Pd такие переходы электронов с одних уровней и подуровней на другие должны происходить легко за счет повышенных температур (температура реакции) или за счет большого теплового эффекта гидрирования бензола, равного 48800—52500 кал/г-мол. в пределах 300—500°K [10].

Электронное взаимодействие между Rh и Pt и Rh и Pd может иметь различный характер, так как электронные структуры платины и палладия различны. Поскольку мы считаем ответственными за каталитический акт неспаренные d -электроны (хотя не исключена возможность такой же функции у одиночных s - и p -электронов), полагаем, что в случае Rh—Pt электронное взаимодействие приводит к увеличению числа неспаренных d -электронов, поэтому с увеличением содержания платины в Rh—Pt/SiO₂ катализаторах активность их растет. В случае же Rh—Pd, наоборот, электронное взаимодействие приводит к уменьшению неспаренных d -электронов, поэтому при введении палладия в Rh на SiO₂ активность катализаторов уменьшается. Мы указывали, что возможно известный отпечаток на обнаруженные закономерности оставляет носитель (SiO₂). В настоящее время нами изучается каталитическая активность металлических Rh—Pt, Rh—Pd систем без носителя.

ՀԻԴՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

XVI. Rh—Pt եւ Rh—Pd ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԸ ՍԻԼԻԿԱԺՆԻ ՎՐԱ

Ա. Հ. ԱԼԶՈՒԶՅԱՆ, Ն. Զ. ՆԴԻԳԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է Rh—Pt/SiO₂ և Rh—Pd/SiO₂ կատալիզատորների ակտիվությունը բենզոլի հիդրման ռեակցիայի օրինակի վրա: Հաստատված է, որ Rh—Pt/SiO₂ կատալիզատորների մեջ պլատինի պարունակության աճմանը զուգընթաց կտրուկ կերպով աճում է նրանց կատալիտիկ ակտիվությունը և համատեղ նստեցված Rh—Pt/SiO₂ կատալիզատորի ակտիվությունը զգալիորեն ավելի է Rh/SiO₂ և Pt/SiO₂ կատալիզատորների գումարային ակտիվությունից, որոնք պարունակում են ռոդիումի և պլատինի այնպիսի քանակներ, ինչպիսիք պարունակվում են համապատասխան Rh—Pt/SiO₂ կատալիզատորների մեջ: Հալոնաբերված է բենզոլի հիդրման պրոցեսի նկատմամբ Rh/SiO₂ կատալիզատորի ակտիվության անկման երեւութ նույն պրոցեսում կատալիտիկորեն ակտիվ պալադիումի միջոցով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Н. З. Едигарян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 22, 3 (1969).
2. W. W. Wollaston, Philos. Trans. Roy. Soc., London, 94, 425 (1804); H. Rossler, Chem. Zeit., 24, 33 (1900); А. А. Рудницкий, А. И. Хотинская, ЖНХ, 4, 2518 (1959).
3. А. А. Рудницкий, Р. С. Полякова, И. И. Тюрин, Известия сектора платины ИОНХ АН СССР, 29, 190 (1955); L. Müller, App. Phys., (5), 7, 27 (1930).
4. А. А. Рудницкий, Р. С. Полякова, И. И. Тюрин, Известия сектора платины ИОНХ АН СССР, 29, 183 (1955).
5. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 307 (1960).
6. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Физматгиз, Москва, 1963, стр. 371.
7. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, Москва, 1946, стр. 415.
8. B. Svenson, App. Phys., 14, 699 (1932); E. Vogt, Z. Electrochem., 37, 460 (1931); Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Физматгиз, Москва, 1963, стр. 377.
9. А. А. Алчуджан, Докторская диссертация, Институт нефти АН СССР, Москва, 1951; А. А. Алчуджан, Е. Т. Кристостурян, Сб. научн. тр. Ереванского политехн. ин-та, 16, 137 (1957); Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 333 (1957).
10. В. Р. Жаркова, А. В. Фрост, ЖОХ, 8, 584 (1950).

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ МИЦЕЛЛЯРНОГО ЭТАПА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

1. ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ НАСЫЩЕННОСТИ МИЦЕЛЛ ХЛОРОПРЕНОМ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС И СТРУКТУРУ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Э. Л. ШАКАРЯН, Л. Г. МЕЛКОНЯН и Р. В. БАГДАСАРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский институт полимерных продуктов

Поступило 21 IX 1968

Показано, что степень полимеризации (P) полихлоропрена, полученного в отсутствии мономерной фазы, прямо пропорциональна квадрату концентрации мономера в слое эмульгатора (C_m), т. е. $P = KC_m^2$. Структура полихлоропрена, синтезированного при 100% насыщении мицелл мономером, более регулярна и полимер обладает высокой степенью кристалличности по сравнению с образцами, полученными с 75 и 50%-ным насыщением мицелл хлоропреном. Полученные данные согласуются с предположением о том, что в слое эмульгатора молекулы мономера ориентированы друг относительно друга, поэтому активация мономера и рост цепи осуществляются преимущественно коллективным актом.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 14.

По современным представлениям, эмульсионная полимеризация протекает по трем этапам: 1) мицеллярный (начальный) — период до исчезновения мицелл эмульгатора в системе, 2) стационарный — от начала исчезновения мицелл до начала исчезновения мономерной фазы (капель мономера) и 3) конечный этап — от момента исчезновения мономерной фазы до полного превращения мономера в полимер.

Закономерности протекания полимеризационных процессов на указанных этапах значительно отличаются. Изучение топохимических и кинетических особенностей мицеллярного этапа занимает особо важное место в установлении закономерностей регулирования процессов формирования макромолекул полимеров и латексных продуктов. Мицеллы селективно растворяют мономер и другие маслорастворимые компоненты системы. Число полученных полимерных частиц, их размеры, скорость и степень полимеризации зависят от количества мицелл в системе. Несмотря на это, в настоящее время закономерности мицеллярного этапа полимеризации изучены весьма недостаточно. По современным представлениям [1—5], мицеллы эмульгатора составляют основную зону образования полимерных частиц. Предполагается [3], что свободный радикал может взаимодействовать с солюбилизированным мономером значительно легче, чем с одиночной молекулой мономера. В системе, составленной по обычно применяемым рецептам, приблизительно из 1000 мицелл образуется одна частица. При этом через слой эмульгатора значительное количество мономера диффундирует во внутрь полимерной частицы (в случаях, когда мономер растворим в своем полимере) и в результате образуется полимерно-мономерная (ПМ) частица. По данным Харкинса [3], на всех этапах отношение мономер/полимер в ПМ частицах сильно зависит от начальной кон-

ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՄԻՑԵԼԱՅԻՆ ԷՏԱՊԻ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ի. ՄԻՑԵԼՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՊՐԵՆՈՎ ՀԱԳԵՑՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ
ՄՈԼԵԿՈԼԱՅԻՆ ԿՇՈՒ ԵՎ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՎՐԱ

Է. Լ. ՇԱՔԱՐՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵԼԵՈՆՅԱՆ և Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ քլորապրենի պոլիմերացման աստիճանի միջին արժեքն ուղիղ համեմատական է մոնոմերի էմուլգատորի շերտում եղած կոնցենտրացիայի քառակուսուն, եթե պոլիմերացումը կատարվում է մոնոմերային ֆազի բացակայության պայմաններում: Էմուլգատորի շերտը մոնոմերով 100% -ով հագեցված լինելու պայմաններում ստացված պոլիքլորապրենի կառուցվածքն ավելի կարգավորված է և պոլիմերն ունի բյուրեղացման բարձր աստիճան, համեմատած էմուլգատորի շերտը քլորապրենով 75 և 50% -ով հագեցվածության դեպքում ստացված նմուշների հետ:

Հետազոտության տվյալները համընկնում են այն ենթադրության հետ, ըստ որի էմուլգատորի շերտում մոնոմերի մոլեկուլները փոխադարձաբար կողմնորոշված են, այդ պատճառով էլ մոնոմերի ակտիվացիան և շղթայի աճը տեղի է ունենում կոլեկտիվ ակտով:

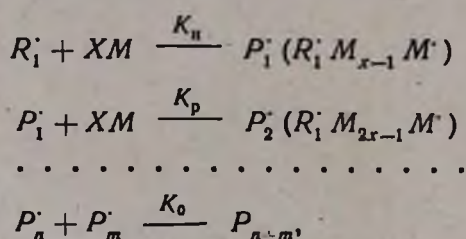
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. D. Harkins, J. Chem. Phys., 13, 381 (1945); 14, 47 (1946); W. D. Harkins, R. W. Mattoon, M. L. Corrin, J. Colloid. Sci., 1, 105 (1946); J. Am. Chem. Soc., 68, 220 (1946).
2. А. И. Юрженко, ЖФХ, 19, 1952 (1945); ЖОХ, 16, 1171 (1946); А. И. Юрженко М. Колечкова, ДАН СССР, 47, 254 (1945).
3. W. D. Harkins, J. Polym. Sci., 5, 217 (1950); J. Am. Chem. Soc., 69, 1428 (1947).
4. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
5. W. V. Smith, J. Am. Chem. Soc., 70, 3695 (1948).
6. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физ. химии, вып. 1, стр. 5. 1958, Госхимиздат; С. С. Медведев, Симпозиум по кинетике и механизму образования и превращения макромолекул, Ереван, 1966.
7. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 338 (1966).
8. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 187 (1968).
9. Л. Е. Перегудова, С. С. Вауцкий, Колл. ж., 10, 309 (1948).
10. Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, А. В. Геворкян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
11. К. В. Нельсон, Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках. Изд. „Химия“, Москва—Ленинград, 1965; J. T. Maynard, W. E. Mochel, J. Polym. Sci., 13, 235 (1954).
12. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Л. В. Волкова, Ю. Г. Баклачина, Высокомо-мол. соед., 1, 1094 (1959).
13. К. А. Асланян, В. Н. Никитин, Изв. АН АрмССР, „Физика“, 4, 40 (1969).

центрации эмульгатора в системе и с ростом ее увеличивается. По ходу полимеризации образовавшиеся ПМ частицы растут так быстро, что весь мицеллярный эмульгатор переходит на поверхность ПМ частиц и в дальнейшем процесс протекает без участия мицелл.

Согласно теории Медведца [6], мицеллы ионогенных эмульгаторов не образуют самостоятельной фазы: они обладают свойством молекулярных рос и при столкновении обмениваются между собой и адсорбционными слоями эмульгатора на поверхности полимерных частиц своими компонентами. Однако, согласно предложенной одним из авторов [7, 8] новой модели эмульсионной системы, мицеллы эмульгатора являются самостоятельными единицами, обладают определенной формой и межфазовой поверхностью. Состояние молекулы эмульгатора, адсорбированной на ПМ частице, энергетически настолько выгодно, что с появлением в системе ПМ частиц и с ростом их происходит односторонний переход компонентов из мицелл в слои, частично в объем частиц. Такая передача компонентов, очевидно, осуществляется как непосредственно при встречах мицелл с ПМ частицами, так и диффузией через водную фазу. По-видимому, вероятность обмена между слоями эмульгатора на ПМ частицах мала из-за энергетической невыгодности. В работе [8] предполагается, что сольубилизированные молекулы мономера ориентированы как относительно слоя эмульгатора под действием электрических параметров его, так и друг относительно друга, образуя двумерную квазикристаллическую решетку в неполярном участке слоя эмульгатора.

Слой эмульгатора каждой ПМ частицы является самостоятельной элементарной ячейкой, в которой активация мономера и рост цепи осуществляются коллективным актом по схеме:



где R_1^* — первичный радикал; $P_1^*, P_2^* \dots P_n^*$ — растущие цепи; M — молекула мономера; K_n, K_p, K_0 — константы скоростей иницирования мономера, роста и обрыва цепи, соответственно; P_{n+m} — молекула неактивного полимера; X — среднее число молекул мономера, участвующих в элементарных актах активации мономера и роста цепи.

Средняя степень полимеризации P определяется: для систем с маслорастворимыми инициаторами

$$P = K_2 [(1 + K_1 C_n)/C_n]^{0.5}, \quad (1)$$

для систем с водорастворимыми инициаторами

$$P = K_2 [(C_s + K_1 C_n)/C_n]^{0.5}, \quad (2)$$

где $K_2 = K_p C_m X / (K_0 K_n K_1 C_n)^{0.5}$; C_s и C_n — концентрации эмульгатора и инициатора, соответственно; K_1 — константа, характеризующая среднее время пребывания молекулы инициатора в слое эмульгатора; C_m — предельное значение концентрации инициатора, при котором слой эмульгатора насыщен инициатором; C_m — концентрация мономера в слое эмульгатора, приведенная к единице C_s .

Принимая, что величина X прямо пропорциональна C_m (при постоянных значениях остальных параметров полимеризации), для P получим:

$$P = KC_m^2. \quad (3)$$

С целью экспериментальной проверки уравнения (3) для мицеллярного этапа были проведены серии опытов по полимеризации хлоропрена в эмульсии в отсутствии капель мономера. При этом мы исходили из предположения о том, что в мицеллах и слоях эмульгатора на ПМ частицах механизм элементарных актов идентичен.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Полимеризация проводилась при 40° в среде воздуха; эмульгаторы — додецилсульфат натрия — 6% и алкилсульфонат натрия — 4% от вод. фазы; инициатор — персульфат калия — 0,2% от вод. фазы; хлоропрен брался в количествах, не превышающих коллоидной (сопряженной) растворимости его в растворе эмульгатора с целью проведения процесса в отсутствии капель мономера.

Исходные вещества: двойной ректификат хлоропрена, полученного на Ереванском химкомбинате им. С. М. Кирова, повторно ректифицировался в присутствии ингибитора окисления (2,4,6-три-*трет*-бутилфенола — П-23). Физико-химические показатели используемого хлоропрена: d_4^{20} 0,9583; n_D^{20} 1,4583; t_k $59,4^\circ$. Эмульгаторы: додецилсульфат натрия марки «дюпонол WA» и алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (Е-30). Персульфат калия марки „х. ч.“ предварительно перекристаллизовывался. Дисперсионная среда: вода-дистиллят. Полимер стабилизировался ингибитором (П-23), выделялся методом вымораживания и высушивался при комнатной температуре и остаточном давлении 100 мм рт. ст.

Сопряженная растворимость хлоропрена в водном растворе эмульгатора определялась рефрактометрическим методом, предложенным Перегудовой и Воюцким [9].

Метод основан на том, что коэффициент рефракции раствора эмульгатора возрастает по мере сопряженного растворения в нем углеводорода, в данном случае мономера-хлоропрена. По перегибу кривой, характеризующей зависимость коэффициента рефракции раствора от количества сопряженно растворенного мономера, определяется точка насыщения раствора эмульгатора мономером. Необходимо отметить, что по мере сопряженного растворения происходит и частичное эмульгирование углеводорода. Однако, образование микрокапель не влияет на коэффициент преломления, вызывая лишь рассеивание света.

Растворимость хлоропрена была вычислена на основе известного правила аддитивности удельной рефракции:

$$v_p \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} = v_s \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} + v_y \frac{n_y^2 - 1}{n_y^2 + 2}, \quad (4)$$

где v — объем раствора или компонентов (в мл), который определяется отношением веса (P) к плотности (d) соответствующего компонента ($v = P/d$): n — коэффициент рефракции. Индексы p , $э$, $у$ соответственно относятся к раствору углеводорода (мономера) в водном растворе эмульгатора, исходному раствору эмульгатора и углеводороду (мономеру). Искомой величиной в выражении (4) является v_y — объем растворенного углеводорода; объем эмульгатора был постоянным во всех наших опытах и составлял 10 мл. Принимая, что объем раствора равен объему компонентов, выражаем v_p через $v_э + v_p$ таким образом:

$$v_y = v_э \cdot \frac{\frac{n_э^2 - 1}{n_э^2 + 2} - \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2}}{\frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} - \frac{n_y^2 - 1}{n_y^2 + 2}}. \quad (4')$$

Коэффициенты рефракции определяли рефрактомером ИРФ-22.

Для каждого определения 10 мл раствора эмульгатора отмерялось (пипеткой) в стеклянный сосуд (типа капельницы) емкостью 50 мл, с притертой пробкой. Туда же вводился с помощью микробюретки определенный объем хлоропрена; содержимое перемешивалось и термостатировалось при $40^\circ \pm 0,2$ в течение 30 минут. При этой же температуре определялся n_p , а также $n_э$ и n_y . Вычисление объема сопряженно растворенного мономера v_y производилось по формуле (4').

Данные измерения показали, что сопряженная растворимость хлоропрена в водных растворах эмульгаторов (Е-30 и додецилсульфат натрия) прямо пропорциональна концентрации этих эмульгаторов (в пределах от 1 до 6% от фазы).

Для полимеризации были составлены три эмульсионные системы для каждого эмульгатора. Например, при применении Е-30 в первую систему задавали 0,94 мл хлоропрена в 100 мл 4%-ного раствора Е-30 (100% насыщение мицелл хлоропреном), во вторую — 0,63 мл (75% насыщение), а в третью — 0,47 мл (50% насыщение). Опыты повторяли по 3–4 раза и брали среднее значение данных. Воспроизводимость была удовлетворительной.

Средневязкостные молекулярные веса полученных образцов полихлоропрена (M_v) определяли по формуле: $[\eta] = 1,57 \cdot 10^{-4} M_v^{0,7}$ [10], а кристалличность и регулярность — ИКС методом на приборе ИКС-14 [13].

Средние значения M_v приводятся в таблице 1.

Средние значения из данных трех измерений по полимеризации хлоропрена при различных степенях насыщения 6% раствора додецилсульфата натрия хлоропреном приведены в таблице 2 (полимеризация проводилась при тех же условиях). При 40° растворимость хлоропрена в 6% растворе додецилсульфата натрия была равна 1,0 г.

Средневесовые молекулярные веса образцов полихлоропрена (M_w) определяли методом светорассеяния на визуальной нефелометрической установке.

Таблица 1

Степень насыщения 4%-ного р-ра Е-30 хлоропреном (в %)	Молекулярный вес полимера M_w (средневязкостный)	Молекулярный вес полимера, вычисленный по формуле (3)*
100	133000	136000
75	78000	765000
50	50000	34000

* Константа $K=1,36 \cdot 10^5$ в уравнении (3) определялась по данным, полученным для 100 и 75% насыщения. Значение мол. веса для 50% насыщения несколько завышено вследствие потерь низкомолекулярной фракции при осаждении и экстракционной очистке полимера.

Таблица 2

Растворенное количество хлоропрена на 100 мл 6% р-ра додецилсульфата натрия, г	Средневесовой молекулярный вес полимера (M_w)	Молекулярный вес полимера, вычисленный по формуле (3)*
1,0	250000	245000
0,5	60000	60000
0,3	28000	22000

* $K = 2,45 \cdot 10^5$.

Как видно из таблиц 1 и 2, полученные данные вполне удовлетворительно согласуются с уравнением (3).

На рисунке представлен спектр поглощения полихлоропрена, синтезированного указанным выше способом. Судя по интенсивности полосы 780 см^{-1} , которая определяется регулярностью макромолекулы вдоль цепи и характеризует кристалличность полихлоропрена [11—13], полимер, полученный при 100% насыщении мицелл мономером, имеет весьма регулярную структуру, а степень кристалличности, определенная методом, указанным в [13, 12], порядка 11%, т. е. достаточно велика для такого молекулярного веса, как 133000. Кроме того, соотношение оптических плотностей $D_{1450}/D_{1440} = 1,5$ полос 1450 и 1440 см^{-1} для *транс*- и *гош*-изомеров соответственно, возникающих при поворотах единичной связи $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ в полихлоропрене [13], говорит о том, что доля *гош*-структуры в молекуле мала. Структура образцов со степенью насыщения мицелл хлоропреном, ниже 100% менее регулярна, с очень малой долей кристалличности.

Подобные закономерности были обнаружены и в случае применения 6%-ного раствора додецилсульфата натрия.

Данные измерения наводят на мысль о том, что величина коэффициента коллективности X зависит как от степени насыщенности слоя эмульгатора мономером, так и от рода и концентрации эмульгатора. Очевидно, с ростом концентрации эмульгатора увеличиваются

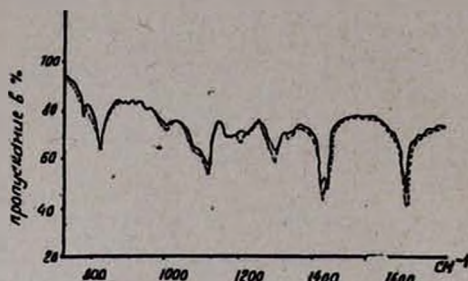


Рис. ИК спектр полихлоропрена, синтезированного в отсутствии капель мономера при 100% (сплошная линия) и 75% (пунктирная линия) насыщении мицелл хлоропреном (эмульгатор Е-30).

вероятность образования полимерно-мономерных частиц в системе и размер элементарной ячейки. Последнее в свою очередь приводит к увеличению не только значения X , но и числа группировок по X молекул мономера в элементарной ячейке. Оба эти фактора неизбежно приведут к росту скорости и степени полимеризации, а также степени регулярности структуры и кристалличности полимера. Уменьшение степени насыщенности мицелл

(или слоя эмульгатора на поверхности ПМ частицы) мономером, по-видимому, должно привести к резкому уменьшению коэффициента коллективности вследствие резкого уменьшения эффекта ориентации молекул мономера в слое эмульгатора. Если исходить из принципа статистического распределения солюбилизованного мономера в неполярном участке слоя эмульгатора мицелл и элементарных ячеек, то можно полагать, что при степенях насыщения слоя эмульгатора мономером ниже 100% значение X резко уменьшается, стремясь к единице. Это приведет к увеличению вероятности встреч одиночных молекул мономера с растущими цепями и, следовательно, к увеличению вероятности различных присоединений (1,4-цис-, 1,2-; 3,4-; головка-головка и хвост-хвост) мономерного звена в макроцепи, что безусловно приведет к значительному снижению регулярности структуры макромолекулы и степени кристалличности полимера. При наличии в системе капель мономера степень регулярности и кристалличность полимера, очевидно, должны быть ниже, чем у полимеров того же молекулярного веса, полученных при 100% насыщении мицелл, но в отсутствии мономерной фазы.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.23+546.24+546.59

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

IX. ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА (III),
СЕЛЕНА (IV) И ТЕЛЛУРА (IV) В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Д. С. ГАЙБАКЯН и Р. Т. ЕГИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 VIII 1968

Изучены разделение, идентификация и определение микрограммовых количеств селена (IV), теллура (IV) и золота (III) методом восходящей тонкослойной хроматографии. Предложены методы идентификации ионов золота, селена и теллура, а также полуколичественного определения селена и теллура при совместном их присутствии.

Рис. 3, табл. 4, библиограф. ссылок 5.

В отходах некоторых производств и шламах производства серной кислоты очень часто селену и теллуру сопутствует золото.

Вопросу хроматографического отделения теллура от селена и других элементов посвящено много работ, однако применение тонкослойной хроматографии при анализе селена и теллура очень ограничено [1—4]. Между тем этот метод анализа является быстрым, простым и точным. Цель настоящей работы — исследовать возможность применения этого метода для идентификации и разделения золота, селена и теллура при их совместном присутствии.

Методика исследования аналогична [5].

Для обнаружения пятен ионов золота, селена и теллура пластинки опрыскивали солянокислым раствором хлористого олова; при этом появлялось фиолетовое, светло-бурое и черное окрашивание, соответственно.

Результаты и их обсуждение

Сначала измерялись R_f ионов золота (III), селена (IV) и теллура (IV), применяя в качестве подвижной фазы водные растворы аммиака и гидроксида натрия различной концентрации.

При применении в качестве подвижной фазы раствора гидроксида аммония ионы золота, селена и теллура существенно не перемещаются со стартовой линии. При высокой же концентрации NH_4OH (17,5 н) перемещаются только ионы селена и теллура, однако вели-

чина R_f составляет 0,06 и 0,02, соответственно. При применении водных растворов гидроокиси натрия в качестве подвижной фазы ионы золота остаются на стартовой линии, для ионов же селена и теллура с повышением концентрации NaOH повышается величина R_f (рис. 1). При концентрации раствора гидроокиси натрия 0,6 н величины R_f ионов селена и теллура равняются 0,58 и 0,42, соответственно. При концентрации же 4 н NaOH и больше R_f этих ионов достигают максимального значения, т. е. 0,86 и 0,71, соответственно. Дальнейшее повышение не только не изменяет величину R_f указанных ионов, но и разрушает слой окиси алюминия.

Таким образом, относительно большая разность в величинах R_f ионов селена и теллура наблюдается только в интервале 0,3—0,6 н NaOH.

Применялись также смеси 3 н NaOH и концентрированного раствора аммиака в качестве подвижной фазы (рис. 2). При объемном

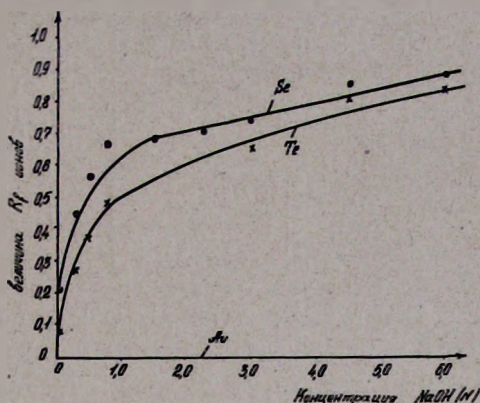


Рис. 1. Зависимость R_f ионов Au(III), Se(IV) и Te(IV) от концентрации щелочи (NaOH).

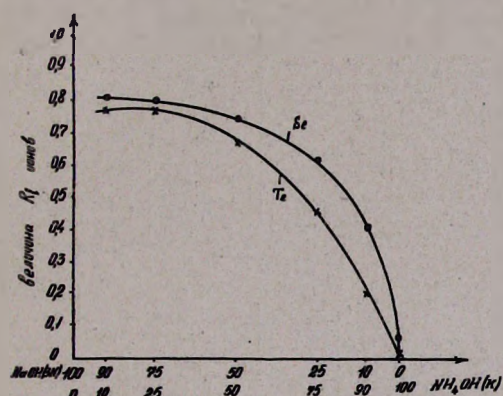


Рис. 2. Зависимость R_f ионов Au(III), Se(IV) и Te(IV) от состава подвижной фазы: NaOH (3 н) : NH_4OH (конц.).

отношении растворов NaOH (3 н) : NH_4OH (конц.) = 9 : 1 и 3 : 1 величина R_f селена составляет 0,80, а теллура — 0,80 и 0,76, соответственно. Дальнейшее увеличение количества гидроокиси аммония приводит к одновременному увеличению R_f селена и теллура (в большей мере). Так, например, при отношении NaOH (3 н) : NH_4OH (конц.) = 1 : 1, 1 : 3 и 1 : 9 величины R_f ионов имеют следующие значения: селена — 0,74, 0,61 и 0,41, а теллура — 0,66, 0,46 и 0,20. В

последнем случае ионы селена и теллура хорошо разделяются, но их пятна имеют несколько удлиненную форму. Золото всегда остается на стартовой линии.

Исследовалось влияние концентрации щелочного раствора подвижной фазы (табл. 1). Разбавление водой частично увеличивает R_f ионов селена и теллура; одновременно увеличивается площадь пятен, что имеет существенное значение.

Таблица 1

Влияние воды на R_f ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III)

Состав подвижной фазы, мл			В е л и ч и н а R_f		
NaOH (3 н)	NH ₄ OH (конц.)	H ₂ O	Au (III)	Se (IV)	Te (IV)
10	75	15	0,0	0,40	0,28
10	50	40	0,0	0,43	0,30
10	25	65	0,0	0,49	0,34
25	50	25	0,0	0,52	0,43
25	25	50	0,0	0,55	0,45

В следующих опытах были применены в качестве подвижной фазы одноатомные алифатические спирты (метанол, этанол и другие) с 3 н раствором гидроокиси натрия при различных их объемных отношениях.

Таблица 2

Зависимость R_f ионов Au (III), Se (IV) и Te (IV) от состава подвижной фазы:
спирт — NaOH (3 н)

С п и р т ы		Объем NaOH (3 н), мл	Спирт : NaOH (3 н)	В е л и ч и н а R_f		
назва- ние	объем, мл			Se (IV)	Te (IV)	Au (III)
М е т а н о л	100	0	—	0,0	0,0	0,0
	90	10	9:1	0,0	0,0	0,0
	75	25	3:1	0,0	0,0	0,0
	50	50	1:1	0,0	0,19	0,0
	25	75	1:3	0,54	0,52	0,0
	10	90	1:9	0,76	0,73	0,0
	0	100	—	0,88	0,84	0,0
Э т а н о л	100	0	—	0,0	0,0	0,0
	90	10	9:1	0,0	0,0	0,0
	75	25	3:1	0,05	0,05	0,0
	50	50	1:1	0,35	0,35	0,0
	25	75	1:3	0,72	0,67	0,0
	10	90	1:9	0,78	0,79	0,0
	0	100	—	0,80	0,84	0,0
т р е т - Б у т а н о л	100	0	—	0,0	0,0	0,0
	90	10	9:1	0,0	0,0	0,0
	75	25	3:1	0,0	0,0	0,0
	50	50	1:1	0,36	0,34	0,0
	25	75	1:3	0,66	0,62	0,0
	10	90	1:9	0,69	0,65	0,0
	0	100	—	0,88	0,84	0,0

Добавление метилового, этилового и *трет*-бутилового спиртов к раствору NaOH уменьшает величину R_f ионов селена и теллура (табл. 2). При отношении спирт:NaOH, равном 3:1, ионы селена и

теллура практически не перемещаются со стартовой линии, а дальнейшее повышение концентрации NaOH приводит к одинаковому увеличению R_f указанных ионов.

Применялась также смесь этанола и раствора гидроокиси натрия при постоянном их объемном отношении 1:1, но при разных концентрациях NaOH. Результаты (рис. 3) показывают невозможность количественного разделения ионов селена и теллура, так как пятна частично налагаются.

Бутиловый, амиловый и другие члены гомологического ряда одноатомных спиртов не смешиваются с растворами щелочей. Однако в качестве подвижной фазы мы применяли спирты, насыщенные растворами щелочи 6, 4, 2, 1, 0,5 и 0,1 н концентрации. Во всех случаях, от бутанола до октанола, ионы золота, селена и теллура остаются на стартовой линии. Тройная система *n*-бутанол—метанол—NaOH в качестве подвижной фазы оказалась также неэффективной.

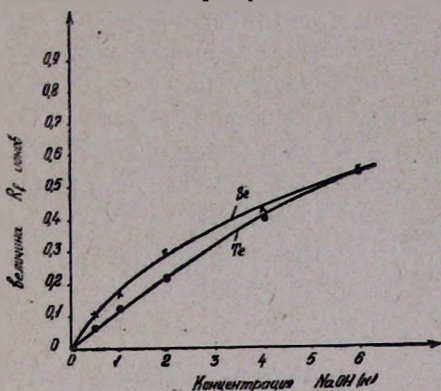


Рис. 3. Зависимость R_f ионов Se (IV) и Te (IV) от концентрации щелочи: этанол—NaOH (1:1).

Таблица 3

Зависимость R_f ионов Au (III), Se (IV) и Te (IV) от состава носителя $Al_2O_3 : SiO_2$ и Al_2O_3 : стекло

Н о с и т е л ь		Подвижная фаза	В е л и ч и н а R_f		
с о с т а в	соотношение компонентов		Au (III)	Se (IV)	Te (IV)
$Al_2O_3 : SiO_2$ („х. ч.“)	9:1	0,6 н NaOH	0,0	0,56	0,45
	3:1		0,0	0,50	0,42
	1:1		0,0	0,36	0,29
	1:3		0,0	0,29	0,21
	1:9		0,0	0,21	0,21
Al_2O_3 : силикагель КСМ—№ 6 н	3:1	0,6 н NaOH	0,0	0,31	0,27
	4:1		0,0	0,37	0,38
	6:1		0,0	0,44	0,38
	9:1		0,0	0,47	0,39
	19:1		0,0	0,53	0,46
Al_2O_3 : порошок стекла	9:1	$\frac{NaOH (3 н)}{10} ; \frac{NH_4OH (K)}{25} ; \frac{H_2O}{65}$	0,0	0,50	0,34
	3:1		0,0	0,54	0,39
	1:1		0,0	0,60	0,40
	1:3		0,0	0,78	0,58
	1:9		0,0	0,94	0,76
	1:19		0,0	0,96	0,82

В качестве носителя применялись смеси: Al_2O_3 с порошком стекла и Al_2O_3 с силикагелем при различных их весовых отношениях. Таблица 3 показывает, что кремнезем марки „х. ч.“ проявляет адсорб-

ционные свойства по отношению к ионам селена и теллура, так как увеличение его количества в смеси с окисью алюминия уменьшает R_f ионов. Порошок же стекла или силикагель марки КСМ—№ 6 не проявляет сорбционных свойств.

Несмотря на относительно большую разность величин R_f ионов селена и теллура в случае применения в качестве носителя смеси Al_2O_3 :стекло (1:1), их разделению и идентификации мешают „хвосты“. Для укорочения и устранения „хвостов“ изменялась толщина слоя носителя. Измерялись величины R_f ионов, применяя в качестве носителя слой Al_2O_3 толщиной в 1,0, 0,5, 0,25 и 0,1 мм, а в качестве подвижной фазы — смесь 3 н NaOH: NH_4OH : H_2O в различных объемных соотношениях (табл. 4). Полученные данные показывают, что уменьшение толщины слоя носителя Al_2O_3 приводит к незначительному увеличению R_f ионов селена и теллура. „Хвосты“ пятен наблюдались всегда.

Таблица 4

Зависимость R_f ионов Au (III), Se (IV) и Te (IV) от состава носителя и толщины слоя окиси алюминия

Состав подвижной фазы NaOH (3 н): NH_4OH (K): H_2O	Толщина слоя, мм	В е л и ч и н а R_f		
		Au (III)	Se (IV)	Te (IV)
10:25:65	1,0	0,0	0,47	0,32
	0,5	0,0	0,49	0,34
	0,25	0,0	0,50	0,34
	0,10	0,0	0,52	0,34
5:25:70	0,1	0,0	0,48	0,30
10:25:65	0,1	0,0	0,52	0,34
15:25:60	0,1	0,0	0,58	0,47
25:25:50	0,1	0,0	0,68	0,52

Исследование зависимости площади пятен от концентрации ионов Se (IV) и Te (IV) показывает, [что тонкослойный метод в щелочной среде пригоден для разделения и идентификации ионов золота, селена и теллура, а в некоторых случаях — для полуколичественного определения селена и теллура при их совместном присутствии. Обнаруживаемый минимум составляет 0,5 мкг селена и теллура.

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ԷԼԵՄԵՆՏԵՐԻ ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏԱԳՐԱՖԻԱՆ

IX. ՈՍԿՈՒ (III), ՍԵԼԵՆԻ (IV) ԵՎ ԹԵԼՈՒՐԻ (IV)
ԻՊԵՆՏԻՖԻԿԱՑԻԱՆ ԵՎ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՀԻՄԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՐՈՒՄ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Ե Ռ. Տ. ԵԴԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Վերլնթաց նրաշերտ քրոմատագրաֆիական եղանակով, ալլոմիներմի օքսիդի չամրացված շերտի վրա և նրա խառնուրդի վրա սիլիկագելի և ալլ

կրողների հետ, ուսումնասիրվել է ոսկու (III), սելենի (IV) և թելուրի (IV) միկրոգրամային քանակների իդենտիֆիկացիան և որոշումը:

Անալիզի համար պիտանի շարժուն ֆազի ընտրության նպատակով կիրառվել են ալկալիների ջրալին և սպիրտալին լուծույթները:

Առաջարկվել է ոսկու, սելենի և թելուրի իդենտիֆիկացիայի և կիսաքանակական որոշման մեթոդ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Hu Zhi-Tel*, Kexue Tongbao, № 12, 1103 (1964), РЖ хим, 1965 г., раф. 18г 38.
2. *Hu Zhi-Tel*, Liu Cheng-Li Scientia Sinica, 14, 1235 (1965).
3. *K. Hayashi, T. Ogata*, Japan Analyst., 14, 1146 (1965).
4. *Д. С. Гаїбакян, М. М. Атурян*, Арм. хим. ж., 21, 1015 (1968).
5. *Д. С. Гаїбакян*, Арм. хим. ж., 22, 13 (1969).

УДК 541.49+543.544+546.891

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЦИТРАТНОГО, ОКСАЛАТНОГО И ТАРТРАТНОГО КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

Д. С. ГАЙБАҚЯՆ и З. З. ТЕРМЕНДЖЯՆ

Ереванский государственный университет

Поступило 21 IV 1969

На основании исследования сорбции на сильнокислотном катионите КУ-2 в водородной форме изучена сравнительная устойчивость тартратных, цитратных и оксалатных комплексов ванадия (V) как в отсутствии, так и в присутствии лимонной, винной и щавелевой кислот.

По убывающей устойчивости комплексы ванадия располагаются в ряд: оксалатный — цитратный — тартратный.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

При хроматографическом исследовании разделяемости элементов достаточно знать сравнительную устойчивость образующихся комплексных соединений с элементами.

Приведенные в литературе данные об устойчивости тартратного, цитратного и оксалатного комплексов ванадия получены различными методами и в разных условиях, что не позволяет сопоставить эти данные для выяснения сравнительной устойчивости названных комплексов.

В последнее время был предложен ионообменный метод определения сравнительной устойчивости комплексных соединений, отличающийся простотой и достаточной точностью [1, 2]. В предыдущем сообщении [3] этим методом нами исследовалась сравнительная устойчивость тартратного, цитратного и оксалатного комплексов молибдена. В настоящей работе описываются результаты определения сравнительной устойчивости комплексов ванадия.

Экспериментальная часть

В зависимости от кислотности растворов и в присутствии соответствующих лигандов ванадий может находиться как в катионной, так и в анионной форме. Для исследования процесса комплексообразования ионообменным методом применялся сильнокислотный монофункциональный катионит полимеризационного типа КУ-2.

Предварительную очистку катионита (фракция 0,25—0,5 мм) осуществляли многократной обработкой 2 н раствором соляной кислоты до полного удаления железа (проба на SCN^-), после чего катионит промывали водой до нейтральной реакции. Раствор ванадата аммония готовили по методике, описанной в [4]; полученный раствор содержал 2 мг/мл ванадия. Растворы лигандов—лимонной, винной и щавелевой кислот готовили по точной навеске.

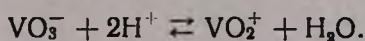
Для предварительного определения оптимальных условий сорбции ванадия на катионите КУ-2 были поставлены опыты по исследованию процесса сорбции в статических условиях. Опыты проводили как в присутствии, так и в отсутствии лигандов при различной кислотности исследуемого раствора.

1,0 г воздушно-сухого катионита в Н-форме помещали в 50 мл плоскодонную колбу, добавляли около 25 мл дистиллированной воды и оставляли до набухания смолы. После декантации воды к набухшей смоле добавляли 25 мл раствора соляной кислоты, содержащего 1000 мкг ванадия. Раствор встряхивали около часа для установления сорбционного равновесия, после чего в аликвотной части определяли количество непоглощенного ванадия.

Полученные данные приведены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, ванадий хорошо сорбируется из 0,0001—0,05 н соляной кислоты. При концентрации соляной кислоты 0,5 н более резко снижается сорбция ванадия вследствие конкурирующего действия водородных ионов.

Сорбция ванадия при указанной кислотности катионитом объясняется смещением равновесия в сторону образования катионов ванадила:



Исследование сорбции ванадия (анализ элюатов) при $\text{pH} = 2,1$ в динамических условиях показало, что 2 мг ванадия количественно поглощаются катионитом (размер колонки 1×50 см).

В следующих опытах исследовалось влияние лимонной, винной и щавелевой кислот на сорбцию ванадия в статических условиях (рис. 2).

Как показывает рисунок 2, свыше 70% взятого ванадия поглощается катионитом из 0,001 М растворов указанных лигандов (pH 2,0—3,0). Дальнейшее повышение концентрации последних приводит к уменьшению сорбции ванадия вследствие перехода катиона ванадия в соответствующий анионный комплекс.

Для определения относительной прочности этих комплексных соединений через колонку (1×50 см) с катионитом со скоростью 1 мл/мин пропускали дистиллированную воду, подкисленную до $\text{pH} = 2,1^*$, затем 25 мл исследуемого раствора такой же кислотности,

* Для приведения смолы к рабочей кислотности.

содержащего 2 мг ванадия. Фильтрат собирали в мерной колбе емкостью 25 мл. Смолу с поглощенным ванадием промывали последовательно двумя порциями по 10 мл дистиллированной воды, подкисленной до pH 2,1 0,01 М растворами лимонной, винной или щавелевой кислот. Фильтраты собирали по 10 мл и в каждой пробе определяли количество ванадия, перешедшего в раствор. Ванадий определяли фосфорновольфрамовой кислотой фотометрическим методом [6].

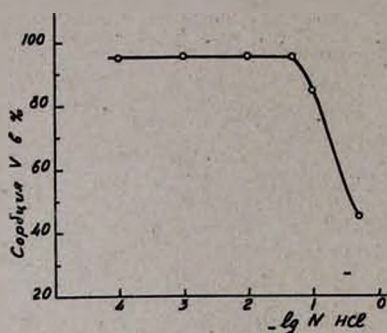


Рис. 1. Зависимость сорбции ванадия (V) от концентрации раствора соляной кислоты в статических условиях на КУ-2 в Н-форме.

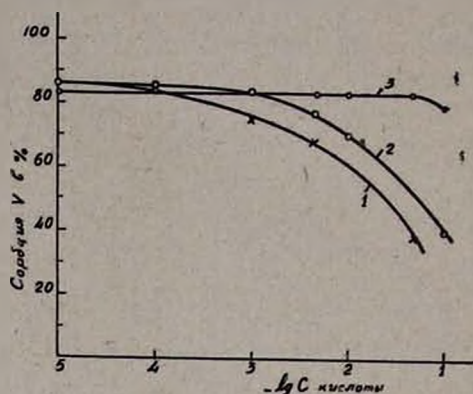


Рис. 2. Сорбция ванадия (V) на катионите КУ-2 из растворов: 1 — щавелевой; 2 — лимонной; 3 — винной кислот в статических условиях.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что при pH = 2,1 и концентрации лигандов 0,01 М ванадий вымывается из катионита только раствором щавелевой кислоты и то частично. Таким образом, относительно устойчивое анионное комплексное соединение ванадий образует с щавелевой кислотой.

Таблица

Вымывание ванадия с катионита КУ-2 растворами щавелевой, винной и лимонной кислот 0,01 М концентрации при pH = 2,1

Фракция №	Объем промывного раствора, мл	Вымывание ванадия растворами кислот, %		
		щавелевой	винной	лимонной
1	10	0	0	0
2	20	0	0	0
3	30	3,1	0	0
4	40	27,5	0	0
5	50	27,9	0	0
6	60	8,1	0	0
7	70	5,1	0	0
8	80	4,58	0	0
9	90	4,56	0	0
Вымывается всего		80,4%	0%	0%

Известно, что полнота процесса комплексообразования в известной мере зависит от концентрации лигандов. Поэтому, с целью нахождения разницы в устойчивости анионных комплексных соединений ванадия с винной и лимонной кислотами, вымывание поглощенного ванадия с катионита проводили растворами указанных кислот концентраций 0,1 и 0,25 М. Данные, приведенные на рисунках 3 и 4, показывают, что по устойчивости соответствующие комплексные анионы ванадия располагаются в ряд: щавелевокислый—лимоннокислый—виннокислый.

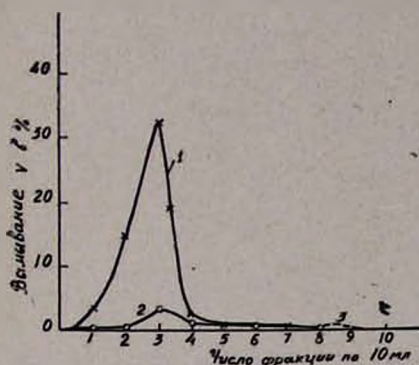


Рис. 3. Кривые вымывания ванадия (V) растворами: 1 — щавелевой; 2 — лимонной; 3 — винной кислот 0,1 мольной концентрации.

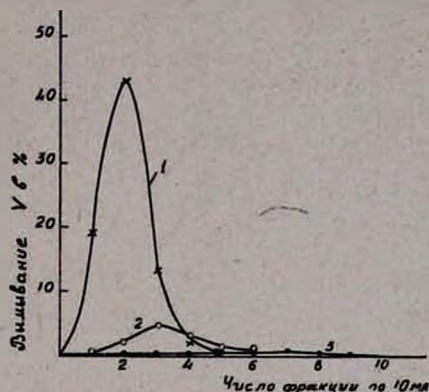


Рис. 4. Кривые вымывания ванадия (V) растворами: 1 — щавелевой; 2 — лимонной; 3 — винной кислот 0,25 мольной концентрации.

Методом миграции ионов при ионофорезе на бумаге показано, что образующиеся комплексные ионы ванадия (V) с щавелевой, винной и лимонной кислотами являются анионами, что находится в полном согласии с данными работ [7, 8], авторы которых для аналогичного исследования использовали спектрофотометрический метод.

ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ ԿԻՏՐՈՆԱԹԹՎԱՅԻՆ, ԹՐԹՆՋԿԱԹԹՎԱՅԻՆ ԵՎ ԳԻՆՆԹԹՎԱՅԻՆ
ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱՄԵՄՏԱՏԱԿԱՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ և Ջ. Ջ. ՏԵՐՄԵՆՋՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է կիտրոնաթթվի, գինեթթվի ու թրթնշկաթթվի ներկայությունը և բացակայությունը ստատիկ պայմաններում վանադիումի սորբցիան ուժեղ թթվային կատիոնափոխանակիչ КУ-2-ով:

Ելնելով սորբցիայի արժեքներից և լվացման կորերի մաքսիմումների դիրքից, իոնափոխանակային քրոմատագրաֆիայի եղանակով որոշվել է վանադիումի կիտրոնաթթվային, գինեթթվային և թրթնշկաթթվային կոմպլեքսային միացությունների համեմատական կայունությունը:

Հստ կալուսութիւն նվազման վանադիումի կոմպլեքսային միացութիւնները դասակարգում են հետեւիւ կարգով՝ թրթնշկաթթիւին — կիտրոնաթթիւին — գինեթթիւին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. М. Сенявин, Л. Н. Тихонова, ЖНХ, 1, 2772 (1956).
2. В. К. Золотухин, О. М. Пасечник, Укр. хим. ж., 29, 335 (1963).
3. Д. С. Гайбакян, З. З. Терменджян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж. (в печати).
4. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, Б. И. Иванов, Практическое руководство по аналит. химии редких элементов, Изд. „Химия“, Москва, 1966, стр. 182.
5. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, В. М. Иванов, там же, стр. 172.
6. E. Sendell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 336 (1936).
7. B. Ghosh, S. Moulik, K. Sengupta, P. Pal, J. Ind. Chem. Soc., 40, 509 (1963).
8. K. Chirondo, N. Toru, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 83, 708 (1962).

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОГО ХЛОРА И ГИПОХЛОРИТА МЕРКУРОНИТРАТОМ

В. М. ТАРАЯН, Г. С. АЧАРЯН и Г. А. ДАРБИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 VI 1969

Для определения „активного хлора“ в питьевых и сточных водах разработан амперометрический метод его титрования меркуронитратом. Последнее осуществляется с наложением внешнего напряжения в $+0,6$ в (от м. и. э.) в среде 1 н серной кислоты с добавлением бромида по катодному току „активного хлора“. Пропорциональность диффузионного тока концентрации компонентов смеси наблюдается при титровании $3,7 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-5}$ М по „активному хлору“ растворов.

Погрешность при определении миллиграммовых и микрограммовых количеств не превышает $\pm 1,25\%$.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 4.

При хлорировании водопроводной воды или при анализе сточных вод возникает необходимость в определении „активного хлора“.

Как известно, под термином „активный хлор“ понимают суммарное содержание в воде свободного хлора Cl_2 , хлорноватистой кислоты HClO и гипохлорит-ионов ClO^- , относительные количества которых определяются величиной рН воды [1].

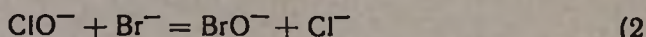
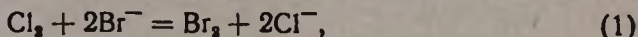
Амперометрическое титрование свободного хлора и присутствующих одновременно с ним в воде активных соединений хлора осуществляется главным образом двумя методами [2]: а) вытеснением йода из йодида калия и амперометрическим титрованием выделившегося йода раствором тиосульфата или добавлением последнего в избытке и титрованием раствором йодата калия; б) фениларсоновой кислотой в присутствии йодида калия.

Данная статья посвящена амперометрическому определению микрограммовых количеств „активного хлора“ раствором меркуронитрата, аналогично ранее описанному амперометрическому определению золота (III) [3].

Опыты проводились на обычной амперометрической установке с платиновым вращающимся электродом. Раствор гипохлорита приготавливали разбавлением продажного гипохлорита натрия. Титр этого раствора устанавливали йодометрическим методом. Фоном служил 1 н раствор серной кислоты.

Содержание свободного хлора в растворе обусловлено равновесием его гидролиза $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$ и при указанной кислотности он будет находиться в равновесии в значительных количествах. Поэтому результаты предварительных опытов оказались заметно ниже теоретически ожидаемых. По-видимому, в кислом растворе часть

свободного хлора, не успев прореагировать с меркуронитратом, улетучивается из раствора. Известно, что упругость паров брома значительно меньше упругости паров хлора, поэтому в дальнейшем к исследуемому раствору прибавляли бромид калия. Таким образом, с меркуроионом взаимодействовали образующиеся в результате реакций



гипобромит и свободный бром.

На рисунке 1 приведена вольтамперная кривая раствора гипохлорита (содержащего бромид калия) на фоне 1,0 н серной кислоты.

Горизонтальный участок диффузионного тока, высота которого пропорциональна концентрации „активного хлора“, обозначается на этой кривой в интервале значений +0,4—0,8 в (ртутиродидный электрод).

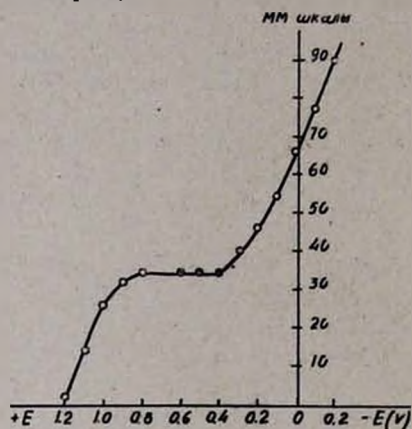


Рис. 1. Вольтамперная кривая смеси брома и гипобромита на фоне 1,0 н серной кислоты.

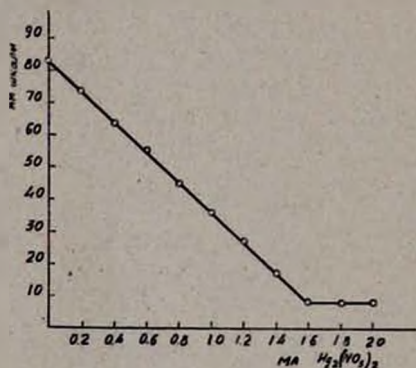
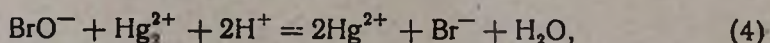
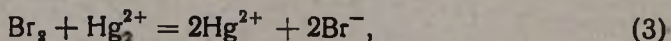


Рис. 2. Кривая амперометрического титрования смеси брома и гипобромита меркуронитратом.

В дальнейшем к исследуемому раствору перед титрованием добавляли 0,05 г бромида калия и титровали 10^{-2} — 10^{-5} М растворами меркуронитрата* с наложением внешнего напряжения +0,6 в (отн. м. и. э.) в среде 1,0 н кислоты по катодному току гипобромита и свободного брома.

Эквивалентная точка фиксировалась в полном соответствии с реакциями



и йодометрическим титром исследуемой смеси.

* Титр 0,1 н запасного раствора меркуронитрата устанавливали по йодату калия. Выделившийся йод титровали раствором меркуронитрата в присутствии роданида [4].

Пропорциональность диффузионного тока компонентов смеси их концентрации наблюдалась при титровании $3,7 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-5}$ М по „активному хлору“ растворов. При определении от 0,0089 до 3,37 мг „активного хлора“ в 25 мл раствора погрешность отдельного определения не превышала $\pm 1,25\%$.

Таблица
Результаты определения „активного хлора“

Взято хлора, мг	Найдено хлора, мг	Относительная ошибка, %
0,00894	0,00904	+1,1
0,01362	0,01344	-1,25
0,02044	0,02025	-0,93
0,0341	0,0339	-0,58
0,0910	0,0904	-0,65
0,4551	0,4516	-0,76
0,6371	0,6319	-0,8
0,9101	0,9049	-0,57
1,3652	1,3515	-1,0
1,8202	1,8065	-0,75
3,3725	3,3387	-1,0

Известно, что в сточной воде могут содержаться и другие окислители, в первую очередь, хлораты. В присутствии последних количество выделяющегося в кислой среде из бромидов свободного брома будет соответственно повышаться вследствие течения следующей реакции:



Исключить участие хлората в реакции с меркуроионом возможно при некотором изменении условий амперометрического титрования „активного хлора“.

Хлорат в отсутствие кислоты непосредственно с меркуроионом не реагирует; в кислой среде он требует для своего восстановления обязательного присутствия бромидов. С другой стороны, в нейтральных или слабощелочных растворах гипохлорит и свободный хлор взаимодействуют с бромидом согласно вышеприведенным уравнениям реакций (3) и (4). Поэтому при добавлении бромидов без предварительного подкисления исследуемого раствора гипохлорит и свободный хлор превращаются в гипобромит и свободный бром. Затем, перед подкислением испытуемого раствора можно связать избыток бромидов добавлением раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Последний, образуя с бромидом HgBr_4^{2-} ион, предотвратит восстановление хлората при последующем подкислении исследуемой смеси [4].

С этой целью необходимо соблюдать следующий порядок добавления реагентов: к исследуемому раствору добавляют бромид (0,05—0,1 г), затем, хорошо перемешав, связывают избыток бромиды 0,0049 М раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и создают оптимальную для амперометрического определения кислотность (1,0 н по серной кислоте). В описанных условиях амперометрическое титрование „активного хлора“ становится избирательным, т. е. не зависящим от присутствия хлората.

Описанные особенности амперометрического определения „активного хлора“ меркуронитратом позволяют определять как „активный хлор“ (сумму свободного хлора и гипохлорита), так и хлорат-ион. Последний определяют повторным титрованием испытуемой пробы воды без предварительного добавления $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Разность между результатами первого и второго титрования, выраженная в миллилитрах раствора меркуронитрата, позволит рассчитать искомое количество хлората.

ՄԵՐԿՈՒՐՈՆԻՏՐԱՏՈՎ ԱԶԱՏ ՔԼՈՐԻ ԵՎ ՀԻՊՈՔԼՈՐԻՏԻ ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ

Վ. Մ. ԲԱՌԱՅԱՆ, Գ. Ս. ՀԱՃԱՐՅԱՆ Լ Հ. Ա. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պահելու և արտադրական շրերում «ակտիվ քլորի» որոշման համար մշակված է սնդիկի նիտրատով տիտրելու ամպերաչափական եղանակ:

Տիտրումն իրականացվում է $+0,6$ Վ արտաքին լարվածության տակ (մերկուրիոդիդալին էլեկտրոդ) ծծմբական թթվի միջավայրում, բրոմիդի ալիլացմամբ, ըստ «ակտիվ քլորի» կաթոդային հոսանքի:

Բաղադրիչների խառնուրդի դիֆուզիոն հոսանքի ուղիղ համեմատականությունը դիտվում է $3,7 \cdot 10^{-3}$ — $1,0 \cdot 10^{-6}$ М կոնցենտրացիայի լուծույթների տիտրման դեպքում:

Միլիգրամային և միկրոգրամային քանակների որոշման ժամանակ սխալը չի գերազանցում $\pm 1,25\%$ -ից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова, Химический анализ производственных сточных вод, Изд. «Химия», Москва, 1966.
2. О. А. Сонгина, Амперометрическое титрование, Изд. «Химия», Москва, 1967.
3. В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Г. С. Ачарян, Зав. лаб., 34, № 5, 522 (1968).
4. В. М. Тараян, Меркуроредуктометрия, Изд. Ереванского университета, Ереван, 1958.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+542.952.4

ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

LXXXVII. АЦЕТИЛЕН—АЛЛЕН—КУМУЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА
 ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ ХЛОРА АМИНАМИ В 2-АЛКИЛ-2-ХЛОР-5-ГАЛО-
 ГЕНОГЕКСЕН-5-ИНАХ-3 И В 2-АЛКИЛ-2-ХЛОР-5,6-ДИГАЛОГЕНОГЕКСИНАХ-3

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

Институт органической химии АН Армянской ССР

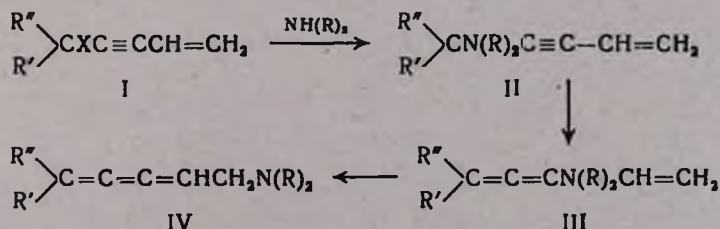
Поступило 11 III 1969

Замещение хлора аминами в 2-алкил-2-хлор-5-галогеногексен-5-инах-3 (IX) протекает через ацетилен—аллен—кумуленовую перегруппировку, а при замещении хлора аминами в 2-алкил-2-хлор-5,6-дигалогеногексинах-3 (VIII) первоначальным актом реакции является дегидрогалогенирование с образованием 2-алкил-2-хлор-5-галогеногексен-5-ин-3-ов, которые в дальнейшем с аминами образуют галогенсодержащие аминокумулены X.

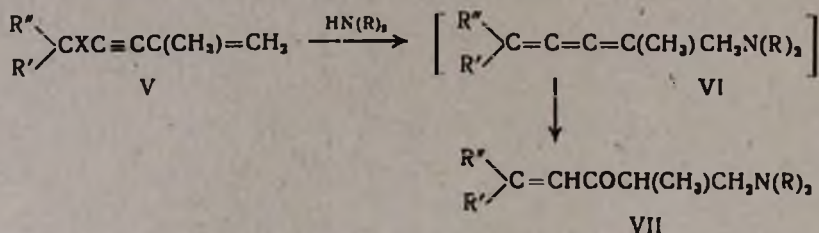
Табл. 3, библиограф. ссылок 8.

В ряде сообщений нашей лаборатории было показано, что замещение галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах I протекает через ацетилен—аллен—кумуленовую перегруппировку, вследствие чего получают винилацетиленовые II, виниалленовые III и кумуленовые IV амины [1—5].

В ходе этих исследований был установлен ряд закономерностей относительно легкости и направленности этой реакции. Так, выяснено, что при увеличении алкильных заместителей в винилацетиленовых галогенидах I реакция протекает легче и приводит к получению лишь кумуленовых аминов IV [2]. Показано также, что при реакции вторичных винилацетиленовых галогенидов II ($R' = H$) с аминами вышеуказанная перегруппировка протекает с образованием винилацетиленовых II ($R' = H$) и кумуленовых IV ($R' = H$) аминов приблизительно в равных количествах. В случае же первичных винилацетиленовых галогенидов I ($R' = R'' = H$) замещение протекает нормально [3], без перегруппировки.



В то время как во всех вышеуказанных случаях реакция протекает при комнатной температуре, при замене винилэтинильного радикала в винилацетиленовых галогенидах на изопропенилэтинильный V для завершения реакции необходимо нагревание реакционной смеси на кипящей водяной бане. При этом получающиеся кумуленовые амины VI в условиях эксперимента гидратируются в β -непредельные аминокетоны VII [4, 5].



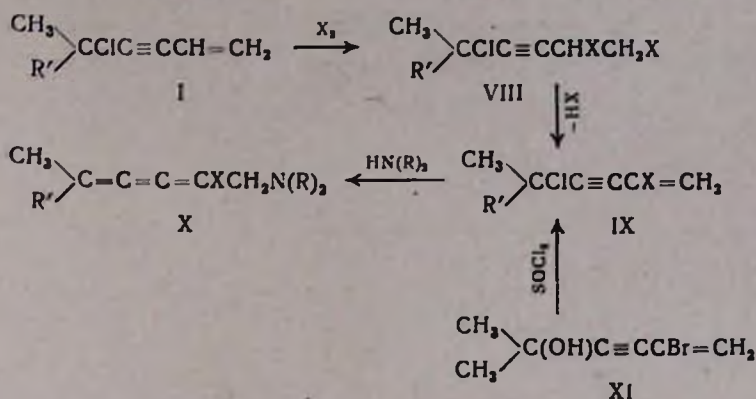
Нас заинтересовало течение названной реакции замещения при замене в изопропенилэтинильном радикале метильной группы на атом галогена. Исходные соединения — диалкилгалогеновинилэтинилхлорметаны IX были синтезированы отщеплением одной молекулы галогеноводорода от соответствующих ацетиленовых тригалогенидов VIII, получаемых в свою очередь галогенированием соответствующих диалкилвинилэтинилхлорметанов I. Хлорирование диалкилвинилэтинилхлорметанов проводилось в растворе сухого хлороформа при -20 (-22°), а бромирование — при -28 (-30°). При этом с хорошими выходами получаются ацетиленовые тригалогениды VIII, строение которых подтверждено изучением их ИК спектров. В ИК спектрах найдена частота, характерная для тройной связи при 2250 — 2269 см^{-1} , и совершенно отсутствовали частоты, характерные для двойной связи и незамещенной винильной группы.

Ацетиленовые тригалогениды VIII при стоянии в эфирном растворе с триэтиламином в течение 5 дней или при перемешивании с 10%-ным спиртовым раствором едкого кали при комнатной температуре отщепляют молекулу галогеноводорода с образованием галогеновинилацетиленовых хлоридов IX с хорошими выходами.

Диметилбромвинилэтинилхлорметан IX ($\text{X} = \text{Br}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$) был синтезирован также исходя из диметилбромвинилэтинилкарбинола XI [6] и тионилхлорида в присутствии каталитического количества пиридина.

В ИК спектрах соединений IX найдены частоты, характерные для сопряженных тройных (2200 — 2210 см^{-1}) и двойных (1590 — 1600 см^{-1}) связей, а также незамещенной винильной группы при 3090 — 3100 см^{-1} .

Реакция дигалогенидов IX со вторичными аминами протекает так бурно, что необходимо разбавление реакционной смеси эфиром; при этом с хорошими выходами получаются кумуленовые галогенамины X.



VIII R' = CH₃, X = Cl (Br); R' = C₂H₅, X = Cl; IX R' = CH₃, X = Cl (Br)
 R' = C₂H₅, X = Cl; X R' = R = CH₃, X = Cl (Br); R' = CH₃, R = C₂H₅,
 X = Cl (Br); R' = C₂H₅, R = CH₃, X = Cl; R' = R = C₂H₅, X = Cl.

Образцы кумуленового бромамина X, полученные из диметилбромвинилэтинилхлорметана, синтезированного двумя различными путями, были идентичны.

В ИК спектрах аминов X найдено поглощение при 740, 780, 840, 930, 1020, 1360, 1450, 1630, 2060 см⁻¹, характеризующее приписываемое им строение. В спектре отсутствовали полосы поглощения, характерные для незамещенной винильной группы (=CH₂), а также =CH₂-группировки.

В ходе исследования мы попытались получить галогенаминокумулены X прямым взаимодействием аминов с ацетиленовыми тригалогенидами VIII без их предварительного превращения в дигалогениды IX. Оказалось, что в аналогичных условиях ацетиленовые тригалогениды VIII с хорошими выходами превращаются в галогенаминокумулены X. При уменьшении продолжительности реакции из нейтральной фракции выделены промежуточные диалкилгалогеновинилэтинилхлорметаны IX.

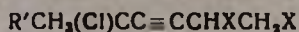
Экспериментальная часть

Галогенирование 2-алкил-2-хлоргексан-5-инов. а) *Хлорирование.* В смесь 1 моля 2-алкил-2-хлоргексен-5-ина-3 (II, R' = CH₃, C₂H₅) [7] и 300 мл сухого хлороформа при энергичном перемешивании при -20 (-22°) в течение 4—5 часов пропускался ток сухого хлора до поглощения 1 моля. Перемешивание продолжалось еще 2 часа. В тех же условиях из реакционной смеси удалялся непрореагировавший хлор. После отгонки хлороформа остаток разгонялся в вакууме. Константы полученных галогенидов приведены в таблице 1.

б) *Бромирование.* К смеси 1 моля 2-метил-2-хлоргексен-5-ина-3 (I, R' = CH₃) и 300 мл сухого хлороформа при энергичном перемешивании в течение 3 часов при -28 (-30°) по каплям прибавлялся

1 моль брома, растворенного в 100 мл сухого хлороформа. Перемешивание продолжалось еще час. После отгонки хлороформа остаток разогнан в вакууме. Константы полученного тригалогенида VIII приведены в таблице 1.

Таблица 1



R'	X	Выход, %	Молекулярная формула	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ на галоген, %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	Cl	50,0	C ₇ H ₉ Cl ₃	95—96/15	1,5040	2,2144	48,31	47,13	53,00	53,33
C ₂ H ₅	Cl	60,6	C ₉ H ₁₁ Cl ₃	73—74/2	1,5070	1,1835	53,67	51,74	49,52	49,89
CH ₃	Br	58,5	C ₇ H ₉ ClBr ₂	89—90/4	1,5485	1,2038	54,60	52,80	(Cl) 12,05 (Br) 54,65	12,30 55,46

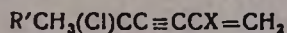
Дегидрогалогенирование 2-алкил-2-хлор-5,6-дигалогеногексин-3 (VIII). а) К смеси 50 мл абсолютного метилового спирта и 7,5 г порошкообразного едкого кали при энергичном перемешивании в течение получаса при комнатной температуре по каплям прибавлялось 0,1 моля 2-алкил-2-хлор-5,6-дигалогеногексина-3 (VIII). После прибавления тригалогенида перемешивание продолжалось еще 2 часа. Затем метанол удалялся из реакционной смеси в вакууме так, чтобы температура не поднималась выше 25°. После удаления метанола к реакционной смеси прибавлялось 50 мл воды и смесь экстрагировалась эфиром. Эфирный раствор высушивался хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме.

б) К смеси 50 мл абсолютного эфира и 0,1 моля 2-алкил-2-хлор-5,6-дигалогеногексина-3 (VIII) в течение 10 минут небольшими порциями прибавлялось 0,2 моля триэтиламина. Реакционная масса в закрытой колбе оставалась при комнатной температуре 5 дней, затем подкислялась соляной кислотой так, чтобы температура не поднималась выше комнатной. Эфирный слой отделялся, водный раствор экстрагировался 50 мл эфира. Эфирные экстракты промывались водой, высушивались хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Выходы дигалогенидов, полученных обоими способами, одинаковы. Константы полученных дигалогенидов IX приведены в таблице 2.

2-Алкил-5-галогено-6-диалкиламиногексатриены-2,3,4 (X). а) Смесь 0,1 моля 2-алкил-2-хлор-5-галогеногексен-5-ина-3 (IX), 30 мл сухого эфира и 0,3 моля диметил- или диэтиламина оставалась в закрытой ампуле при комнатной температуре 5 дней. Затем реакционная смесь (после удаления избытка амина) подкислялась соляной кислотой, экстрагировалась эфиром, высушивалась хлористым кальцием после удаления эфира в остатке ничего не обнаруживалось. Водный

слой органических оснований высаливался поташом, экстрагировался эфиром, высушивался хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме.

Таблица 2



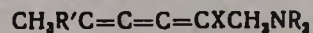
R'	X	Выход, %	Молекулярная формула	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ на галоген, %	
							найденно	вычислено	найденно	вычислено
CH ₃	Cl	78,3	C ₇ H ₈ Cl ₂ [8]	57—58/11	1,4975	1,1175	42,72	41,79	45,00	44,56
C ₂ H ₅	Cl	67,8	C ₈ H ₁₁ Cl ₂ [8]	68—70/10	1,5015	1,0985	49,18	47,51	39,60	39,99
CH ₃	Br	57,7	C ₇ H ₇ ClBr	71—72/15	1,5260	1,3700	46,49	44,64	(Cl) 16,68 (Br) 38,11	17,10 38,55

б) Смесь 0,1 моля 2-алкил-2-хлор-5,6-дигалогенгексина-3 (VIII), 50 мл сухого эфира и 0,3 моля диметил- или диэтиламина оставлялась в закрытой ампуле при комнатной температуре 6 дней. После указанной выше обработки получены галогенсодержащие аминокумулены X, идентичные с аминокумуленами, полученными предыдущим способом. Константы аминокумуленов X приведены в таблице 3.

2-Метил-2-хлор-5-бромгексен-5-ин-3 (IX, X = Br, R' = CH₃). К перемешиваемой смеси 15 г 2-метил-5-бромгексен-5-ин-3-ола-2 [6] и 1 г безводного пиридина при комнатной температуре в течение часа по каплям прибавлено 10 г тионилхлорида. Перемешивание продолжалось еще 3 часа. Затем реакционная смесь нагревалась при 65—70° в течение 30 минут. После охлаждения прибавлено 200 мл эфира, продукт реакции промыт водой. Эфирный раствор высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 9,2 г (50%) 2-метил-2-хлор-5-бромгексен-5-ина-3 (IX, X = Br, R' = CH₃). Константы приведены в таблице 2.

2-Метил-5-бром-6-диэтиламиногексатриен-2,3,4 (X, X = Br, R' = CH₃, R = C₂H₅). Смесь 7,5 г 2-метил-2-хлор-5-бромгексен-5-ина-3 (IX), полученного вышеуказанным методом, и 9,5 г диэтиламина в 20 мл сухого эфира оставлена в закрытой колбе при комнатной температуре на 5 дней. После обычной обработки получено 3,5 г 2-метил-5-бром-6-диэтиламиногексатриена-2,3,4 (X, X = Br, R' = CH₃, R = C₂H₅). Смешанная проба пикрата с пикратом вышеописанного образца плавится без депрессии.

Таблица 3



R'	R ₂	X	Исходный галогенид	Выход, %	Молекулярная формула	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	Т. пл. пикрата, °C	Анализ на N, %		Анализ на галоген, %	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	Cl	VIII IX	71,0 66,0	C ₉ H ₁₄ ClN [8]	74—75/3	1,5475	100—101	8,59	8,18	20,18	20,76
CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	VIII IX	74,0 73,0	C ₁₁ H ₁₈ ClN	77—78/2	1,5357	86—87	8,17	8,00	17,45	17,75
C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	VIII IX	79,0 77,4	C ₁₀ H ₁₆ ClN [8]	91/5	1,5430	106	7,69	7,54	18,91	19,13
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	VIII IX	71,0 76,8	C ₁₃ H ₂₀ ClN	107—108/4	1,5290	—	6,78	6,55	16,18	16,62
CH ₃	CH ₃	Br	VIII IX	64,0 71,3	C ₉ H ₁₄ BrN	89—90/7	1,5540	96	6,30	6,48	36,98	37,03
CH ₃	C ₂ H ₅	Br	VIII IX	49,1 60,2	C ₁₁ H ₁₈ BrN	98—99/5	1,5350	114—115	5,25	5,74	32,28	32,79

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXXVII. ԱՑԵՏԻԼԵՆ-ԱԼԵՆ-ԿՈՒՄԱԼԵՆԱՑԻՆ ՎԵՐԱԽՄԱՎՈՐՈՒՄ՝
 2-ԱԼԻԼ-2-ՔԼՈՐ-5-ՀԱԼՈԳԵՆԱԶԵԹՍԵՆ-5-ԻԵ-3-ՆԵՐՈՒՄ ԵՎ 2-ԱԿԻԼ-2-ՔԼՈՐ-
 -5,6-ԴԻՀԱԼՈԳԵՆԱԶԵԹՍԻՆ-3-ՆԵՐՈՒՄ ՔԼՈՐԸ ԱՄԻՆՈՎ ՏՅՂԱԿԱԼԵԻՍ

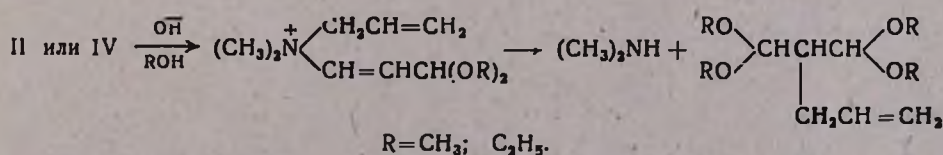
Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Մ. Ռ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ Լ Ե. Հ. ԲԱԴՅԱՆՅԱՆ

Ա. մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա աշխատանքը նվիրված է ացետիլեն—ալեն—կումուլենային վե-
 րախմբավորման ռեակցիայի ուսումնասիրությանը, երբ իզոպրոպենիլացետի-
 լենային քլորիդներում (V) մեթիլ խումբը փոխարինված է հալոգենի ատո-
 մով, Պարզված է, որ, ի տարբերություն իզոպրոպենիլացետիլենային քլորիդ-
 ների (V), հալոգենվինիլացետիլենային քլորիդներում (IX) քլորն ամինով
 տեղակալելիս ռեակցիան ընթանում է բուռն, այն մեղմացնելու համար օգ-
 տագործված է լուծիչ՝ չոր եթեր, Այս դեպքում նույնպես տեղի է ունենում
 վերը նշված վերախմբավորումը, հալոգեն պարունակող համապատասխան
 ամինակումուլենների (X) գոյացմամբ, Հալոգեն պարունակող այս ամինա-
 կումուլենային միացությունները ստացվում են նաև 2-ալիլ-2-քլոր-5,6-դի-
 հալոգենհեքսին-3-ի (VIII) և ամինների փոխազդմամբ, Ենթադրվում է, որ
 ռեակցիայի առաջին ակտը հանդիսանում է հալոգենըրածնի պոկումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964); Арм. хим. ж., 19, 864 (1966).
2. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 22, 476 (1969).
3. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 3, 1967 (1967).
4. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 20, 819 (1967).
5. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 21, 14 (1968).
6. А. А. Петров, К. Б. Ралль, ЖОХ, 27, 2402 (1757).
7. И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 66.
8. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, А. А. Геворкян, ЖОрХ (в печати).



При взаимодействии солей I и III с метиловым или этановым растворами едкого натра при более низкой температуре, чем это требуется для расщепления, удается выделить с 70—80% выходом совершенно идентичные промежуточные соли состава $C_8H_{18}O_2JN$ в случае метанольного раствора и $C_{10}H_{22}O_2JN$ в случае этанового раствора.

Таким образом, сходность механизмов взаимодействия солей I и III со спиртовой щелочью подтверждается не только аналогичностью результатов расщепления, но и идентичностью выделенных промежуточных солей.

Щелочное расщепление и кислотный гидролиз промежуточных солей приводят к образованию триметиламина и диальдегида малоновой кислоты. Последний идентифицирован по красному окрашиванию при взаимодействии с раствором хлорного железа [7] и получением ди-2,4-динитрофенилгидразона.

Экспериментальная часть

Воднощелочное расщепление йодистого триметил(2,3-дихлораллил)аммония (III). Смесь 4,5 г (0,015 моля) соли с 5-кратным мольным количеством 20%-ного водного раствора едкого натра нагревалась на кипящей водяной бане. Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Обратным титрованием найдено 0,0121 моля (80%) амина. Получен пикрат с т. пл. 215° , не дающий депрессии температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина. Часть солянокислого раствора перегнана и в ней количественным осаждением 2,4-динитрофенилгидразона определено количество карбонильного соединения. Получено в расчете на все количество 0,532 г (15,1%) 2,4-динитрофенилгидразона пропиолового альдегида с т. пл. 123° . Найдено %: С 46,10; Н 2,72; N 24,00. $C_8H_8N_4O_4$. Вычислено %: С 46,15; Н 2,56; N 23,93. В газгольдере собралось 100 мл (25%) газа, дающего красный осадок с раствором Илосвая.

Остаток в реакционной колбе после определения в нем количества образовавшегося ионного галоида (2 г-ат. на моль исходной соли) подкислялся и перегонялся. В отгоне титрованием найдено 0,00394 моля (26,2%) муравьиной кислоты, дающей характерный белый осадок с раствором каломели.

Расщепление четвертичных аммониевых солей под действием спиртового раствора алкоголята натрия или едкого натра. К 0,1 моля соли при перемешивании добавлялся спиртовый раствор 5-кратного мольного количества алкоголята натрия или едкого натра (в расчете 200 мл спирта на 0,5 г-ат. натрия или 0,5 моля едкого натра). Смесь кипятилась в течение 6 часов (в случае соли Ia — в течение 18 часов). Затем осадок отфильтровывался, основная часть спирта отгонялась и в ней титрованием определялось общее количество отщепившегося амина. Спиртовый раствор подкислялся и перегонялся досуха. В перегоне количественным осаждением раствором

2,4-динитрофенилгидразона определялось карбонильное соединение. Остаток после добавления эфира подщелачивался. К эфирному экстракту аминов добавлялось 3-кратное мольное количество акрилонитрила и смесь оставлялась при комнатной температуре на 10—15 дней, после чего выделялись амины.

Остаток в реакционной колбе разбавлялся водой и экстрагировался эфиром. Перегонкой эфирного экстракта извлекались неаминные продукты реакции. В отогнанном эфире количественным осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразина определялось карбонильное соединение.

Расщепление йодистого триметил(3,3-дихлораллил)аммония (I) спиртовым раствором этилата натрия. Из 28,4 г (0,0959 моля) соли получено: 0,0662 моля (69%) амина с т. пл. пикрата 215°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина, и 5,7 г (34%) 1,1,3-триэтоксипропена-2 с т. кип. 89—90° (15 мм); d_4^{20} 0,9168; n_D^{20} 1,4249; M_{RD} найдено 48,51, вычислено 48,22. Найдено %: C 62,09; H 10,35. $C_9H_{18}O_3$. Вычислено %: C 62,07; H 10,34. Т. пл. ди-2,4-динитрофенилгидразона 295° (из 'спирта). Найдено %: C 41,57; H 2,65; N 25,9. $C_{15}H_{12}O_8N_8$. Вычислено %: C 41,66; H 2,77; N 25,97.

Получено также 15 г (37%) ди-2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 295°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с ди-2,4-динитрофенилгидразоном, полученным из 1,1,3-триэтоксипропена-2. Из 2,3 г 1,1,3-триэтоксипропена-2, по прописи [5], получено 1,2 г 2-бром-3,3-диэтоксипропионового альдегида с т. кип. 67—70° (6—7 мм); n_D^{23} 1,4538. Найдено %: C 37,40; H 5,74. $C_7H_{12}O_3Br$. Вычислено %: C 37,33; H 5,77. Т. пл. ди-2,4-динитрофенилгидразона 198°. Найдено %: N 22,12; Br 15,71. $C_{15}H_{11}O_8N_8Br$. Вычислено %: N 21,91; Br 15,65.

По литературным данным, т. кип. 1,1,3-триэтоксипропена-2 91—94° (20 мм); d_4^{20} 0,921; n_D^{30} 1,4224 [8]; т. кип. 2-бром-3,3-диэтоксипропионового альдегида 63—65° (2—5 мм); n_D^{20} 1,4513 [5].

Расщепление бромистого триметил(3,3-дихлораллил)аммония (I) спиртовым раствором едкого натра. Из 49,8 г (0,2 моля) соли получено: 0,144 моля (72%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°; 8,7 г (25%) 1,1,3-триэтоксипропена-2 с т. кип. 70—73° (8 мм); d_4^{20} 0,919; n_D^{20} 1,4250; т. пл. ди-2,4-динитрофенилгидразона 295° и 12,96 г (15%) того же ди-2,4-динитрофенилгидразона.

Расщепление бромистого диметилаллил(3,3-дихлораллил)аммония (II) спиртовым раствором едкого натра. Из 5,5 г (0,02 моля) соли получено 0,0169 моля (84,5%) амина. Из этого количества выделено 0,0166 моля (83%) диметиламина в виде диметил-β-цианэтиламина с т. кип. 165—167° (680 мм); т. пл. пикрата 153°. Получено также 2,9 г (55%) 2-аллил-1,1,3,3-тетраэтоксипропана с т. кип. 70—72° (2 мм); d_4^{20} 0,9524; n_D^{20} 1,4472; M_{RD} найдено 72,96, вычислено 72,95.

Найдено %: С 64,45; Н 10,9. $C_{14}H_{28}O_4$. Вычислено %: С 64,6; Н 10,7. Т. пл. ди-2,4-динитрофенилгидразона 278° . Найдено %: N 24,12. $C_{18}H_{16}O_6N_8$. Вычислено %: N 23,72. Соединение содержит незамещенную винильную группу (в ИК спектре поглощение в областях 1650 и 3085 см^{-1}).

Расщепление (II) метанольным раствором едкого натра. Из 13,7 г (0,05 моля) соли получено: 0,0383 моля (76,6%) диметиламина и 3,4 г (33%) 2-аллил-1,1,3,3-тетраметоксипропана с т. кип. $67-68^\circ$ (3 мм); d_4^{20} 1,0066; n_D^{20} 1,4558. MR_D найдено 55,06, вычислено 54,85. Найдено %: С 58,23; Н 9,83. $C_{10}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 58,82, Н 9,80. Т. пл. ди-2,4-динитрофенилгидразона 278° ; не дает депрессии температуры плавления в смеси с ди-2,4-динитрофенилгидразоном, полученным в предыдущем опыте.

ИК спектр совпадает со спектром соединения, описанного в предыдущем опыте.

Расщепление бромистого триметил(2,3-дихлораллил)аммония (III) спиртовым раствором едкого натра. Из 12,5 г (0,05 моля) соли получено: 0,04 моля (80%) триметиламина с т. пл. пикрата 215° ; 5,3 г (60,8%) 1,1,3-триэтоксипропена-2 с т. кип. $89-90^\circ$ (15 мм); d_4^{20} 0,9199; n_D^{20} 1,4230; т. пл. ди-2,4-динитрофенилгидразона 294° , и 1,39 г (6,4%) того же ди-2,4-динитрофенилгидразона.

Расщепление бромистого диметилаллил(2,3-дихлораллил)аммония (IV) спиртовым раствором едкого натра. Из 5,5 г (0,02 моля) соли получено 0,014 моля (70%) диметиламина и 1,3 г (25%) 2-аллил-1,1,3,3-тетраэтоксипропана с т. кип. $76-78^\circ$ (3 мм); n_D^{20} 1,4455; т. пл. ди-2,4-динитрофенилгидразона 278° . Соединение содержит незамещенную винильную группу (в ИК спектре поглощение в областях 1650 и 3085 см^{-1}).

Взаимодействие йодистого триметил(3,3-дихлораллил)аммония (I) с метанольным раствором едкого натра. К 59,2 г (0,2 моля) соли добавлялось 40 г едкого натра в 230 мл метанола. На следующий день реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 6 часов. Осадок отфильтровывался (22 г). Из фильтрата отгонялся метанол. По мере отгонки метанола осаждалась соль, которая отфильтровывалась. В результате получено 40,7 г (0,141 моля, 70,5%) соли V с т. пл. 152° . Найдено %: С 33,34; Н 6,92; N 4,62; $\bar{J}$ 45,6. $C_6H_{18}O_2JN$. Вычислено %: С 33,44; Н 6,27; N 4,87; $\bar{J}$ 44,18. Фильтрат разбавлялся водой, экстрагировался эфиром. Получено 1,1 г (4,1%) 1,1,3-триметоксипропена-2 с т. кип. $138-140^\circ$ (680 мм); d_4^{20} 0,9667; n_D^{20} 1,4162. MR_D найдено 34,28, вычислено 34,37. Найдено %: С 54,25; Н 9,60. $C_6H_{12}O_3$. Вычислено %: С 54,54; Н 9,09. Т. пл. ди-2,4-динитрофенилгидразона 294° , не дает депрессии температуры плавления в смеси с ди-2,4-динитрофенилгидразоном, полученным из 1,1,3-триэтоксипро-

пена-2. ИК спектр показал >C=C< двойную связь (1666 см^{-1}) и —C—O—C— связь ($1052, 1120, 1145, 1232 \text{ см}^{-1}$).

В отогнанном метаноле титрованием найдено 0,0498 моля ($24,9\%$) триметиламина с т. пл. пикрата 215° . Из метанола количественным осаждением получено 6,42 г ($7,5\%$) ди-2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 294° .

Взаимодействие йодистого триметил(2,3-дихлораллил)аммония (III) с метанольным раствором едкого натра. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 5,9 г ($0,02$ моля) соли получено 0,0035 моля ($17,5\%$) триметиламина и 4,5 г ($0,0156$ моля, 78%) соли V с т. пл. $150\text{—}151^\circ$, не дающей депрессии температуры плавления в смеси с солью, полученной из соли I. Количественным осаждением получено также 0,527 г (6%) ди-2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 294° .

Взаимодействие йодистого триметил(3,3-дихлораллил)аммония (I) с этанольным раствором едкого натра. Из 5,9 г ($0,02$ моля) соли и 2,4 г едкого натра в 30 мл абсолютного спирта после нагревания при $40\text{—}50^\circ$ в течение 6 часов получено 0,00105 моля ($5,2\%$) триметиламина и 5,12 г ($0,0161$ моля, $80,5\%$) соли VI (из ацетонитрила) в виде густой массы, которую не удалось закристаллизовать. Найдено $\%$: N 4,7; $\bar{J}$ 39,54. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{JN}$. Вычислено $\%$: N 4,4; $\bar{J}$ 40,3. ИК спектры солей VI и V совпадают.

Расщепление промежуточной соли V. Смесь 1,5 г ($0,005$ моля) соли и 0,6 г едкого натра в 2,4 мл воды нагревалась на масляной бане при температуре $110\text{—}120^\circ$. Добавлено еще 10 мл воды; нагревание продолжалось. Титрованием солянокислого раствора найдено 0,004 моля (80%) триметиламина. Часть солянокислого раствора отогнана. Из отгона количественным осаждением получено 1,2 г (54%) ди-2,4-динитрофенилгидразона диальдегида малоновой кислоты с т. пл. 295° .

Взаимодействие соли V с соляной кислотой. К раствору 14,4 г ($0,05$ моля) соли в 20 мл воды добавлено 2 мл концентрированной соляной кислоты; смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 9 часов. Затем вода отогнана. Отгон дал интенсивное красное окрашивание с раствором хлорного железа [7]. Из отгона количественным осаждением получено 6,67 г ($30,8\%$) ди-2,4-динитрофенилгидразона диальдегида малоновой кислоты с т. пл. 295° .

Из остатка в реакционной колбе получено 4,8 г ($51,2\%$) йодгидрата триметиламина с т. пл. 260° (из спирта); получен пикрат с т. пл. 215° .

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXVI. ՀԱՎԳՆՆԱԿԻՒ ԽՐԲԻՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՋՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Ն. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հողվածում բերված են նոր տվյալներ եռածխածնային շղթայում քլորի
ատոմներ պարունակող աղերի հիմնային ճեղքման վերաբերյալ:

Ցույց է տրված, որ տրիմեթիլ(2,3-դիքլորալիլ)ամոնիում լողիդի (I) և
հիմքի 200/0-ոց ջրային լուծույթի փոխազդման ժամանակ քլորի երկու ատոմ-
ներն էլ անցնում են իոնական վիճակի: Արդյունքում ստացվում են տրիմե-
թիլամին, պրոպիլալդեհիդ (անջատված է 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնի
ձևով), ացետիլեն և մրջնաթթու:

Շարունակելով այս ուղղությամբ կատարվող աշխատանքները ցույց է
տրված, որ տրիմեթիլ(2,3-դիքլորալիլ)ամոնիում բրոմիդի և տրիմեթիլ-(3,3-
դիքլորալիլ)ամոնիում լողիդի (II) ճեղքման ռեակցիայում ջրային հիմքը
նատրիումի էթիլատի էթանոլային լուծույթով կամ ուղղակի հիմքի էթանո-
լային լուծույթով փոխարինելը, ինչպես և պետք էր՝ սպասել, հանգեցնում է
տրիմեթիլամինի և 1,1,3-տրիէթօքսիպրոպեն-2-ի գոյացման: Ստացված է
նաև վերջինի հիդրոլիզի պրոդուկտը՝ մալոնաթթվի դիալդեհիդը, որն անջատ-
ված է դի-2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնի ձևով:

I և II աղերի ու հիմքի մեթանոլային լուծույթի փոխազդմամբ ստաց-
ված է $C_6C_{18}O_2JN$ բաղադրությամբ միկնուլն աղը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, Р. Б. Ми-
насян, ДАН АрмССР, 39, 99 (1964).
2. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Н. М. Давтян, ЖОрХ, 5, 867 (1969).
3. Н. М. Давтян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 4, 556 (1968).
4. L. Claisen, Ber., 36, 3668 (1903).
5. M. Sletsinger, M. Fischer, U. S. 2,816, 109, Dec. 10, 1957 (C. A., 1958, 10221e).
6. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН АрмССР, 34, 2, 75 (1962).
7. Beilstein, Org. Chemie 1, 765.
8. Howard R. Guest, Harry A. Stansbury, Jr. Brit. 779, 519, July 24, 1957 (C. A.,
1958, 1209d-q).

РЕАКЦИИ ДИЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЛКИЛГЛИЦИДИЛ-МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ С АМИНАМИ

Э. Г. МЕСРОПЯН, З. Т. КАРАПЕТЯН, Дж. В. АВЕТИСЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 V 1969

Установлено, что при реакции алкилглицидилмалоновых эфиров с диметил- и диэтиламинами образуются α -алкил- α -карбэтоксид- δ -диметил-(диэтил)амино- γ -валеролактоны, щелочным гидролизом которых получают α -алкил- δ -диметил(диэтил)амино- γ -валеролактоны.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Реакции между α -окисями, в частности эфирами глицидола, и аминами представляют большой интерес, так как продукты, получающиеся при этом, имеют разнообразное и широкое применение [1, 2].

Целью настоящей работы является изучение взаимодействия полученных нами новых окисей—алкилглицидилмалоновых эфиров с диметил- и диэтиламинами.

В литературе имеются сообщения о действии аммиака на окиси высших непредельных кислот с образованием аминокислот [3], а также о получении N-(γ -амино- β -окси)пирролидонов действием аммиака и диэтиламина на N-(2,3-эпоксипропил)- α -пирролидон [4]. Следует полагать, что скорость этой реакции, заключающейся в нуклеофильной атаке окисного кольца амином, определяется основностью амина, а также пространственными факторами, обусловленными алкильными заместителями при азоте.

При взаимодействии диэтилового эфира алкилглицидилмалоновой кислоты с диметил- и с диэтиламинами при 40° получают диэтиловые эфиры α -алкил-[δ -диметил-(диэтил)амино- γ -окси]пропилмалоновых кислот, которые после перегонки превращаются в α -алкил- α -карбэтоксид- δ -диметил-(диэтиламино)- γ -валеролактоны.

Полученные лактоны охарактеризованы в виде пикратов. Структура лактонов подтверждается физико-химическими константами и спектральными данными. В ИК спектрах обнаружены полосы поглощения при 1771 см^{-1} , характерные для пятичленного лактона, 1730 см^{-1} (сложно-эфирная группа) и 1291—1256 см^{-1} (CO в C—O—C).

Синтезированные α -алкил- α -карбэтоксид- δ -диалкиламино- γ -валеролактоны подвергнуты щелочному гидролизу и получены α -алкил- δ -диаллиламино- γ -валеролактоны, которые также охарактеризованы в виде пикратов.

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}
C_3H_7	CH_3	71,4	132—136/1	$C_{13}H_{23}O_4N$	1,4445
	C_2H_5	50,4	130—135/1	$C_{13}H_{21}O_4N$	1,4436
C_4H_9	CH_3	74,4	142—144/1	$C_{14}H_{25}O_4N$	1,4450
	C_3H_5	69,6	132—135/1	$C_{16}H_{29}O_4N$	1,4440
<i>изо</i> - C_5H_{11}	CH_3	78,5	159—165/1	$C_{15}H_{27}O_4N$	1,4461
	C_3H_5	65,4	136—140/1	$C_{17}H_{31}O_4N$	1,4530

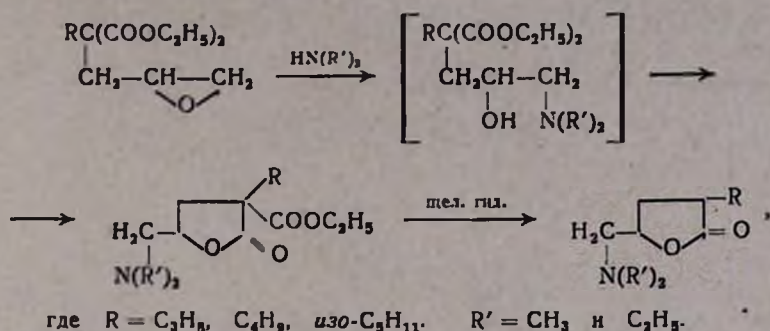
R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	
C_3H_7	CH_3	63,2	145—146/2	1,4546	C_1
	C_2H_5	52,1	142—146/1,5	1,4570	C_1
C_4H_9	CH_3	62,2	148—149/1,5	1,4550	C_1
	C_2H_5	60,1	135—138/1,5	1,4578	C_1
<i>изо</i> - C_5H_{11}	CH_3	67,8	150—152/1,5	1,4565	C_1
	C_2H_5	65,2	140—150/1	1,4590	C_1

Таблица 1

А н а л и з, %						П и к р а т		
С		Н		N		т. пл., °C	N, %	
найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		найде- но	вычис- лено
60,81	60,71	8,50	8,94	5,98	5,44	119	11,23	11,52
63,12	63,15	9,80	9,47	5,36	4,91	114	10,85	10,89
62,15	61,99	9,05	9,32	5,43	5,13	117	11,03	11,20
64,23	64,21	10,05	9,69	4,78	4,68	110	10,62	10,60
63,55	63,26	9,70	9,55	5,34	4,91	115	10,59	10,88
64,60	64,80	9,48	9,91	5,13	4,47	105	10,21	10,33

Таблица 2

Молекулярная формула	Анализ, %		П и к р а т		
	N		т. пл., °C	N, %	
	вычис- лено	найде- но		найде- но	вычис- лено
$\text{C}_5\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$	7,42	7,62	114	13,34	13,52
$\text{C}_5\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}$	6,92	6,57	111	12,45	12,66
$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}$	7,34	7,04	116	12,53	12,84
$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}$	6,39	6,11	112	11,83	12,07
$\text{C}_7\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}$	6,34	6,57	119	12,75	12,48
$\text{C}_7\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}$	5,31	5,81	114	11,74	11,92



Экспериментальная часть

α-Алкил-α-карбэтокси-β-диалкиламино-γ-валеролактоны. Смесь 0,25 моля алкилглицилмалонового эфира, 0,25 моля диалкиламина и 0,1 мл воды нагревалась в течение 4 часов при 40° и далее перегонялась в вакууме.

Хроматографирование в тонком слое окиси алюминия (бензол—этанол, 10:0,5, проявление парами йода) дало одно пятно с $R_f = 0,54$ (для α -бутил- α -карбэтоксид- δ -диэтиламино- γ -валеролактона).

Физико-химические константы и данные элементарных анализов полученных веществ приведены в таблице 1.

α -Алкил- δ -диалкиламино- γ -валеролактоны. Смесь 0,018 моля α -алкил- α -карбэтокси- δ -диалкиламино- γ -валеролактона, 2 г едкого натра и 2 мл воды нагревалась на кипящей водяной бане в течение 4 часов. Затем обрабатывалась небольшим количеством воды, экстрагировалась эфиром, подкислялась соляной кислотой (на конго) и снова экстрагировалась эфиром. Эфирные вытяжки высушивались над безводным сернистым натрием. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Физико-химические константы и данные элементарных анализов полученных веществ приведены в таблице 2.

ԱԼԿԻԳԼԻՑԻԴԻԼՄԱԼՈՆԱԹԹՈՒՆՆՐԻ ԴԻԷԹԻԼԷՍԹԵՐՆՆՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ
ԱՄԻՆՆՆՐԻ ՀԵՏ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Զ. Թ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Զ. Վ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա ւ փ ո փ ո ռ ւ

Ուսումնասիրվել է աւկիլզւիցիդիւմալոն=թթուների դիէթիլէսթերների
փոխազդեցցութիւնը դիմէթիլամինի և դիէթիլամինի հետ:

Ստացվել են Բ-ալկիլ-Բ-կարբէթօքսի-ձ-դիէթիլամինա-(դիմէթիլամինա)-
 Վ-վալերալալկոոններ, որոնց հիմնալին հիդրոլիզով ստացվում են Բ-ալկիլ-
 ձ-դիէթիլամինա(դիմէթիլամինա)-Վ-վալերալալկոոններ:

Ստացված լակտոնները բնութագրելու համար ստացել ենք նրանց պիկ-
րատները:

Լակտոնների անհատական լինելը հաստատված է նրբաշերտ քրոմատա-
գրաֆիայով, իսկ կառուցվածքը՝ սպեկտրալ անալիզով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. H. Nicolet, T. C. Poulter, J. Am. Chem. Soc., 52, 1186 (1930).
2. Փ. Ս. Սոնոմարեւ, ՋՕՒ, 24, 1371 (1954).
3. Ի. Լ. Կուրանով, Ա. Մ. Սաւոյա, Դ. Յ. Սիգուլեւսկիյ, ՋՕՐՒ, 4, 55 (1968).
4. Փ. Ս. Տիճելկովսկայ, Մ. Դ. Յելենսկայ, Ի. Ա. Մուխոմոնով, Յ. Ա. Սոնոմարենկո,
ՒԴՏ, 1968, 212.

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

XXVI. СИНТЕЗ α -ЦИАНАЛКИЛ-N-АРИЛКАРБАМАТОВ

В. В. ДОВЛАТЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянский сельскохозяйственный институт

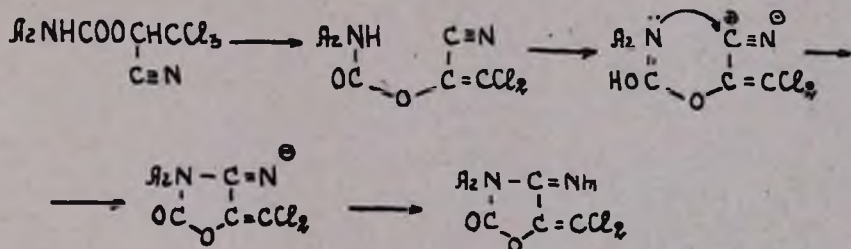
Поступило 20 VI 1969

Взаимодействием арилизоцианатов с циангидринами альдегидов и кетонов в присутствии пиридина в качестве катализатора синтезированы α -цианалкил-N-арилкарбаматы.

Установлено, что полученные Хаскиным с сотрудниками продукты являются не α -цианизопропиловыми эфирами хлормуравьиной и фенилкарбаминовой кислот, а производными оксазолина и оксазолидина. Показано также, что большинство эфиров, описанных Швейцовой-Шиловской с сотрудниками, является не α -цианалкил-N-арилкарбаматами, а побочными продуктами взаимодействия арилизоцианатов с циангидринами.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

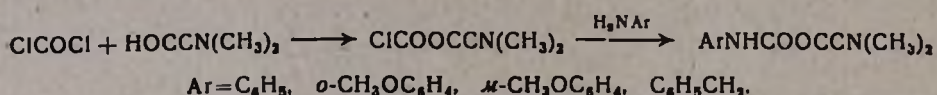
Ранее нами было показано [1], что при дегидрохлорировании α -циан- β,β -трихлорэтил-N-арилкарбаматов образуются замещенные производные иминооксазолидинов. При этом предполагалось, что вначале образуются α -циан- β,β -дихлорвинил-N-арилкарбаматы, которые затем подвергаются внутримолекулярной циклизации:



С целью изучения внутримолекулярной циклизации родственных соединений необходимо было синтезировать α -цианалкил-N-арилкарбаматы, по литературным данным являющиеся промежуточными продуктами синтеза пестицидов, лекарственных продуктов и красителей.

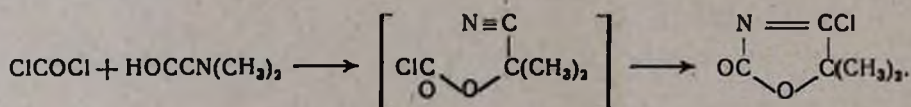
Простейший представитель этого класса соединений цианметил-N-фенилкарбамат получен взаимодействием фенилизоцианата с формальдегидциангидрином при 130° [2].

Швейцова-Шиловская с сотрудниками [3] описали синтез и инсектицидные свойства большого ряда эфиров карбаминowych кислот, а также привели данные о синтезе α -цианэтиловых и α -циан- α -метилэтиловых эфиров *n*-толил-, *m*-хлорфенил- и *p*-хлорфенилкарбаминowych кислот, полученных ими взаимодействием соответствующих циангидринов с арилизоцианатами. Хаскин с сотрудниками [4] описали способ получения тех же эфиров, основанный на взаимодействии α -цианизопропилового эфира хлормуравьиной кислоты с ароматическими аминами по схеме:



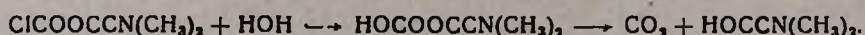
Один из полученных этим способом эфиров— α -циан- α -метилэтил-N-фенилкарбамат плавится при 262—264°, по данным же Швейцовой-Шиловской—при 188—189°. Такое явное несоответствие температуры плавления одного и того же эфира побудило нас к более детальному проведению синтеза и изучению свойств α -цианалкил-N-арилкарбаматов. Нам пришлось повторить опыты указанных авторов согласно предложенным ими же прописям.

В более ранней работе Хаскина с сотрудниками [5], указывалось, что при взаимодействии фосгена с ацетонциангидрином образуется эфир с т. пл. 70—72°, что подтвердилось нашими опытами. При изучении данных ИК спектроскопии было установлено, что кажущийся эфир не содержит циан группы. Некоторые структурные особенности этого соединения дали основание предположить, что оно в условиях опыта подвергается внутримолекулярной циклизации, в результате чего образуется производное оксазолина—2-оксо-4-хлор-5,5-диметил-(3)оксазолин:

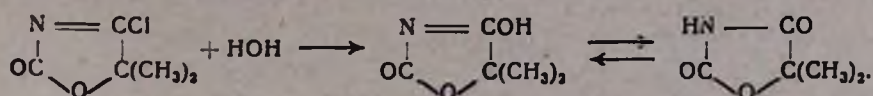


В ИК спектре полученного соединения обнаружены характерные частоты карбонильной группы в сложных эфирах в области 1760, 1810 и $\text{N}=\text{C}$ при 1580 см^{-1} .

При гидролизе эфира, описанного Хаскином с сотрудниками, следовало ожидать образования ацетонциангидрина по схеме:

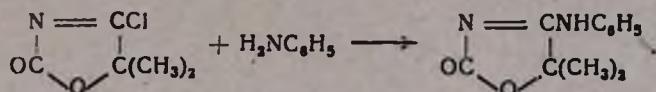


Нами же установлено, что при этом образуется кристаллическое вещество с т. пл. 75—76°. Образование последнего можно объяснить только в том случае, если учесть, что при взаимодействии фосгена с ацетонциангидрином получается не хлоругольный эфир, а 2-оксо-4-хлор-5,5-диметил(3)оксазолин:



Строение полученного 2,4-диоксо-5,5-диметил-оксазолидина было доказано данными элементарного анализа и ИК спектроскопии. В ИК спектре найдены следующие группы: NH 3225, C—O— в эфирах 1056, C=O в сложных эфирах 1720, C=O в амидах 1663 см^{-1} .

При взаимодействии 2-оксо-4-хлор-5,5-диметил(3)оксазолина с анилином был получен 2-оксо-4-фениламино-5,5-диметил(3)оксазолин с т. пл. 262—264°:



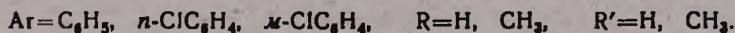
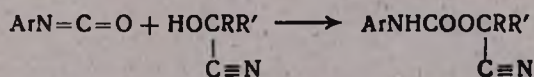
Строение последнего также было доказано ИК спектроскопией. Появление максимума при 1632 см^{-1} следует отнести за счет C=N колебаний. Найдены также полосы NH при 3210—3268, амидного C=O 1728, C_6H_5 1471, 1845 см^{-1} . Однако, как и в предыдущих соединениях, не найдены частоты, характерные для C≡N группы.

На основании приведенных данных можно заключить, что полученные Хаскиным с сотрудниками продукты являются не α-цианизо-пропиловыми эфирами хлормуравьиной и фенилкарбаминовой кислот, а вышеуказанными производными оксазолина и оксазолидина.

При повторении опытов Швейцовой-Шиловской с сотрудниками по синтезу α-циан-α-метил-N-фенилкарбамата с т. пл. 188—189° и других эфиров путем нагревания арилизоцианатов с циангидринами при 90° в среде сухого толуола, вместо ожидаемых эфиров, нами были получены N,N'-диарилмочевины ArNHCONHAr ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$, т. пл. 235°, *m*- ClC_6H_4 , т. пл. 306—7°). Следовательно, большинство эфиров, описанных Швейцовой-Шиловской с сотрудниками, являются не α-циан-алкил-N-арилкарбаматами, а побочными продуктами взаимодействия арилизоцианатов с циангидринами.

Поскольку указанные эфиры могли представить как химический, так и практический интерес, мы задались целью разработать способ их получения, обеспечивающий чистоту и высокий выход продуктов реакции.

Сущность разработанного нами способа заключается в конденсации арилизоцианатов с циангидринами формальдегида, уксусного альдегида и ацетона в присутствии пиридина в качестве катализатора:



Применение каталитических количеств пиридина в значительной степени ускоряет конденсацию изоцианатов с циангидринами. Поэтому

большинство эфиров нами было получено при сравнительно низкой температуре. Подавление, таким образом, побочных реакций дало возможность получить ожидаемые продукты с хорошими выходами (70—92% теории). Строение синтезированных α -цианалкил-N-арилкарбаматов доказано данными ИК спектроскопии. Так, в спектре α -циан- α -метилэтил-N-фенилкарбамата с т. пл. 136—137° (по данным Хаскина — 262—264°, Швейцовой-Шиловской — 188—189°) найдены характерные полосы поглощения —C $\equiv$ N группы при 2230; NH при 3330; —C=O в амидах при 1690 и бензольного кольца при 1600 см⁻¹.

Выходы, температуры плавления и данные элементарного анализа полученных соединений в сопоставлении с литературными данными приведены в таблице.

Таблица

Соединения	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ N, %		Выход, по лит. данным, %	Т. пл., по лит. данным, °C
				найденно	вычислено		
C ₆ H ₅ NHCOOCH ₂ CN	C ₉ H ₈ O ₂ N ₂	75	82—83	16,16	15,91	—	74—75
C ₆ H ₅ NHCOOCH(CN)CH ₃	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂	88	77—78	14,48	14,71	46	81—82
C ₆ H ₅ NHCOOC(CN)(CH ₃) ₂	C ₁₁ H ₁₂ O ₂ N ₂	92	136—137	13,13	13,72	24	188—189
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ NHCOOCH ₂ CN	C ₉ H ₇ O ₂ N ₂ Cl	90,4	98—100	12,85	13,30	—	—
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ NHCOOCH(CN)CH ₃	C ₁₀ H ₉ O ₂ N ₂ Cl	80,5	92—94	12,08	12,48	22	204—206
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ NHCOOC(CN)(CH ₃) ₂	C ₁₁ H ₁₁ O ₂ N ₂ Cl	70,6	117—119	12,03	11,76	72	214—215
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ NHCOOCH ₂ CN	C ₉ H ₇ O ₂ N ₂ Cl	80,9	112—113	13,33	13,31	—	—

Экспериментальная часть

α -Цианметилловый эфир фенилкарбаминовой кислоты. К смеси 2,38 г (0,02 моля) фенилизоцианата и 1,25 г (0,022 моля) гликонитрила при охлаждении ледяной водой и перемешивании прибавляют 0,025 г пиридина и смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. Продукт реакции растворяют в эфире, отфильтровывают, фильтрат промывают водой и после высушивания над сернокислым магнием удаляют эфир при комнатной температуре. Выход 2,3 г (75%); т. пл. 82—83°.

Аналогичным образом получены α -цианметилловый эфир *n*-хлорфенилкарбаминовой кислоты (перекристаллизовывают из толуола) и α -цианэтиловые эфиры фенил- и *n*-хлорфенилкарбаминовых кислот (перекристаллизовывают из октана).

α -Циан- α -метилэтиловый эфир фенилкарбаминовой кислоты. Смесь 2,38 г (0,02 моля) фенилизоцианата, 1,9 г (0,022 моля) ацетонциангидрина и 0,025 г пиридина оставляют при комнатной температуре на 3—4 дня. Сырой продукт перекристаллизовывают из толуола. Выход 3,7 г (92%); т. пл. 136—137°.

Аналогичным образом получен α -циан- α -метилэтиловый эфир *n*-хлорфенилкарбаминовой кислоты.

*α -Цианметилловый эфир *m*-хлорфенилкарбаминовой кислоты.* Смесь 3 г (0,02 моля) *m*-хлорфенилизоцианата, 1,25 г (0,022 моля) гликонитрила и 0,025 г пиридина оставляют при комнатной температуре на ночь. На следующий день к смеси прибавляют 7—8 мл абсолютного бензола и нагревают при 80—90° в течение 3—4 часов, затем отфильтровывают. Выход 3,4 г (80,9%); т. пл. 112—113°.

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XXVI. α -ՑԻԱՆԱԿԻԼ-N-ԱՐԻԼԿԱՐԲԱՄԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պրիդինի կատալիտիկ քանակների ներկառնությամբ արիլիզոցիանատների և ալդեհիդների ու կետոնների ցիանհիդրիդների փոխազդմամբ ստացված և բնութագրված են α -ցիանակիլ-N-արիլկարբամատներ:

Ցույց է տրված, որ խասկինի և ուրիշների ստացած միացությունները ոչ թե քլորմրջնաթթվի և ֆենիլկարբամինաթթվի ածանցյալներ են, այլ օքսազոլինի և օքսազոլիդիի ածանցյալներ: Պարզված է նաև, որ Շվեցովա-Շիլովսկայի և ուրիշների ստացած միացությունների մեծ մասը α -ցիանակիլ-N-արիլկարբամատներ չեն, այլ արիլիզոցիանատների և ցիանհիդրիդների փոխազդման կողմնակի պրոդուկտներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян, Решение о выд. авт. свид. по заявке № 1308156/23—4 от 25/II—69 г.
2. М. Е. Lambllng, С. г., 127, 65 (1898), Bull. soc. chim. Fr. (3) 19, 774 (1898).
3. К. Д. Швейцова-Шиловская, Н. Н. Мельников, Э. И. Максимова, Т. С. Захарова, Л. П. Бочарова, ЖОХ, 32, 3230 (1962).
4. И. Г. Хаскин, В. И. Кондратенко, Авт. свид. СССР кл. 12о 17 01. (СО 7с) № 183733, Бюлл. изобрет., № 14, 21, 1966.
5. И. Г. Хаскин, В. И. Кондратенко, Авт. свид. СССР, 12о11 (СО7с) № 182134, Бюлл. изобрет., № 11, 17, 1966.

УДК 542.91+547.772.2

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

VII. СИНТЕЗ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛПИРАЗОЛИНА НА ОСНОВЕ 1,3-ДИХЛОРБУТЕНА-2

Э. Г. ДАРВИНЯН, А. А. СААКЯН, М. А. ЭЛИАЗЯН и С. Г. МАЦОЯН

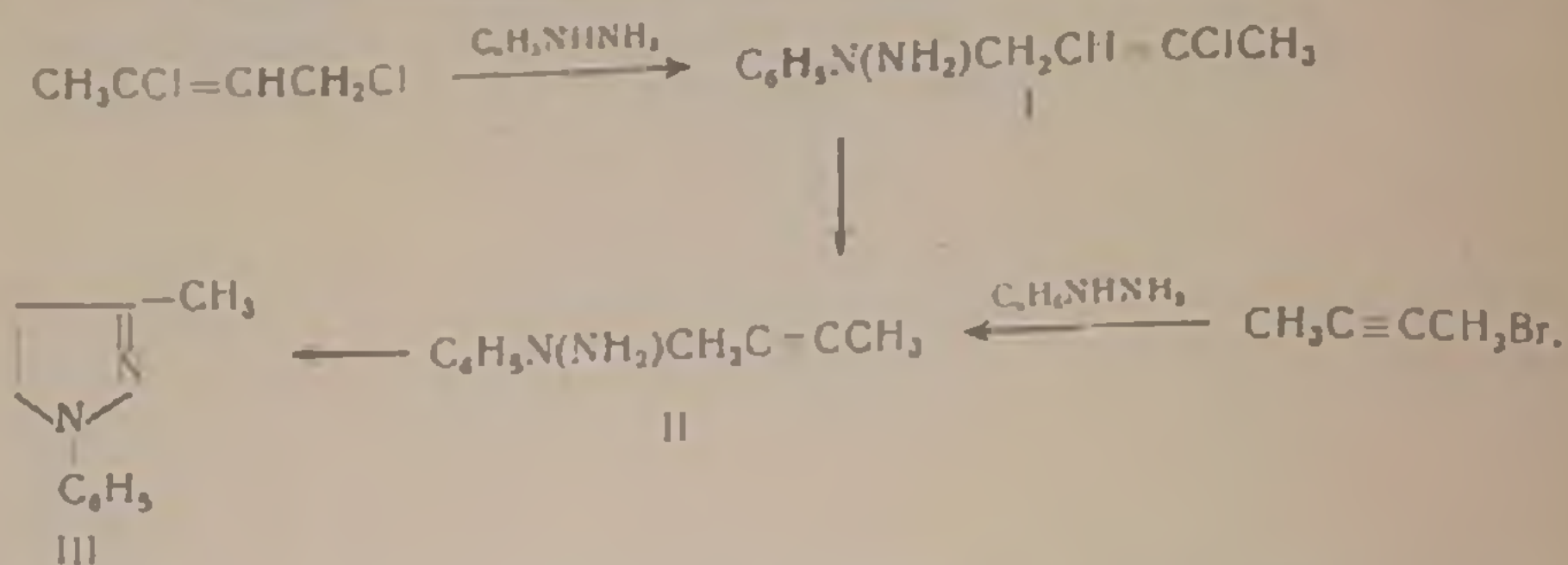
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 14 V 1969

Изучена возможность синтеза 1-фенил-3-метилпиразолина путем превращения промежуточных продуктов алкенилирования фенилгидразина 1,3-дихлорбутеном-2.
Библ. ссылок 3.

В продолжение исследований по синтезу производных азолов представляло интерес изучение пиразолиновых гетероциклов на основе 1,3-дихлорбутена-2, являющегося многотоннажным отходом производства хлоропрена. В настоящей работе изучена возможность синтеза 1-фенил-3-метилпиразолина путем превращения промежуточных продуктов алкенилирования фенилгидразина 1,3-дихлорбутеном-2.

Как известно, взаимодействие алкилгалонидов с фенилгидразином приводит, обычно, к образованию смеси α - и β -замещенных у азота изомеров [1]. Детальное изучение взаимодействия 1,3-дихлорбутена-2 с фенилгидразином в растворе сухого бензола показало, что имеет место исключительно α -замещение с образованием с высоким выходом α -(3-хлоркротил)фенилгидразина (I) наряду с выделением эквивалентного количества гидрохлорида фенилгидразина. Строение продукта алкенилирования I было подтверждено встречным синтезом — путем действия на α -натрийфенилгидразин дихлоридом с последующей идентификацией образцов в виде гидрохлоридов и гидразонов бензальдегида. При дегидрохлорировании замещенного гидразина I с помощью спиртовой щелочи или алкоголята натрия образуется α -(2-бутинил)фенилгидразин (II), который получен также взаимодействием 1-бромбутена-2 с фенилгидразином и идентифицирован в виде кристаллических производных (гидрохлорид, N-ацетильное производное):



Нами найдено, что при нагревании ацетиленового гидразина II с 15%-ным раствором уксусной кислоты происходит внутримолекулярная циклизация II, по-видимому, через промежуточный Δ^1 -пиразолин, образуется устойчивый 1-фенил-3-метил- Δ^2 -пиразолин. Следует отметить, что попытки получения последнего путем непосредственного сернокислотного гидролиза хлоркrotильного гидразина I не увенчались успехом.

Для доказательства строения пиразолин III был получен также конденсацией метилвинилкетона с фенилгидразином по известной методике [2]. При сравнении физико-химических свойств образцов 1-фенил-3-метилпиразолина (III), полученных двумя различными способами, установлена их полная идентичность. Строение полученных соединений подтверждено также исследованием их ИК спектров.

Таким образом, на примере 1-фенил-3-метилпиразолина нами показана новая возможность синтеза Δ^2 -пиразолинов путем внутримолекулярной циклизации α -ацетиленовых гидразинов типа $\text{ArN}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CR}$.

Экспериментальная часть

α -(3-Хлоркrotил)фенилгидразин (I). 1. К раствору 51,8 г (0,48 моля) фенилгидразина в 50 мл сухого бензола при энергичном перемешивании по каплям прибавляли 30,5 г (0,24 моля) 1,2-дихлорбутена-2. После прибавления всего дихлорида смесь перемешивали при кипении в течение 10 часов. Образовавшийся гидрохлорид фенилгидразина отфильтровывали, фильтрат промывали разбавленным водным раствором щелочи и сушили прокаленным сульфатом магния. После отгонки бензола остаток перегоняли в вакууме. Получено 39,2 г (81,8%) гидразина I в виде желтоватой жидкости с т. кип. $116^\circ/1,5$ мм; n_D^{20} 1,5795; d_4^{20} 1,1312. Найдено %: N 14,27; Cl 18,01; M_{R_D} 57,83. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$. Вычислено %: N 14,23; Cl 18,02; M_{R_D} 55,51.

Гидрохлорид, т. пл. $142-143^\circ$ (из смеси эфир-этанол). Найдено %: N 12,11. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Вычислено %: N 12,00.

α -(3-Хлоркrotил)фенилгидразон бензальдегида. При нагревании замещенного гидразина I с бензальдегидом получен соответствующий

гидразон, т. пл. 72—73° (из этанола). Найдено %: N 10,29. $C_{17}H_{17}N_2Cl$. Вычислено %: N 9,83.

2. К α -натрийфенилгидразину в сухом бензоле, приготовленному из 32,4 г (0,3 моля) фенилгидразина и 4,58 г (0,2 г-атома) натрия по методике [3], прибавляли при комнатной температуре 25 г (0,2 моля) 1,3-дихлорбутена-2. После нагревания на кипящей водяной бане в течение 3 часов реакционную смесь обрабатывали водой, бензольный слой отделяли и сушили прокаленным сульфатом магния. Остаток после отгонки бензола перегоняли в вакууме. Получено 24,7 г (62,7%) α -(3-хлоркротил)фенилгидразина (I) с т. кип. 112—114°/1 мм; n_D^{20} 1,5800; d_4^{20} 1,1125.

Гидрохлорид (т. пл. 142—144°) и гидразон бензальдегида (т. пл. 72—73°) гидразина I не дали депрессии с описанными выше образцами.

α -(2-Бутинил)фенилгидразин (II). 1. К спиртовому раствору этилата натрия, приготовленного растворением 5,25 г (0,22 г-ат.) натрия в 70 мл абсолютного спирта, при перемешивании прибавляли 29,5 г (0,15 моля) α -(3-хлоркротил)фенилгидразина и смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 16 часов. После удаления спирта смесь обрабатывали водой и экстрагировали эфиром, эфирную вытяжку высушивали прокаленным сульфатом магния. Получено 20 г (81,9%) ацетиленового гидразина II в виде желтой жидкости с т. кип. 104—106°/1,5 мм; n_D^{20} 1,5830; d_4^{20} 1,0682. Найдено %: N 17,68; M_{RD} 50,09. $C_{11}H_{12}N_2$. Вычислено %: N 17,47; M_{RD} 50,14. ν_{C-C} 2210, ν_{NH} 3335 cm^{-1} .

Гидрохлорид, т. пл. 164—166° (из смеси эфир—этанол). Найдено %: N 14,22. $C_{10}H_{13}N_2Cl$. Вычислено %: N 14,28.

N-Ацетильное производное. При взаимодействии 5,3 г ацетиленового гидразина II с двойным избытком уксусного ангидрида получено 5,2 г (77,8%) α -(2-бутинил)- β -ацетилфенилгидразина; т. пл. 108—109° (из этилового спирта). Найдено %: N 13,41. $C_{12}H_{14}N_2O$. Вычислено %: N 13,84.

2. Смесь 14,5 г 1-бромбутена-2 и 23,5 г фенилгидразина перемешивали при комнатной температуре в течение 50 часов. После прибавления 50 мл сухого эфира образовавшийся гидробромид фенилгидразина отфильтровывали и фильтрат разгоняли в вакууме. Получено 9,8 г (56,2%) α -(2-бутинил)фенилгидразина с т. кип. 108—110°/2 мм; n_D^{20} 1,5824.

Гидрохлорид (т. пл. 164—166°) и N-ацетильное производное (т. пл. 108—109°) гидразина II не дали депрессии при совместном плавлении с описанными выше образцами.

1-Фенил-3-метилпиразолин III. Смесь 18,7 г α -(2-бутинил)фенилгидразина (II) и 370 мл 15%-ного водного раствора уксусной кислоты нагревали при 115—120° в течение 24 часов. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали водой и после сушки в вакууме. Получено 11,5 г (61,5%) 1-фенил-3-метилпиразо-

лины (III) в виде желтых игольчатых кристаллов с т. пл. $76-77^\circ$ (из этилового спирта). Найдено $\%:$ N 17,48. $C_{10}H_{12}N_2$. Вычислено $\%:$ N 17,47. $\nu_{C\equiv N}$ 1620 см^{-1} ; полосы поглощения ацетиленовой связи и NH группы полностью отсутствуют.

Проба смешения с образцом 1-фенил-3-метилпиразолина [2], полученным из метилвинилкетона и фенилгидразина, не дала депрессии температуры плавления.

ԱԶՈՂՆԵՐԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՅ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

VII. 1-ՖԵՆԻԼ-3-ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼԻՆԻ ՍԻՆԹԵԶ 1,3-ԴԻԲՆԻԼՈՐՐՈՒՅՆ-2-Ի ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱԿՅԱՆ, Մ. Ա. ԷԼԻԶԱՅԱՆ Ե Ս. Գ. ՄԱԾՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ա Ր Մ

Աստիճանաբարված է 1,3-դիբնիլորրուտեն-2-ի հետ ֆենիլհիդրազինի փոխազդմամբ 1-ֆենիլ-3-մեթիլպիրազոլինի սինթեզի հնարավորությունը:

Դրանով է Δ^2 -պիրազոլինների ստացման նոր ուղի՝ $ArN(NH_2)CH_2C\equiv CR$ տիպի α -ացետիլենային հիդրազինների ներմուծկուլային ցիկլացմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Fischer, W. Ehrhard, Lieb. Ann., 199, 325 (1879).
2. M. Matre, Bull. soc. chim. Fr., [4], 3, 277 (1908).
3. A. Michallets, Lieb. Ann., 252, 266 (1889).

НЕКОТОРЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ 4-АЛКОКСИБЕНЗИЛ- И 4-АЛКОКСИФЕНИЛАМИНОВ

М. А. ИРАДЯН, Л. В. МИНАСЯН и А. А. АРОЯН

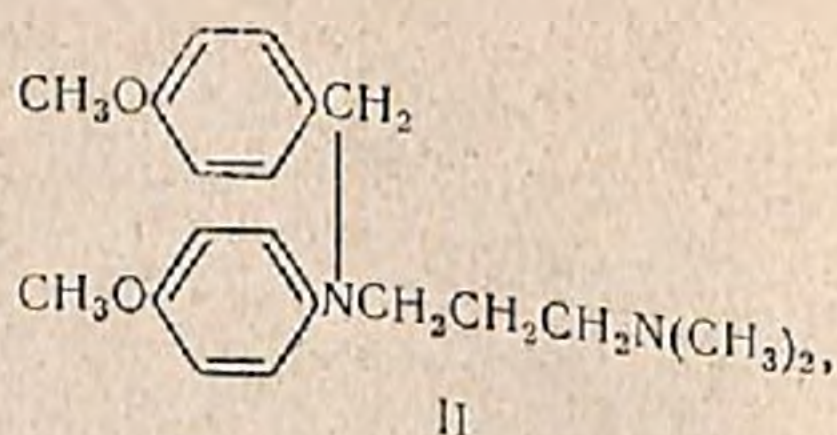
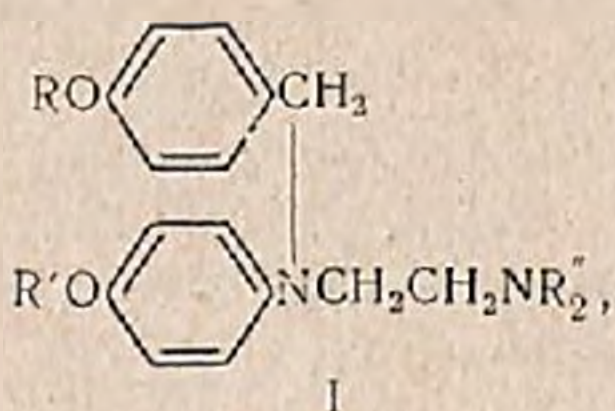
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 1 VIII 1969

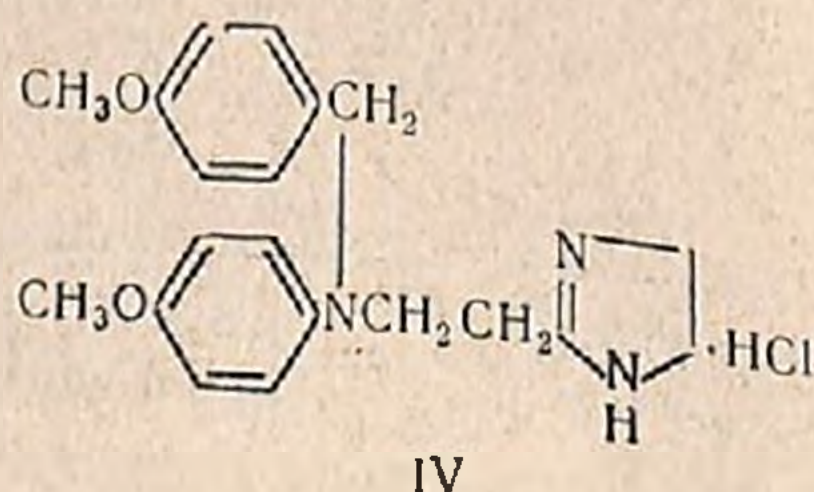
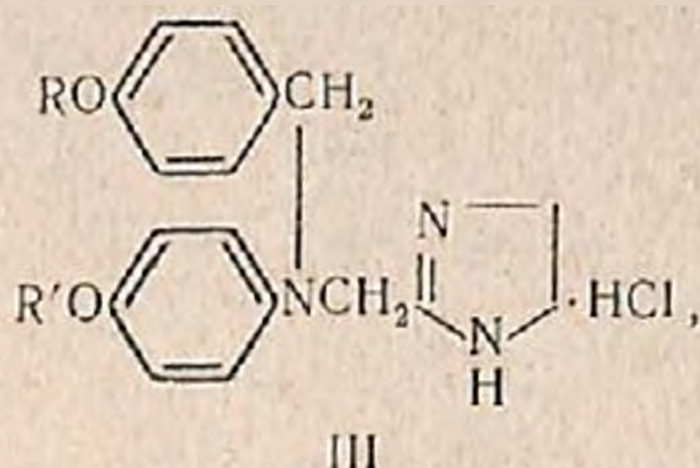
С целью испытания антигистаминных свойств синтезированы тетразамещенные этилен- и пропилендиамины, содержащие 4-алкоксифенильные и 4-алкоксибензилные радикалы и производные имидазолина.

Табл. 3, библиограф. ссылок 9.

На примере неоантергана [1] и неогетерамина [2] показано, что введение метоксильного остатка в ароматические радикалы тетразамещенных этилендиаминов повышает антигистаминную активность. В литературе нет данных о синтезе соединений, содержащих алкоксильные группы в обоих ароматических кольцах. Исходя из этого было интересно испытать на антигистаминную активность тетразамещенные этилендиамины I, содержащие небольшие алкоксильные радикалы в обоих бензольных ядрах. Чтобы проследить за изменением активности с увеличением числа метиленовых групп боковой цепи, получено также производное пропилендиамина II.

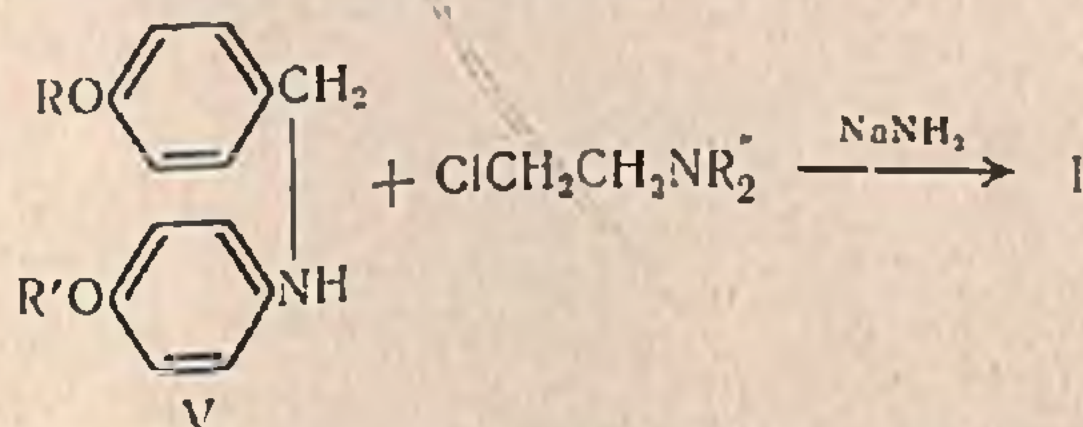


Помимо этого, синтезированы соединения III и IV, относящиеся к той группе антигистаминных веществ, у которых боковая боковая диалкиламино-этильная цепь заменена 2-имидазолином.



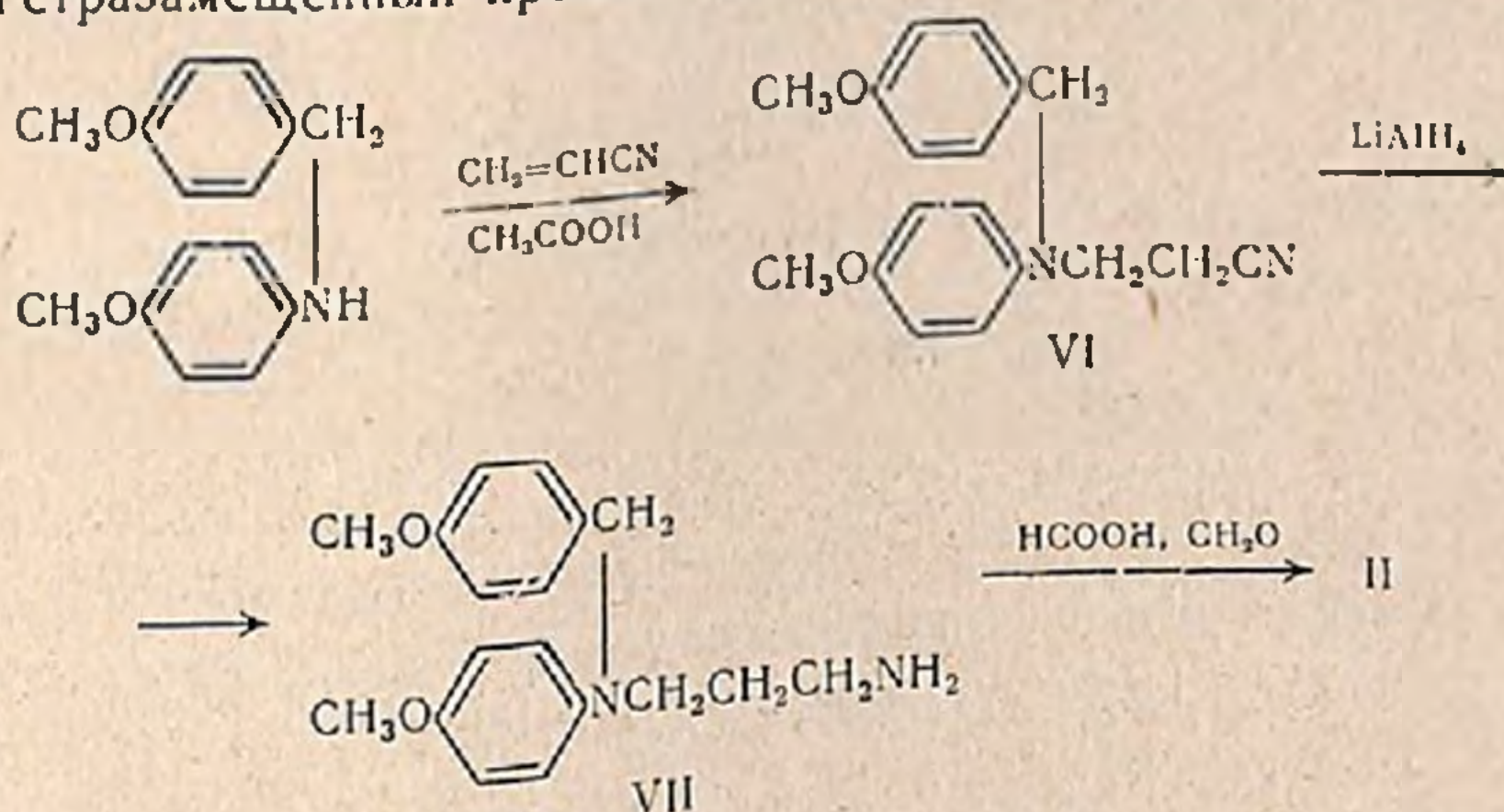
Соединения III являются алкоксильными производными антигистаминного препарата антистина — 2-(N-фенил-N-бензиламино)метилимидазолина [3].

Соединения I синтезированы конденсацией N-4-алкоксибензил-4'-алкоксифениламинов V с диалкиламиноэтилхлоридами в присутствии амида натрия в среде абсолютного бензола.



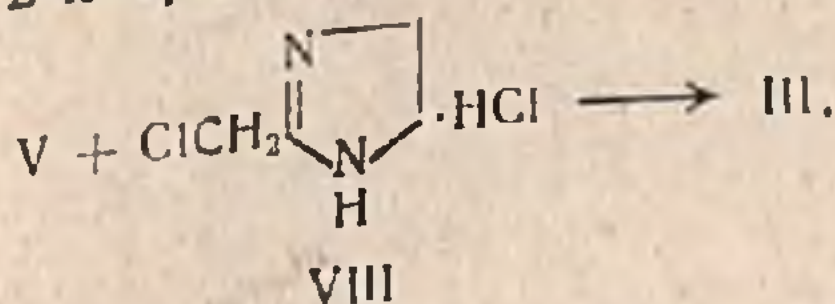
Исходные вторичные амины V получены взаимодействием 4-алкоксибензилхлоридов [4] с 4-алкоксанилинами. При хроматографировании в тонком слое окиси алюминия тетразамещенные этилендиамины I и вторичные амины V дают одно пятно. Система растворителей: абсолютный эфир—петролейный эфир, 2:1 и 1:1.

Тетразамещенный пропилендиамин II синтезирован по схеме:



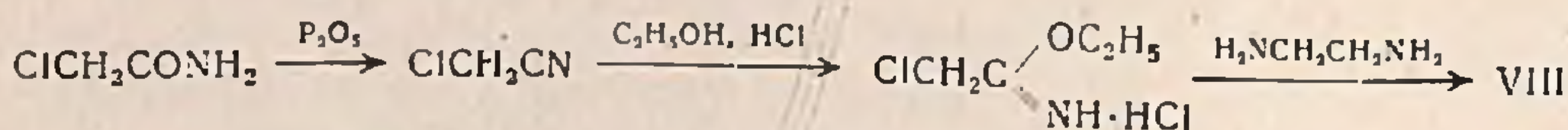
4-Метоксибензил-4'-метоксифениламин конденсируется с акрилонитрилом в среде уксусной кислоты и дает VI с 70% выходом. Восстановлением β -цианэтильного производного VI алюмогидридом лития в среде абсолютного эфира получен замещенный пропилендиамин VII. По реакции Эшфайлера [3], действием на VII муравьиной кислоты и формалина синтезировано II с 40,4% выходом.

2-Имидазолины III получены взаимодействием вторичных аминов V с гидрохлоридом 2-хлорметилимидазолина в абсолютном этаноле

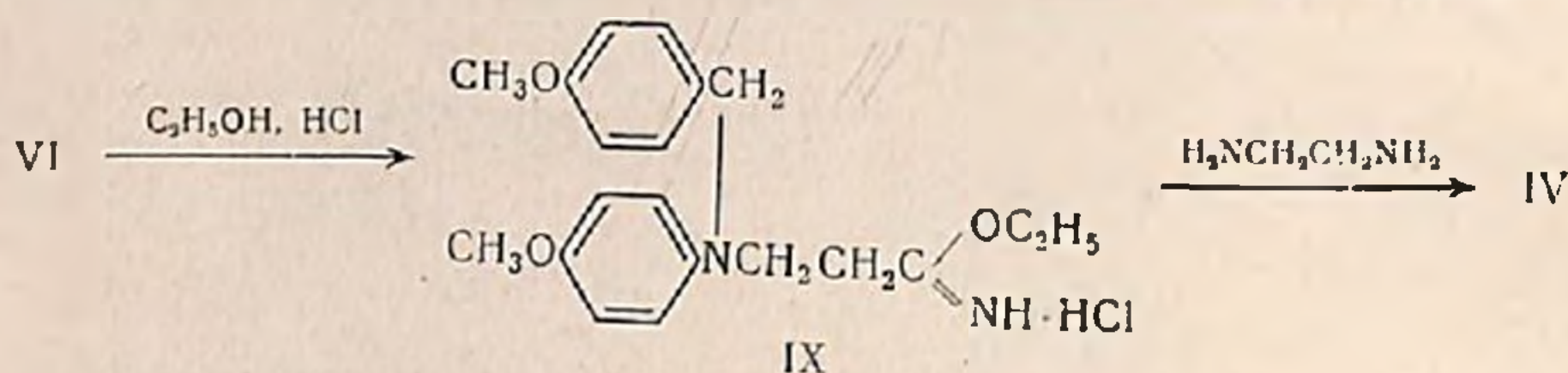


Они представляют собой белые кристаллические вещества, плохо растворимые в метаноле, не растворимые в воде и эфире.

Гидрохлорид 2-хлорметилимидазолина получен по прописи Клара и Уреха [6] с выходом в 32%.



Соединение IV получено взаимодействием гидрохлорида IX и безводного этилендиамина в среде абсолютного этанола; выход 24,5%.



Гидрохлорид этилового иминоэфира N-4-метоксибензил-N-4'-метоксифенил-β-аминопропионовой кислоты IX получен действием на эквимолекулярную смесь нитрила VI и абсолютного этанола сухим хлористым водородом до насыщения в среде абсолютного эфира с выходом 45,4%.

Экспериментальная часть

4-Алкоксибензил-4'-алкоксифениламин (V). Смесь 0,8 моля 4-алкоксианилина [9] и 0,2 моля 4-алкоксибензилхлорида нагревают 6—8 часов (в случае 4-анизидина в качестве среды взято 150 мл абсолютного бензола). Затем добавляют 100 мл 10%-ного едкого натра. Выделившийся маслянистый слой отделяют, а водный экстрагируют эфиром. Последний присоединяют к основному продукту и высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица 1

Таблица 1

$$\text{RO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OR}'$$

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %						Т. пл. гидро- хлорида, °C	
						C		H		N			
						найден	вычис- лено	найден	вычис- лено	найден	вычис- лено		
CH ₃ *	CH ₃	58,5	183—185/1	98—99	C ₁₅ H ₁₇ NO ₂	74,18	74,04	6,82	7,04	6,10	5,79	163—164	
C ₂ H ₅	CH ₃	66,6	187—189/1	84—85	C ₁₆ H ₁₉ NO ₂	75,08	74,67	7,41	7,47	5,40	5,44	148—149	
CH ₃	C ₂ H ₅	70,4	189—191/1	64—65	C ₁₆ H ₁₉ NO ₂	74,76	74,67	7,63	7,47	5,83	5,44	142—143	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	65,4	190—192/1	97—98	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	74,97	75,24	7,45	7,80	4,87	5,12	143—144	

* По литературным данным [7], т. пл. 97—99°, [8] т. пл. 94—95°.

N-4-Алкоксибензил-*N*-4'-алкоксифенил-*N'*,*N'*-диалкилэтилендиамины (I). К смеси 60 мл абсолютного бензола, 6,2 г (0,16 моля) измельченного амида натрия, 0,06 моля 4-алкоксибензил-4'-алкоксифениламина при перемешивании прикапывают 0,1 моля свежеперегнанного диалкиламиноэтилхлорида. Смесь перемешивают и нагревают на водяной бане 8—10 часов. По охлаждении из капельной воронки осторожно приливают 30 мл воды, отделяют бензольный слой, а водный экстрагируют бензолом. Бензольные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

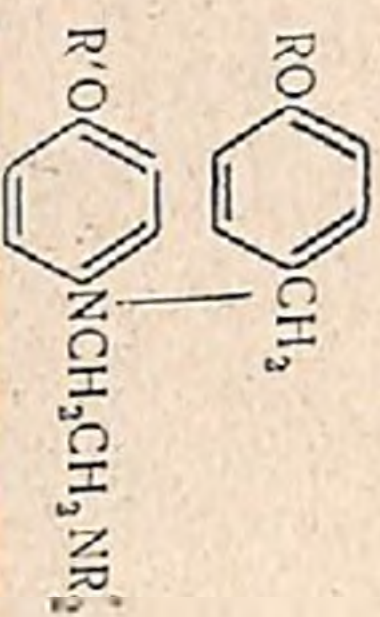
N-β-Цианэтил-*N*-4-метоксибензил-*N*-4'-метоксифениламин (VI). Смесь 12,1 г (0,05 моля) *N*-4-метоксибензил-*N*-4'-метоксифениламина, 5,3 г (0,1 моль) акрилонитрила и 15 мл уксусной кислоты нагревают на сплаве Вуда при 120—125° в течение 6—7 часов. Отгоняют избыток акрилонитрила и уксусной кислоты, остаток перегоняют в вакууме. Выход 10,3 г (70%); т. кип. 224—226°/1 мм; d_4^{20} 1,1453; n_D^{20} 1,5870. M_{R_D} найдено 86,97, вычислено 86,62. Найдено %: С 73,25; Н 7,02; N 9,22. $C_{18}H_{20}N_2O_2$. Вычислено %: С 72,95; Н 6,80; N 9,46.

N-4-Метоксибензил-*N*-4'-метоксифенилпропилендиамин (VII). К 5,2 г (0,13 моля) литийалюмогидрида в 100 мл абсолютного эфира при охлаждении прикапывают 20 г (0,067 моля) *N*-β-цианэтил-*N*-4-метоксибензил-*N*-4'-метоксифениламина в 150 мл абсолютного эфира. Смесь нагревают в течение 24 часов, после чего добавляют 30 мл воды, отделяют эфирный слой и сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 13 г (64,6%); т. кип. 215—216°/1 мм; d_4^{20} 1,1160; n_D^{20} 1,5908. M_{R_D} найдено 91,30, вычислено 90,29. Найдено %: С 71,84; Н 8,17; N 9,03. $C_{18}H_{24}N_2O_2$. Вычислено %: С 71,96; Н 8,05; N 9,32.

N-4-Метоксибензил-*N*-4'-метоксифенил-*N'*,*N'*-диметилпропилендиамин (II). К 9,2 мл 85%-ной муравьиной кислоты при охлаждении приливают 12 г (0,04 моля) *N*-4-метоксибензил-*N*-4'-метоксифенилпропилендиамина и затем 17,3 мл формалина. Кипятят 8 часов, добавляют 42 мл 4 н соляной кислоты, отгоняют большую часть растворителя и остаток обрабатывают 30%-ным раствором едкого натра до щелочной реакции. Дважды экстрагируют эфиром и эфирные выходы щелочной реакции. Затем экстрагируют сернокислым натрием. После отгонки тяжки сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 5,2 г (40%); т. кип. 219—221°/1 мм; d_4^{20} 1,0772; n_D^{20} 1,5696. M_{R_D} найдено 99,98, вычислено 100,04. Найдено %: С 72,94; Н 8,61; N 8,31. $C_{20}H_{28}N_2O_2$. Вычислено %: С 73,13; Н 8,58; N 8,52.

Гидрохлориды 2-(*N*-4-алкоксибензил-4'-алкоксифениламино)метилмидазолинов (III). Смесь 0,01 моля 4-алкоксибензил-4'-алкоксифениламина, 1,55 г (0,01 моля) гидрохлорида 2-хлорметилмидазолина и 20 мл абсолютного этанола нагревают на водяной бане в течение 7—8 часов. Затем отгоняют часть растворителя и добавляют 50 мл

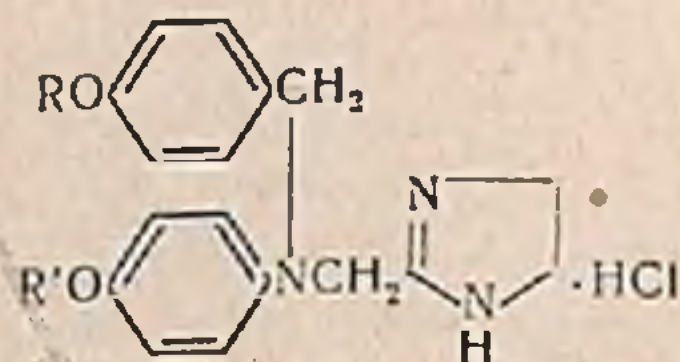
Таблица 2



R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	МКД		А н а л и з. %						Т. пл. гидро- хлорида, °C
								найдено	вычислено	C		H		N		
										найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	67,0	199—201/1	C ₁₉ H ₂₆ N ₂ O ₂	1,0662	1,5748	94,48	95,43	72,27	72,57	8,20	8,33	8,52	8,90	129—130
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	58,4	203—205/1	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₂	1,0628	1,5678	101,03	100,04	72,99	73,13	8,64	8,59	8,49	8,53	125—126
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	66,5	206—208/1	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₂	1,0540	1,5625	101,14	100,04	73,36	73,13	8,85	8,59	8,25	8,53	128—129
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	65,0	208—210/1	C ₂₁ H ₃₀ N ₂ O ₂	1,0511	1,5618	105,64	104,66	73,52	73,67	9,04	8,83	8,40	8,18	118—119
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	59,5	203—205/1	C ₂₁ H ₃₀ N ₂ O ₂	1,0507	1,5608	105,52	104,66	73,60	73,67	8,96	8,83	8,41	8,18	—
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	60,3	204—206/1	C ₂₂ H ₃₂ N ₂ O ₂	1,0347	1,5542	110,45	109,28	74,33	74,12	9,33	9,04	8,12	7,85	—
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	61,7	208—210/1	C ₂₂ H ₃₂ N ₂ O ₂	1,0423	1,5580	110,27	109,28	73,87	74,12	9,26	9,04	8,18	7,85	—
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	62,6	209—211/1	C ₂₃ H ₃₄ N ₂ O ₂	1,0523	1,5531	112,70	113,89	74,30	74,52	9,06	9,25	7,18	7,55	—

абсолютного эфира. Выпавшие кристаллы фильтруют и для удаления гидрохлорида непрореагировавшего амина промывают теплой (40—45°) водой (табл. 3).

Таблица 3



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
					C		H		N		Cl	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	40,5	210—211	C ₁₉ H ₂₄ ClN ₃ O ₂	63,22	63,06	6,47	6,68	11,33	11,61	9,94	9,79
C ₂ H ₅	CH ₃	46,6	215—216	C ₂₀ H ₂₆ ClN ₃ O ₂	63,57	63,90	6,67	6,97	11,56	11,19	9,17	9,43
CH ₃	C ₂ H ₅	40,7	229—230	C ₂₀ H ₂₆ ClN ₃ O ₂	63,91	63,90	6,93	6,97	11,50	11,19	9,57	9,43
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	35,2	202—204	C ₂₁ H ₂₈ ClN ₃ O ₂	64,39	64,68	7,61	7,23	10,51	10,71	8,72	9,09

Гидрохлорид этилового иминоэфира β-(N-4'-метоксибензил-N-4'-метоксифенил)аминопропионовой кислоты (IX). В смесь 7,1 г (0,024 моля) N-β-цианэтил-N-4-метоксибензил-N-4'-метоксифениламина, 1,1 г (0,024 моля) абсолютного этанола и 20 мл абсолютного эфира при охлаждении водой пропускают ток сухого хлористого водорода до насыщения. Раствор оставляют на ночь. Затем отгоняют часть растворителя и к остатку добавляют абсолютный ацетон. Выпавшие кристаллы фильтруют и перекристаллизовывают из абсолютного ацетона. Выход 4,1 г (45,4%); т. пл. 140—141° (с разложением). Найдено %: C 63,83; H 6,97; N 7,65. C₂₀H₂₇N₃O₃Cl. Вычислено %: C 63,40; H 7,19; N 7,40.

Гидрохлорид 2-(N-4-метоксибензил-N-4'-метоксифениламино)-этилимидазолина (IV). Смесь 3,7 г (0,01 моля) гидрохлорида этилового иминоэфира β-(N-4-метоксибензил-N-4'-метоксифенил)аминопропионовой кислоты, 0,6 г (0,01 моля) безводного этилендиамина и 20 мл абсолютного этанола нагревают в течение 6—8 часов. Затем в смесь пропускают ток сухого хлористого водорода до кислой реакции. Гидрохлорид этилендиамина отфильтровывают, выпаривают часть фильтрата, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из абсолютного этанола. Выход 0,9 г (24,5%); т. пл. 179—180°. Найдено %: C 63,84; H 6,63; N 11,30; Cl 9,80. C₂₀H₂₆N₃O₂Cl. Вычислено %: C 63,90; H 6,97; N 11,19; Cl 9,43.

ՄԻ ՔԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ 4-ԱԼԿՈՔՍԻԲԵՆԶԻԼ- ԵՎ 4-ԱԼԿՈՔՍԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Լ. Վ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ Ե Զ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հսկանքի տամբինալին հատկությունները փորձարկելու նպատակով սինթեզված են 4-ալկոքսիբենզիլ և 4-ալկոքսիֆենիլ խմբեր պարունակող քառատեղակարված էթիլեն- և պրոպիլենդիամիններ և խմբադուրի ածանցյալներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. Bovet, R. Horclois, F. Walthert, C. r. soc. biol., 138, 99 (1944); [C. A., 39, 3070^b (1945)].
2. H. L. Friedman, A. V. Tolstouhov, пат. США 2465,865 (1949); [C. A., 43, 6224d (1949)].
3. R. Meter, K. Bucher, Experientia, 2, 140 (1946); [C. A., 40, 5134^b (1946)]; R. Meter, Ann. N. Y. Acad. Sci., 50, 1161 (1950); [C. A., 44, 8541b (1950)].
4. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ, 36, 21 (1952).
5. W. Eschweiller, Ber., 38, 880 (1905).
6. W. W. Klarer, E. Urech, Helv. Chim. Acta, 27, 1762 (1944).
7. J. Cusic, пат. США 2,772,289 (1956); [C. A., 52, 1288b (1958)].
8. M. Julla, J. Igolen, Bull. soc. chim. France, 1962, 1056.
9. А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Арм. хим. ж., 22, 140 (1969).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XXX. 2,2-ДИМЕТИЛ- И 2,2,8-ТРИМЕТИЛ-4-ОКСИ-1,2,3,4,4а,5,8,9-ОКТА-ГИДРО-6Н-БЕНЗ(1)ИНДОЛО(2,3-*g*)ИНДОЛИЗИНЫ

А. П. БОЯХЧЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 6 VI 1969

Описан синтез 2,2-диметил- и 2,2,8-триметил-4-окси-1,2,3,4,4а,5,8,9-октагидро-6Н-бенз(1)индоло(2,3-*g*)индолизинов (III), являющихся структурными аналогами эритриновых алкалоидов.

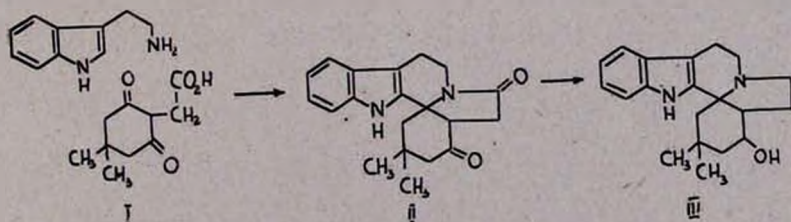
Рис. 1, библи. ссылок 3.

Эритриновые алкалоиды привлекают внимание химиков своеобразием строением, а также своими биологическими свойствами.

Алкалоиды этой группы являются курарезирующими агентами, однако, в отличие от других веществ подобного действия, как природных, так и синтетических, не имеют четвертично-аммониевой группы; они проявляют курареподобное действие в виде гидрохлоридов и, вследствие этого, эффективны при оральном введении, что является их существенным преимуществом по сравнению с другими мышечными релаксантами.

Основным фрагментом эритриновых алкалоидов является трициклическая бенз(1)индолизиновая система, которая в молекулах алкалоидов этой группы конденсирована с бензольным или ненасыщенным лактонным кольцом. Ханом с сотрудниками [1] была отмечена аналогия в строении карболиновых и изохинолиновых алкалоидов; в одной из этих групп пиридиновое кольцо конденсировано с индольным, а в другой — с бензольным ядром. Руководствуясь этой аналогией, можно предположить возможность нахождения в природе индольных аналогов ароматических эритриновых алкалоидов, в которых бенз(1)индолизиновая система конденсирована с индольным ядром. Насколько нам известно, в литературе нет сведений об обнаружении алкалоидов такого строения. Первое соединение этого ряда было получено Мондоном синтетически, конденсацией триптамина с 2-эксциклогексенлуксусной кислотой [2].

Нами начата работа по синтезу и сравнительному изучению индольных аналогов эритриновых алкалоидов. В настоящем сообщении описывается синтез 2,2-диметил- и 2,2,8-триметил-4-окси-1,2,3,4,4а,5,8,9-октагидро-6Н-бенз(1)индоло(2,3-*g*)индолизинов (III), проведенный по схеме:



Исходная 2,6-диоксо-4,4-диметилциклогексилуксусная кислота I получена по прописи Розенмунда с сотрудниками [3]. Конденсация ее с триптамином и α -метилтриптамином проводилась в ксилоле при 180° . В ИК спектрах продуктов конденсации, хроматографически однородных и соответствующих по составу формуле II ($R=H$ и CH_3), имеются полосы поглощения кетонной и амидной карбонильных групп и индольной имино-группы. УФ спектры (см. рис.) свидетельствуют о наличии индольного хромоформа.

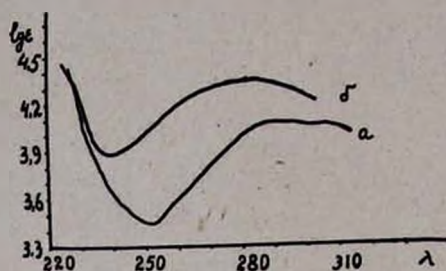
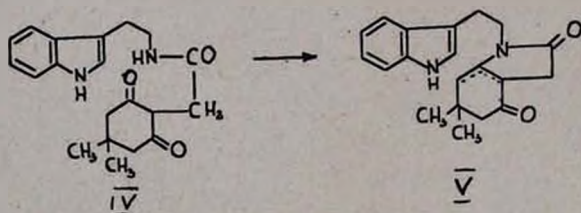


Рис. УФ спектры этанольных растворов:
а — II, $R=H$; б — II, $R=CH_3$.

Тот же состав и сходную спектральную характеристику должны иметь и ненасыщенные лактамы V, которые могли образоваться в результате лактамизации и последующей дегидратации промежуточных триптамидов IV:



Найдено, что продукты конденсации не дают окрашивания с реактивом Эрлиха и не присоединяют водорода в присутствии платинового катализатора при комнатной температуре и атмосферном давлении; тем самым подтверждается строение II и исключается формула V.

Восстановление лактамов II алюмогидридом лития с хорошими выходами дало основания III, охарактеризованные в виде гидрохлоридов. С кислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина эти основания не дают динитрофенилгидразонов, образования которых следовало ожидать, если бы основания были продуктами восстановления ненасыщенных лактамов V.

В ИК спектрах оснований III имеются полосы поглощения имино- и гидроксильной групп.

Экспериментальная часть

2,2-Диметил-4,6-диоксо-1,2,3,4,4а,5,8,9-октагидро-6Н-бенз(і)индоло (2,3-г)индолизин (II, R=H). Смесь 2 г (0,01 моля) 2,6-диоксо-4,4-диметилциклогексилуксусной кислоты с 1,6 г (0,01 моля) триптамина кипятилась в ксилоле 5 часов в токе азота. Ксилол отогнан, остаток растворен в хлороформе, хлороформный раствор промыт разбавленным раствором щелочи, водой, разбавленной соляной кислотой, вновь водой и высушен безводным сернокислым натрием. После отгонки хлороформа получено 2,8 г масла, которое закристаллизовалось при растирании с петролейным эфиром. Перекристаллизацией из водного метанола получено 2 г (62%) светло-желтого порошкообразного вещества с т. пл. 246°. Хроматографирование в тонком слое окиси алюминия (хлороформ—этанол, 9:1) дало одно пятно с R_f 0,69. ИК спектр: ν 1630 ($\text{CO}_{\text{амид.}}$), 1740 ($\text{CO}_{\text{кет.}}$), 3220 см^{-1} ($\text{NH}_{\text{индолин.}}$). Найдено %: С 74,44; Н 7,07; N 8,83. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 74,53; Н 6,83; N 8,69.

2,2,8-Триметил-4,6-диоксо-1,2,3,4,4а,5,8,9-октагидро-6Н-бенз(і)индоло(2,3-г)индолизин (II, R=CH₃). Конденсацией 3,5 г (0,017 моля) 2,6-диоксо-4,4-диметилциклогексилуксусной кислоты с 3,08 г (0,017 моля) α -метилтриптамина описанным выше способом получено 3,9 г (66%) лактама II ($\text{R}=\text{CH}_3$) с т. пл. 208°. R_f 0,73 (хлороформ—спирт, 9:1). ИК спектр: ν 1650 ($\text{CO}_{\text{амид.}}$), 1700—1725 ($\text{CO}_{\text{кет.}}$), 3230 см^{-1} ($\text{NH}_{\text{индолин.}}$). Найдено %: С 74,84; Н 7,05; N 8,22. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 7,14; N 8,33.

2,2-Диметил-4-окси-1,2,3,4,4а,5,8,9-октагидро-6Н-бенз(і)индоло(2,3-г)индолизин (III, R=H). К раствору 3,2 г (0,08 моля) алюмогидрида лития в 100 мл эфира добавлен раствор 6,6 г (0,02 моля) лактама II ($\text{R}=\text{H}$) в смеси с 30 мл диоксана, 50 мл анизол и 100 мл абсолютного эфира. Реакционная смесь кипятилась 10 часов, затем была разложена 15 мл воды. Осадок гидроокисей металлов отделен, промыт эфиром и вытяжки присоединены к основному раствору. После сушки и частичного удаления растворителей добавлением эфирного раствора хлористого водорода осаждено 5,5 г (77,7%) гидрохлорида. Гидрохлорид переведен в основание, которое очищено пропусканием его хлороформного раствора через колонку с окисью алюминия. Концентрирование хлороформного раствора и растирание полученного маслообразного продукта с сухим эфиром дало чистое кристаллическое основание с т. пл. 82—83° (с разложением). Хроматографирование в тонком слое силикагеля (хлороформ—этанол, 9:1) дало одно пятно с R_f 0,66. ИК спектр: ν 3300—3350 (OH -группа), 3230 см^{-1} ($\text{NH}_{\text{индолин.}}$). Найдено %: С 77,62; Н 8,55; N 8,74. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: С 77,41; Н 8,38; N 9,03. Гидрохлорид (из эфира), т. пл. 146°. Найдено %: Cl 10,46. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$. Вычислено %: Cl 10,27.

2,2,8-Триметил-4-окси-1,2,3,4,4а,5,8,9-октагидро-6Н-бенз (I)-ин-
доло(2,3-г)индолизин (III, $R=CH_3$). Описанным выше способом, вос-
становлением 2 г (0,006 моля) лактама II ($R=CH_3$) 0,9 г (0,024 моля)
алюмогидрида лития, получено 2 г (93,4%) гидрохлорида основания
III ($R=CH_3$). Свободное основание после хроматографической очистки
было выделено в виде вязкого желтого масла, которое не удалось
закристаллизовать. R_f 0,59 (в тонком слое силикагеля, хлороформ—
этанол, 9:1). ИК спектр; ν 3280 (ОН-группа), 3410 cm^{-1} ($NH_{индолол}$).
Найдено %: С 77,54; Н 8,60; N 8,48. $C_{21}H_{28}N_2O$. Вычислено %: С 77,77;
Н 8,64; N 8,64. Гидрохлорид (из эфира), т. пл. 123°. Найдено %:
Cl 9,93. $C_{21}H_{28}N_2O \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 9,84.

ԻՆԴՈԼԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XXX. 2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ- եվ 2,2,8-ՏՐԻՄԵԹԻԼ-4-ՕՔՍԻ-1,2,3,4,4а,5,8,9-ՕԿՏԱԼԻԴՐՈ-
-6Н-ԲԵՆԶ (I) ԻՆԴՈԼՍ (2,3-Գ) ԻՆԴՈԼԻԶԻՆՆԵՐ

Ա. Փ. ԲՈՅԽՉԻԱՆ և Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍԻԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ն Վ

Նկարագրված է 2,2-դիմեթիլ-4-օքսի-1,2,3,4,4а,5,8,9-օկտահիդրո-6Н-
բենզ(1)ինդոլա(2,3-գ)ինդոլիզինի և 2,2,8-տրիմեթիլ-4-օքսի-1,2,3,4,4а,5,8,9-
օկտահիդրո-6Н-բենզ (I) ինդոլա(2,3-գ)ինդոլիզինի սինթեզը՝ էրիտրինային
ալկալոիդների կառուցվածքային համանմաններ հանդիսացող ալդ նյութերը
սինթեզվել են նրանց կենսաբանական հատկություններն ուսումնասիրելու
նպատակով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Hahn, L. Bärwald, O. Schales, H. Werner, Lieb. Ann., 520, 107 (1935).
2. A. Mondon, G. Hasselmeyer, Chem. Ber., 92, 2552 (1959).
3. R. W. Rosenmund, H. Herzberg, H. Schütt, Chem. Ber., 87, 1258 (1954).

УДК 542.91+547.853.3

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XIV. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 2,6-ДИМЕТИЛ-4-ОКСИ-5-(*п*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)ПИРИМИДИНОВ

М. С. КРАМЕР и А. А. АРОЯН

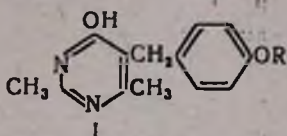
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 6 VI 1969

Взаимодействием *п*-алкоксибензилацетоуксусных эфиров с гидрохлоридом ацетамидина в присутствии метилата натрия синтезированы 2,6-диметил-4-окси-5-(*п*-алкоксибензил)пириимины, которые переведены в 4-хлор- и 4-метоксипроизводные.

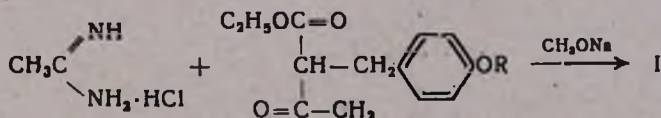
Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

В продолжение начатых работ по синтезу производных пириимидина [1] мы задались целью исследовать некоторые реакции ряда оксипирииминов, отличающихся от ранее синтезированных наличием во втором положении метильной группы, с общей формулой:



$R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, \text{изо-}C_3H_7, C_4H_9, \text{изо-}C_4H_9.$

Синтез 2,6-диметил-4-окси-5-(*п*-алкоксибензил)пирииминов проведен циклизацией эквимолекулярных количеств *п*-алкоксибензилацетоуксусных эфиров с гидрохлоридом ацетамидина в присутствии метилата натрия.



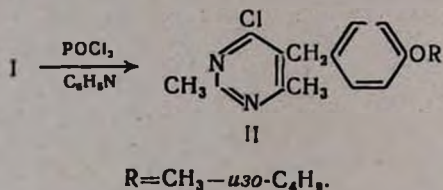
Оксипириимины — белые кристаллические вещества, не растворимые в воде и в органических растворителях — получают с 65—70% выходами. Попытка повысить их выходы при помощи увеличения количества метилата натрия или гидрохлорида ацетамидина не дала удовлетворительных результатов. Такие же результаты получаются и при применении этилата натрия.

Осаждение оксипроизводных пириимидина из водных растворов их натриевых солей следует проводить при pH не ниже 6—7. Избыток уксусной кислоты приводит к растворению значительной части продукта реакции.

Аналогичную циклизацию на примере ацетоуксусного эфира и ацетамида в присутствии водного раствора едкого натра проводили Фостер и Снайдер [2]. Мы также попытались получить вышеуказанные 4-оксипиримидины этим методом, однако выходы последних не превышали 15—20%.

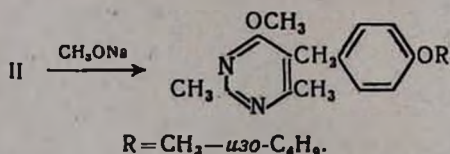
Необходимые для циклизации *n*-алкоксибензилацетоуксусные эфиры получены взаимодействием ацетоуксусного эфира с *n*-алкоксибензилхлоридами [3], а гидрохлорид ацетамида — из ацетонитрила по известной прописи [4].

Нагреванием 2,6-диметил-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидинов с избытком хлорокиси фосфора были синтезированы 4-хлорпиримидины с 85—90% выходами



При этом важна температура реакции, так как повышение ее до температуры кипения хлорокиси фосфора приводит к образованию маслообразных некристаллизующихся продуктов. Для успешной кристаллизации хлоридов необходимо тщательное удаление из реакционной среды хлорокиси фосфора. 2,6-Диметил-4-хлор-5-(*n*-изопропокси- и *n*-бутоксibenзил)пиримидины удалось закристаллизовать лишь после вакуум перегонки.

Взаимодействие 4-хлорпиримидинов с метилатом натрия в среде метанола приводит к замещению хлора на метоксильную группу.



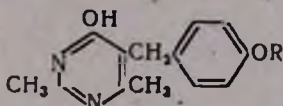
Полученные с 55—60% выходами 2,6-диметил-4-метокси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины перегоняются без разложения и при стоянии кристаллизуются. Чистота и индивидуальность последних подтверждены данными элементарного анализа и хроматографией в тонком слое окиси алюминия II активности в системе эфир—петролейный эфир (1 : 1).

Экспериментальная часть

2,6-Диметил-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины (I). К охлажденному раствору метилата натрия, приготовленному из 4,6 г (0,2 г-ат) натрия и 100 мл метанола, прибавляют последовательно 9,45 г (0,1 моля) гидрохлорида ацетамида [4] и 0,1 моля *n*-алкоксибензилацетоуксусного эфира [3]. Реакционную смесь нагревают при

перемешивании на водяной бане 2—3 часа. После отгонки растворителя остаток растворяют в 50 мл воды и водный раствор осторожно подкисляют ледяной уксусной кислотой при охлаждении до $\text{pH}=6-7$. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, хорошо промывают холодной водой, высушивают и перекристаллизовывают из этилового спирта (табл. 1).

Таблица 1

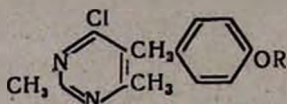


R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				С		Н		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH_3	69,5	168—169	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	68,81	68,83	7,00	6,60	11,30	11,46
C_2H_5	64,8	189—190	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	69,70	69,74	7,28	7,02	11,15	10,84
C_3H_7	71,6	155—156	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	70,57	70,56	7,60	7,36	10,57	10,20
изо- C_3H_7	72,0	149—150	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	70,70	70,56	7,15	7,36	10,00	10,20
C_4H_9	75,4	165—166	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	71,50	71,29	8,00	7,74	9,45	9,77
изо- C_4H_9	70,5	145—146	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	70,90	71,29	7,70	7,74	9,81	9,77

2,6-Диметил-4-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины (II). К 30 г (0,2 моля) свежеперегнанной хлорокиси фосфора прибавляют 1,58 г (0,02 моля) пиридина и 0,02 моля 2,6-диметил-4-окси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидина. Смесь нагревают на водяной бане с обратным холодильником 10—12 часов. После отгонки избытка хлорокиси фосфора остаток выливают на мелко измельченный лед и оставляют на 1—2 дня в холодильнике до кристаллизации продукта. Полученные кристаллы отфильтровывают, хорошо промывают водой и высушивают на воздухе (табл. 2).

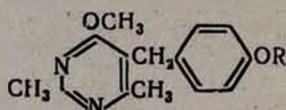
2,6-Диметил-4-метокси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины (III). Смесь раствора метилата натрия [2,3 г (0,01 г-ат) натрия, 30 мл метанола] и 0,01 моля 2,6-диметил-4-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидина нагревают 1 час на водяной бане. Образовавшийся осадок хлористого натрия отфильтровывают, отгоняют растворитель, к остатку прибавляют воду и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают над безводным сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %	
					Cl	
					найденно	вычислено
CH ₃	85,6	—	95—96	C ₁₄ H ₁₃ ClN ₂ O	13,81	13,49
C ₂ H ₅	90,5	—	89—90	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₂ O	12,85	12,81
C ₃ H ₇	93,3	—	78—79	C ₁₆ H ₁₉ ClN ₂ O	12,54	12,19
изо-C ₃ H ₇	87,4	184—185	90—92	C ₁₆ H ₁₉ ClN ₂ O	13,92	12,19
C ₄ H ₉	75,0	190—192	40—41	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ O	11,43	11,63
изо-C ₄ H ₉	89,5	—	110—111	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ O	11,83	11,63

Таблица 3



R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Т. пл., °C	R _f	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
						C		H		N	
						найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено
CH ₃	56,5	145—147	—	0,51	C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₂	69,60	69,74	6,92	7,02	11,01	10,85
C ₂ H ₅	53,2	152—155	51—52	0,55	C ₁₆ H ₂₃ N ₂ O ₂	71,03	70,56	7,85	7,38	10,35	10,28
C ₃ H ₇	60,0	166—168	45—46	0,58	C ₁₇ H ₂₇ N ₂ O ₂	71,50	71,29	7,40	7,74	9,70	9,77
изо-C ₃ H ₇	62,9	157—158	65—66	0,59	C ₁₇ H ₂₇ N ₂ O ₂	71,00	71,29	7,33	7,74	9,70	9,77
C ₄ H ₉	57,5	175—180	47—48	0,60	C ₁₈ H ₂₉ N ₂ O ₂	71,56	71,96	8,01	8,05	8,95	9,32
изо-C ₄ H ₉	58,7	176—178	42—43	0,65	C ₁₈ H ₂₉ N ₂ O ₂	72,32	71,96	8,06	8,05	9,35	9,32

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱԾԱՆՅՑԱԼՆԵՐ

XIV. 2,6-ԴԻՄԵԹԻԼ-4-ՕՔՍԻ-5-(պ-ԱԼԿՕՔՍԻՔՆԵԶՈՒ) ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

Մ. Ս. ԿՐԱՄԵՐ Է 2. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Շարունակելով հետազոտությունները պիրիմիդինի ածանցյալների բնագավառում, ալ-ալկոքսիրենզվիացետոքացախաթթվի էսթերների և ացետամիդինի հիդրոքլորիդի փոխազդեցությամբ նատրիումի մեթիլատի ներկայու-

թլամբ սինթեզել ենք 2,6-դիմեթիլ-4-օքսի-5-(պ-ալկիօքսիբենզիլ)պիրիմիդիններ, Վերջիններս ֆոսֆորի օքսիքլորիդի ավելցուկի հետ տաքացնելիս ջրալին բաղնիքի վրա փոխարկվել են 85—90%₀ ելքերով համապատասխան 4-քլոր-ածանցյալներին, 4-Քլորպիրիմիդինների և նաարիումի մեթիլատի փոխազդեցությամբ մեթանոլի միջավայրում սինթեզել ենք 2,6-դիմեթիլ-4-մեթօքսի-5-(պ-ալկիօքսիբենզիլ)պիրիմիդիններ, որոնք թորվելուց հետո բլուրեղանում են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, М. С. Крамер, Арм. хим. ж., 20, 218 (1967); А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Р. А. Мелик-Оганджян, там же, 20, 61 (1967).
2. H. M. Foster, H. R. Snyder, J. Am. Chem. Soc., 76, 121 (1954).
3. Л. В. Гюльбудагян, Р. В. Карапетян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 145 (1959).
4. А. В. Докс, „Синтезы органических препаратов“, Сб. I, 1949, стр. 66.

СИНТЕЗ α, ω -ДИ(АЦИЛОКСИ)ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

М. О. МЕЛИКЯН, Д. А. ТЕРГАЗАРОВА и М. М. ВАРТАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 29 IV 1969

С помощью реакции теломеризации из полиорганосилоксанов и ангидридов одноосновных органических кислот в присутствии катализаторов ($ZnCl_2$ или $HClO_4$) и в их отсутствии синтезированы и охарактеризованы α, ω -ди(ацилокси)гексатилтрисилоксаны, α, ω -ди(ацетокси)триметилтриэтил- и α, ω -ди(ацетокси)триэтилтрипропилтрисилоксаны.

Табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Среди способов получения полиорганосилоксановых полимеров за последние годы особое значение приобретает метод гетерогенной поликонденсации.

Этот способ дает широкие возможности, сочетая в полимерной цепи различные силоксановые звенья, получать полиорганосилоксановые полимеры с заданной структурой и, кроме того, сочетая полиорганосилоксановые цепи с чисто органическими, т. е. углеродными цепями, получать смешанные кремнийорганические—органические полимеры, к которым в последнее время со стороны исследователей проявляется все больший интерес, поскольку они сочетают в себе свойства кремнийорганических и органических полимеров: высокую теплостойкость, свойственную кремнийорганическим полимерам, хорошие пластичные, адгезионные и механические свойства, присущие органическим полимерам.

В виду того, что для гетерогенной поликонденсации важное значение приобретает синтез полиорганосилоксанов с концевыми функциональными группами, способными вызвать реакции конденсации, нам представлялись интересными исследования в области синтеза таких полиорганосилоксанов [1].

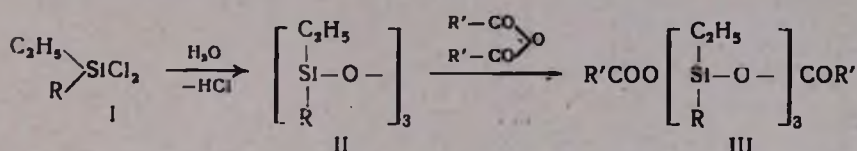
Настоящая работа посвящена получению полиорганосилоксанов с концевыми ацетокси- и другими ацилокси-группами.

Хотя первый ацетоксисилан—тетраацетоксисилан получен еще в 1881 г. Ладебургом из четыреххлористого кремния и уксусной кислоты, только в 1947 г. начинают разрабатываться различные методы получения мономерных ацетоксисиланов, из которых наиболее удобными являются методы, основанные на взаимодействии галогенпроизводных силанов с кислотами, их солями или ангидридами [2]. Что касается получения ацетоксиполиорганосилоксанов, то такие работы начинают появляться в виде отдельных патентных описаний примерно с 1960 г. [3]. Согласно этим описаниям, ацетоксиполиорганосилоксаны выделены не в чистом виде, а в виде смесей, полученных путем конденсации различных смесей полиорганосилоксанов с концевыми гидроксильными группами с мономерными ацетоксисиланами.

Из известных способов, относящихся к получению α, ω -диацетоксиполиорганосилоксанов из циклосилоксанов и ангидридов кислот имелись только две работы [4, 5],

в которых описывается получение α,ω -диацетоксиполиметилсилоксанов взаимодействием октаметилциклотетрасилоксана с избытком уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты [4] или хлорного железа [5] в качестве катализатора. В обоих случаях с небольшими выходами образуются смеси олигомеров.

Нами предложены способы получения α,ω -ди(ацилокси)полиорганосилоксанов теломеризацией полиорганоциклосилоксанов с ангидридами одноосновных органических кислот (мольное соотношение 1:1) как в присутствии катализатора (ZnCl_2 или HClO_4), так и в его отсутствии, согласно следующей схеме:



1. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; 2. $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; 3. $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{R}'=\text{CH}_3$;
4. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; 5. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{C}_3\text{H}_7$; 6. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{C}_4\text{H}_9$;
7. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}'=\text{C}_5\text{H}_{11}$.

В отсутствие катализатора (способ А) реакция велась при 250° в запаянных стеклянных ампулах. В присутствии ZnCl_2 (способ Б)—при 100° , а в присутствии HClO_4 (способ В)—при комнатной температуре.

В 1966 г. по предложенному нами методу были получены и охарактеризованы α,ω -ди(ацилокси)полиорганосилоксаны. Полученные данные не публиковались, так как нами были представлены заявки на авторские свидетельства. Вопрос об авторских свидетельствах находился в процессе разрешения, когда в литературе появилось сообщение [6] о получении олигомеров полиметилацетоксисилоксанов взаимодействием октаметилциклотетрасилоксана с уксусным ангидридом в отсутствие катализатора и в присутствии ZnCl_2 и FeCl_3 .

Экспериментальная часть

Исходные полиорганоциклосилоксаны II получены гидролизом соответствующих диалкилдихлорсиланов I по описанной в литературе методике [7, 8]. Этилметил- и этилпропилдихлорсиланы получены с помощью реакции Гриньяра из этилтрихлорсилана.

α,ω -ди(Ацилокси)полиорганосилоксаны (III). Метод А. Смесь 0,1 моля гексаалкилциклотрисилоксана II и 0,1 моля ангидрида одноосновной карбоновой кислоты нагревалась в запаянной стеклянной ампуле при 250° 5 часов. После отгонки не вступивших в реакцию гексаалкилциклотрисилоксана и ангидрида кислоты продукт перегонялся в вакууме.

Метод Б. Перемешиваемая смесь 0,1 моля гексаалкилциклотрисилоксана II, 0,1 моля ангидрида одноосновной карбоновой кислоты и 0,74 г обезвоженного ZnCl_2 нагревалась с обратным холодильником при 100° 6 часов. После отгонки не вступивших в реакцию гексаалкилциклотрисилоксана и ангидрида кислоты продукт перегоняется в вакууме.

Вещества III		Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D	
R	R'					найдено	вычислено
C ₃ H ₅	CH ₃	114/1	C ₆ H ₁₄ O ₆ Si ₃	1,4270	0,9920	105,78	106,12
CH ₃	CH ₃	87—90/0,5	C ₁₃ H ₃₀ O ₆ Si ₃	1,4145	0,9881	92,80	92,23
C ₃ H ₇	CH ₃	138—139/0,5	C ₁₆ H ₄₂ O ₆ Si ₃	1,4311	0,9706	120,23	120,01
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	127/0,1	C ₁₈ H ₄₀ O ₆ Si ₃	1,4300	0,9812	114,99	115,38
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	177—180/2	C ₂₀ H ₄₄ O ₆ Si ₃	1,4318	0,9698	124,27	124,64
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	161/0,5	C ₂₂ H ₄₈ O ₆ Si ₃	1,4339	0,9603	133,60	133,90
C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₁	190—192/1	C ₂₄ H ₅₂ O ₆ Si ₃	1,4362	0,9531	142,99	143,16

Таблица

Выход, %			А н а л и з, %							
способ А	способ Б	способ В	С		Н		Si		R'—COO—	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
33,0	63,5	30,1	46,78	47,02	8,81	8,88	20,53	20,62	28,71	28,89
—	28,0	—	42,38	42,59	8,72	8,27	22,98	22,98	—	—
16,8	42,0	—	50,59	50,62	9,41	9,39	18,25	18,69	25,83	26,19
22,4	44,8	21,5	49,63	49,49	9,29	9,23	19,38	19,29	33,73	33,45
14,0	45,4	—	51,62	51,68	9,61	9,54	18,01	18,13	—	—
29,2	41,0	—	53,14	53,61	9,75	9,82	16,55	17,10	—	—
20,6	46,8	—	55,30	55,33	10,21	10,06	15,70	16,18	—	—

Метод В. К смеси 0,1 моля гексаалкилциклотрисилоксана II и 0,1 моля ангидрида одноосновной кислоты при комнатной температуре прикапывалось 0,1 мл хлорной кислоты. При этом происходило моментальное исчезновение слоев и разогревание смеси. После удаления хлорной кислоты продувкой сухого азота и отгонки не вошедших в реакцию ангидрида и гексаалкилциклотрисилоксана продукт перегонялся в вакууме.

Выходы, некоторые физические константы и данные элементарного анализа α, ω -ди(ацилокси)полиорганосилоксанов приведены в таблице.

α, ω -ГІІ(ԱՅԻԼՕՔՍԻ)ՊՈԼԻՕՐԳԱՆԱՍԻԼՕՔՍԱՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Մ. Հ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ, Դ. Ա. ՏԵՐԳԱԶԱՐՈՎԱ և Մ. Մ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նկարագրված է պոլիօրգանացիկլոսիլօքսաններից և միահիմն օրգանական թթուների անհիդրիդներից տեղումերիզացիայի ռեակցիայով α, ω -դի(ացիլօքսի)պոլիօրգանացիկլոքսանների ստացումը:

Այս մեթոդով ստացել և նկարագրել ենք α, ω -դի(ացետօքսի)-, α, ω -դի(պրոպիոնիլօքսի)-, α, ω -դի(բուտիրիլօքսի)-, α, ω -դի(վալերիլօքսի)-, α, ω -դի(կապրոնիլօքսի) հեքսաէթիլտրիսիլօքսանները, α, ω -դի(ացետօքսի)տրիմէթիլտրիէթիլ- և α, ω -դի(ացետօքսի)տրիէթիլտրիպրոպիլտրիսիլօքսանները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Андрианов, В. В. Астахин, М. О. Меликян, Н. Г. Мушегян, В. К. Пыжов, ЖОХ, 35, 2020 (1965); 36, 1850 (1966); Арм. хим. ж., 21, 317 (1968).
2. Э. В. Белякова, Усп. хим., 29, 809 (1960).
3. Пат. США, 3,032,532 [С. А., 57, 11236a (1962)]; 3,035,016 [С. А. 59, 15464g (1963)]; 3,077,465 [С. А., 58, 14275d (1963)]; 3,061,575 [С. А., 58, 11559b (1963)]; 3,105,061 [С. А., 60, 689c (1964)]; Франц. пат. 1,370,884 [С. А., 62, 720b (1965)].
4. Пат. США 2,910,496 (1959); [С. А., 54, 7561a (1960)].
5. Авт. свид. СССР 176, 893 (1966); [С. А., 64, 12723a (1966)].
6. С. Н. Борисов, Н. Г. Свиридова, J. Organometal. Chem. II (I), 27 (1968) [С. А., 68, 29773v (1968)].
7. К. А. Андрианов, „Кремнийорганические соединения“, Москва, Госхимиздат, 1955, стр. 345.
8. К. А. Андрианов, М. А. Сипягина, Т. А. Угарова, ЖОХ, 29, 4061 (1959).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.842+677.044.312

КАРБОНИЗАЦИЯ МЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ
 В ПЕННОМ АППАРАТЕ

II. АБСОРБЦИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ПУЛЬПОЙ МЕТАСИЛИКАТА
 КАЛЬЦИЯ В ПЕННОМ РЕЖИМЕ

М. А. САФАРЯН и Р. С. ГАБРИЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 20 IV 1969

Показано, что степень абсорбции углекислого газа при карбонизации пульпы метасиликата кальция в пенном режиме зависит от скорости и концентрации газа; Ж:Т пульпы метасиликата, содержания CO_3^- иона в исходной пульпе, высоты слоя пены и температуры карбонизации.

Получены эмпирические формулы для расчета зависимости поглощения углекислого газа от указанных факторов.

Рис. 6, библиографических ссылок 9.

Целью работы явилось изучение процесса абсорбции углекислого газа пульпой метасиликата кальция в пенном режиме в зависимости от физико-химических и гидродинамических условий: концентрации углекислого газа в газовой фазе, Ж:Т пульпы метасиликата, температуры, линейной скорости газа в аппарате, содержания CO_3^- иона в исходной пульпе (карбонизированный метасиликат кальция).

Ниже приводятся экспериментальные данные, характеризующие степень абсорбции углекислого газа пульпой метасиликата кальция в пенном режиме при различных условиях.

Опыты проводились в двухъярусном пенном аппарате с решетками: нижней со свободным сечением 3,64 и верхней—9,64%. Высота яруса 150 мм (технологическую схему см. [1]).

Скорость газа. Для исследования влияния скорости газа в полном сечении аппарата на степень абсорбции углекислого газа были проведены опыты при разных скоростях и концентрациях газа, разных содержаниях CO_3^- иона в исходной пульпе.

Время соприкосновения частичек метасиликата кальция с углекислотой должно иметь предел, который регулируется линейной скоростью газа [2]. Опыты показали, что повышение скорости газа при одинаковых условиях приводит к понижению степени его абсорбции.

Это объясняется тем, что время соприкосновения газовой и жидкой фаз уменьшается и плохая растворимость карбоната кальция и поверхность жидкой фазы замедляют диффузию поглощаемого углекислого газа из газовой фазы [3].

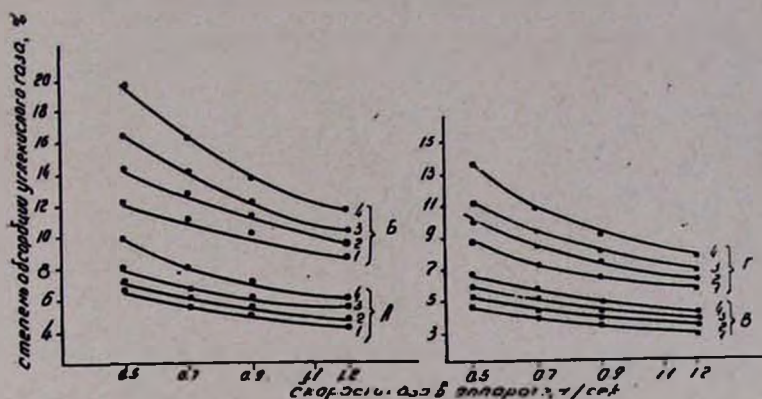


Рис. 1. Зависимость степени абсорбции углекислого газа от его скорости в полном сечении аппарата: А, Б, В, Г — концентрация газа соответственно 15, 5, 25, 10%; 1, 2, 3, 4 — степень карбонизации исходной пульпы метасиликата кальция соответственно 41,0, 30, 21, 11,5%.

На рисунке 1 показана зависимость степени абсорбции углекислого газа от скорости газа при разных его концентрациях и разных содержаниях CO_3^{2-} иона в исходной пульпе при 50° и $\text{Ж}:\text{Т} = 10:1$. При повышении скорости газа при одинаковых условиях опыта (температура, концентрация газа и т. д.) степень абсорбции углекислого газа уменьшается.

На основании обработки опытных данных степень абсорбции углекислого газа при $\text{Ж}:\text{Т} = 10:1$, температуре 50° и степени карбонизации исходной пульпы метасиликата кальция 11,5% можно подсчитать по эмпирической формуле:

$$\eta = 32,7 (c\omega)^{-0,6}. \quad (1)$$

Ж:Т пульпы метасиликата кальция. Степень абсорбции углекислого газа зависит от Ж:Т карбонизируемой пульпы, так как при разных Ж:Т пульпы число активных частичек метасиликата кальция, реагирующих с углекислотой, разное. С повышением Ж:Т пенообразование улучшается, следовательно, соприкосновение фаз повышается, но соприкосновение частичек метасиликата уменьшается по сравнению с малым Ж:Т пульпы метасиликата.

Для исследования влияния Ж:Т пульпы на степень абсорбции углекислого газа были проведены опыты с разными Ж:Т карбонизируемой пульпы в интервале $\text{Ж}:\text{Т} = 10:1 + 3,26:1$. Ниже $\text{Ж}:\text{Т} = 3,26$ пульпа не вспенивается. Опыты показали, что с понижением Ж:Т повышается степень абсорбции углекислоты.

На рисунке 2 показана зависимость степени абсорбции углекислого газа от Ж:Т карбонизированной пульпы метасиликата кальция при 50° и степени карбонизации исходной пульпы метасиликата кальция 11,5%. Обработка опытных данных показала, что степень абсорбции углекислого газа при концентрации газа 15%, температуре пульпы 50° и степени карбонизации исходной пульпы 11,5% можно подсчитать по эмпирической формуле:

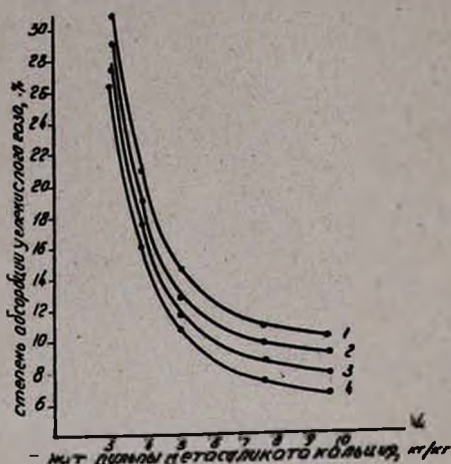


Рис. 2. Зависимость степени абсорбции углекислого газа от Ж:Т карбонизированной пульпы: 1, 2, 3, 4 — скорость газа в полном сечении аппарата соответственно 0,5, 0,7, 0,9, 1,2 м/сек.

$$\eta = 820 \left(\frac{Ж}{Т} \right)^{-3,1} + 6,5 \omega^{-0,55}. \quad (2)$$

Содержание CO_3^{--} иона в исходной пульпе метасиликата кальция. Так как в карбонизированном метасиликате кальция содержатся также карбонат кальция и аморфный кремнезем, в единичном объеме химическая емкость тем ниже, чем выше содержание CO_3^{--} иона в исходной пульпе метасиликата кальция.

Зависимость степени абсорбции углекислого газа от степени карбонизации исходной пульпы при 50° и Ж:Т = 10:1 показана на рисунке 3.

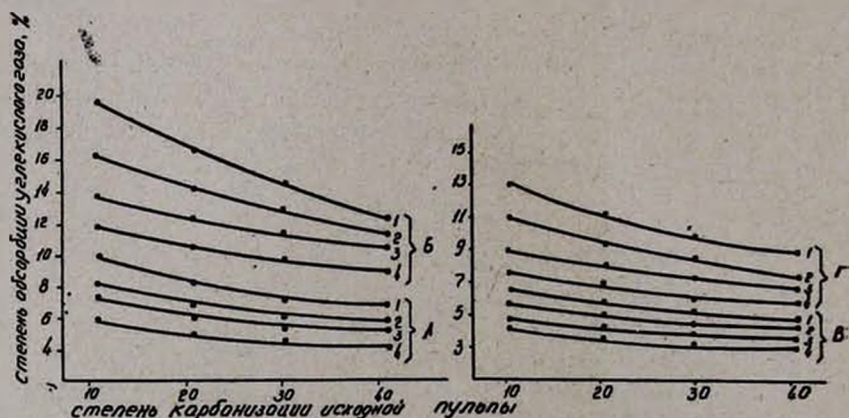


Рис. 3. Зависимость степени абсорбции углекислого газа от степени карбонизации исходной пульпы метасиликата кальция: А, Б, В, Г — концентрация газа соответственно 15, 5, 25, 10%; 1, 2, 3, 4 — скорость газа в полном сечении аппарата соответственно 0,5, 0,7, 0,9, 1,2 м/сек.

Зависимость степени абсорбции углекислого газа от концентрации, линейной скорости газа и степени карбонизации исходной пульпы

рассчитывается по следующим эмпирическим формулам, выведенным на основании опытных данных [4, 5]: при концентрации газа $c = 10-15\%$ и линейной скорости его $\omega = 0,5-0,9$ м/сек.

$$\eta = [66,92 - 2,444c - (37 - 0,85c)\omega] \cdot K^{(-0,0203c + 0,0463)\omega - (0,0172c - 0,263)} \quad (3)$$

при концентрации газа $c = 15-25\%$ и линейной скорости его $\omega = 0,5-0,9$ м/сек.

$$\eta = [66,92 - 2,444c - (37 - 0,85c)\omega] \cdot K^{(0,0203c + 0,0463)\omega + (1,04 + 0,0396c)} \quad (4)$$

при $c = 10-15\%$ и $\omega = 0,9-1,2$ м/сек.

$$\eta = [42,8 - 1,88c - (19,4 - 1,14c)\omega] \cdot K^{(0,02c - 0,02)\omega + (0,256 - 0,012c)} \quad (5)$$

при $c = 15-25\%$ и $\omega = 0,9-1,2$ м/сек.

$$\eta = [4,422c - 51,73 - (4,077c - 58,825\omega)] \cdot K^{(0,081c - 1,205)\omega - (0,096c - 1,2)} \quad (6)$$

при $c = 5\%$ и $\omega = 0,5-0,9$ м/сек.

$$\eta = (80,1 - 64,25\omega) \cdot K^{0,4125\omega - 0,571} \quad (7)$$

при $c = 5\%$ и $\omega = 0,9-1,2$ м/сек

$$\eta = (24,4 - 2,33\omega) \cdot K^{-0,1c - 0,74} \quad (8)$$

K — степень карбонизации исходной пульпы метасиликата кальция, %.

Температура. Для исследования влияния температуры на степень абсорбции углекислого газа были проведены опыты в температурном интервале от 30 до 60°.

Обработка опытных данных показала, что с повышением температуры до 50° поглощение углекислоты пульпой метасиликата кальция при прочих равных условиях улучшается. Это связано с благоприятным влиянием температуры на скорость химической реакции и в некоторой мере с улучшением пенообразования. При дальнейшем повышении температуры до 60° значение степени карбонизации пульпы уменьшается [6, 7].

На рисунке 4 показана зависимость степени абсорбции углекислого газа от температуры системы при концентрации газа 15% и степени карбонизации исходной пульпы 11,5%.

Зависимость степени абсорбции углекислого газа от температуры и линейной скорости газа при степени карбонизации исходной пульпы 11,5% и концентрации газа 15% можно подсчитать по следующим формулам, которые применены в температурном интервале 30—50° для $Ж : Т = 3,26 : 1$.

$$\eta = \frac{1}{0,073\omega^{0,485} - 0,007t\omega^{0,8}}; \quad (9)$$

для $Ж : Т = 5,19 : 1$

$$\eta = \frac{1}{0,171\omega^{0,455} - 0,0164t\omega^{0,55}}; \quad (10)$$

для $Ж:Т = 10:1$

$$\eta = \frac{7,21 - 3,32\omega}{1 - 10^{-2}t(\omega - 0,65\omega^2 + 0,5)} \quad (11)$$

Концентрация газа. Количество углекислого газа, поглощенного пульпой метасиликата кальция, зависит от концентрации и содержания CO_3^{--} иона в исходной пульпе. Однако степень абсорбции газа при его высоких концентрациях уменьшается. Это подтверждается результатом опытов по карбонизации пульпы в разных концентрациях и объясняется замедленной диффузией в газовой и жидкой фазах в пульпе карбонатного иона [8, 9].

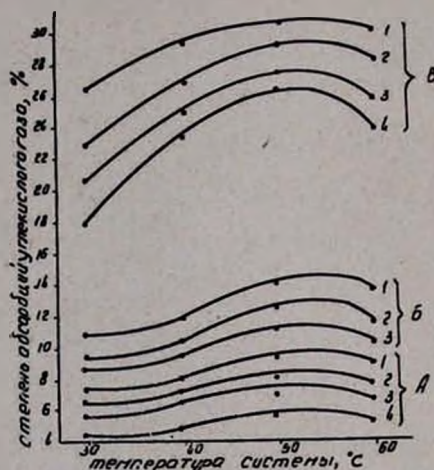


Рис. 4. Зависимость степени абсорбции углекислого газа от температуры системы: А, Б, В — $Ж:Т$ пульпы соответственно 10:1, 5,19:1, 3,26:1; 1, 2, 3, 4 — скорость газа соответственно 0,5, 0,7, 0,9, 1,2 м/сек.

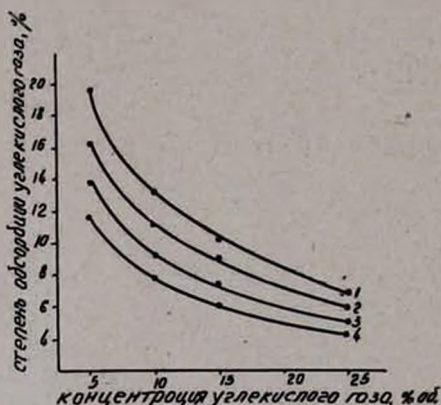


Рис. 5. Зависимость степени абсорбции углекислого газа от концентрации газа: 1, 2, 3, 4 — скорость газа в полном сечении аппарата соответственно 0,5, 0,7, 0,9, 1,2 м/сек.

На рисунке 5 показана зависимость степени абсорбции углекислого газа от его концентрации.

Высота слоя пены. Абсорбция углекислого газа пульпой метасиликата кальция при данной скорости газа пропорциональна высоте слоя пены в исследованных пределах ее изменения. На рисунке 6 показана зависимость степени абсорбции углекислого газа от высоты слоя пены при 50°, концентрации газа 15% и степени карбонизации исходной пульпы 11,5%.

Уравнение для расчета степени абсорбции углекислого газа в зависимости от высоты слоя пены (H) и скорости газа в полном сечении аппарата (ω) имеет следующий вид:

$$\eta = (19,3\omega + 6,35)H + 2,14\omega + 1,53. \quad (12)$$

Как видно из рисунка 6, с увеличением высоты слоя пены степень абсорбции углекислого газа увеличивается. Значит о степени турбулизации пенного слоя в некоторой мере можно судить по его гидравлическому сопротивлению (Δp). В свою очередь эта величина может служить ориентировочным критерием интенсивности работы аппарата.

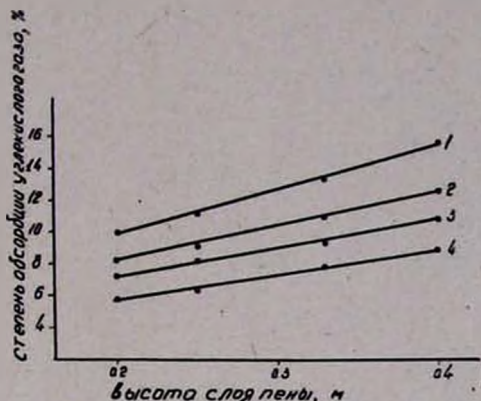


Рис. 6. Зависимость степени абсорбции углекислого газа от высоты слоя пены: 1, 2, 3, 4—скорость газа в полном сечении аппарата соответственно 0,5, 0,7, 0,9, 1,2 м/сек.

Это указывает на то, что степень абсорбции углекислого газа пульпой метасиликата кальция в пенном аппарате пропорциональна количеству энергии, затраченной на вспенивание пульпы метасиликата кальция.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԿԱՐԲՈՆԻԶԱՑԻԱՆ ՓՐՓՐԱՇԵՐՏՈՒՄ

Մ. Ա. ՍԱՅԱՐՑԱՆ և Ռ. Ս. ԳԱՐՐԻԻՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կալցիումի մետասիլիկատի կարբոնիզացիայի ժամանակ ածխաթթվական գազի արսորբցիան կախված է մի շարք գործոններից՝ գազի արագությունը 0,5—1,2 մ/վրկ մեծացման ժամանակ փոքրանում է ածխաթթու գազի արսորբցիան, ապարախյուսի չ։ Պ հարաբերության փոքրացման հետ մեծանում է գազի արսորբցիան, կալցիումի մետասիլիկատի կարբոնիզացիայի աստիճանի մեծացման հետ փոքրանում է գազի արսորբցիան։

Կարբոնիզացիայի պրոցեսի ջերմաստիճանը 30-ից 50°-ի բարձրացմամբ ավելանում է գազի արսորբցումը, իսկ 50—60° բարձրացումը՝ իջեցնում է այն։ Դազի խտության մեծացումը փոքրացնում է կալցիումի մետասիլիկատի ապարախյուսի կողմից գազի արսորբումը։ Փրփրաշերտի բարձրության մեծացման հետ մեծանում է գազի արսորբումը։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Сафарян, Р. С. Габриелян, Арм. хим. ж., 22, 1018 (1969).
2. К. И. Шабалин. Трение между газом и жидкостью в технике абсорбционных процессов, Металлургиздат, Свердловск, 1943.
3. В. А. Рамм, Абсорбционные процессы в химической промышленности, Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1951.
4. К. П. Яковлев, Математическая обработка результатов измерений, Госхимиздат, Москва, 1953.
5. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, Ленинград, 1960.
6. М. Е. Позин, И. П. Мухленов, Э. Я. Тарат, Пенный способ обработки газов и жидкостей, Госхимиздат, Ленинград, 1953.
7. С. А. Богатых, Комплексная переработка воздуха в пенных аппаратах, Изд. Судостроение, Ленинград, 1964.
8. Е. И. Далматская, Тр. НИОХИМ, XV, стр. 75, 1963.
9. Е. И. Далматская, ЖПХ, 10, 3 (1967).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.952.53+547.56

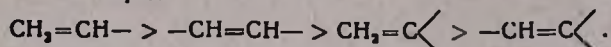
АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ И ИХ ЭФИРОВ
ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫМИ СПИРТАМИ,
ХЛОРИДАМИ И ДИВИНИЛКЕТОНАМИ

С. А. ВАРТАНЯН, С. К. ВАРДАПЕТЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 1 IV 1969

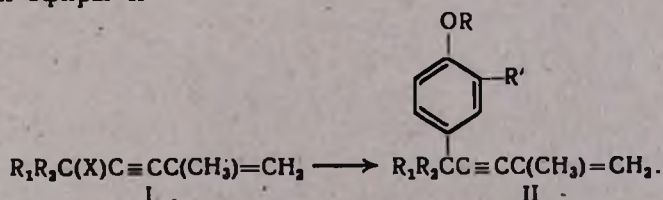
В течение последних лет нами систематически изучались реакции алкилирования фенолов и их эфиров полифункциональными соединениями, в частности, винилацетиленовыми спиртами [1], хлоридами [2], диеновыми хлоридами, хлорспиртами [3] и дивинилкетонами [4]. Было установлено, что в случае винилацетиленовых спиртов и хлоридов реакция протекает за счет гидроксильной группы и галогена. Углерод, связанный с галогеном или гидроксильной группой, является активным центром алкилирования фенолов и их эфиров и в случае диеновых дихлоридов и хлорспиртов. При алкилировании дивинилкетонами самым активным центром реакции является незамещенная винильная группа; по легкости алкилирования различно замещенные винильные группы располагаются в ряд:



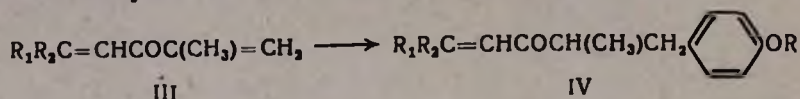
Картина не меняется и при переходе к β -алкоксикетонам.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Нам казалось интересным выяснить ход реакции алкилирования фенолов и их эфиров изопрпенилацетиленовыми спиртами и хлоридами для сопоставления и уточнения сравнительной легкости алкилирования дизамещенной ($\text{CH}_2=\text{C} < >$) и тризамещенной ($-\text{CH}=\text{C}-$) винильными группами. Оказалось, что фенолы и их эфиры в присутствии фосфорной кислоты легко алкилируются изопрпенилацетиленовыми спиртами или хлоридами I ($\text{X}=\text{OH}, \text{Cl}$), содержащими алифатические и алициклические заместители; при этом с удовлетворительными выходами получают соответствующие винилацетиленовые фенолы и их эфиры II



Интересно было изучить алкилирование фенолов и их эфиров ненасыщенными кетонами III, где конкурирующими являются изопропенильная ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$) и изобутенильная $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-]$ группировки. Выяснилось, что алкилирование в присутствии хлористого водорода и хлористого алюминия идет за счет изопропенильной группы с образованием ароматических кетонов IV; изобутенильная группа в этих условиях не способна к алкилированию.



Строение полученных соединений IV доказано спектральным анализом; в ИК спектрах найдены частоты при 1695—1699 и 1597—1600 см^{-1} (карбонильная группа, сопряженная с двойной связью). Частоты, характерные для CH , в $=\text{CH}_2$, не обнаружены.

Экспериментальная часть

Алкилирование фенолов и их эфиров диалкилизопропенилацетиленовыми спиртами. К смеси 0,1 моля фенола и 5 мл фосфорной кислоты по каплям прибавлялось 0,1 моля диалкилизопропенилэтинилкарбинола. Реакционная смесь нагревалась в течение 30 часов при 60—70°, затем экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт промывался 10%-ным раствором едкого натра для извлечения кислых продуктов. Щелочные вытяжки после подкисления разбавленной соляной кислотой экстрагировались эфиром; эфирные растворы высушивались сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме.

В случае фенолэфиров реакционный продукт не обрабатывался едким натром.

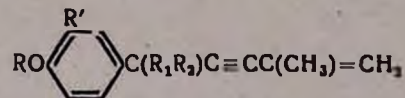
Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

2,5-Диметил-2-п-метоксифенил-5-гексен-3-ин (II, $\text{R}=\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{H}$). К смеси 11,9 г (0,11 моля) анизола и 1 г хлористого алюминия при охлаждении льдом добавлялось по каплям 14,2 г (0,1 моля) диметилизопропенилэтинилхлорметана. Смесь перемешивалась при 20° в течение 2 часов, затем экстрагировалась эфиром, промывалась раствором поташа, сушилась сульфатом магния и после отгонки эфира разгонялась в вакууме. Получено 5,2 г (24,3%) 2,5-диметил-2-п-метоксифенил-5-гексен-3-ина.

2,5-Диметил-5-метоксифенил-1-гептен-3-ин (II, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{H}$). Из 11,9 г анизола и 15,4 г метилэтилзопропенилэтинилхлорметана в присутствии 1 г хлористого алюминия, выделено 5,5 г (24,1%) 2,5-диметил-5-п-метоксифенил-1-гептен-3-ина.

Алкилирование эфиров фенола дивинилкетонами III. В колбу помещалось 0,05 моля фенолэфира, 0,05 моля хлористого алюминия и при охлаждении льдом и солью из капельной воронки в течение

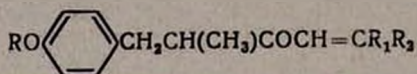
Таблица 1



R	R'	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		А н а л и з, %			
											найдено		вычислено	
											С	Н	С	Н
Н	Н	CH ₃	CH ₃	62,5	152—156/10	C ₁₄ H ₁₆ O [5]	1,5618	1,0322	62,84	62,30	84,09	8,22	84,00	8,00
CH ₃	Н	CH ₃	CH ₃	42,5	141—143/16	C ₁₅ H ₁₈ O	1,5428	0,9933	67,89	67,04	85,00	8,32	84,11	8,41
Н	Н	CH ₃	C ₂ H ₅	41,1	140—141/3	C ₁₅ H ₁₈ O	1,5578	1,0205	67,61	66,92	83,93	8,35	84,11	8,41
CH ₃	Н	CH ₃	C ₂ H ₅	32,9	131—133/6	C ₁₆ H ₂₀ O	1,5375	0,9894	72,01	71,66	83,90	8,52	84,21	8,77
Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	34,1	136—138/4	C ₁₅ H ₁₈ O [5]	1,5598	1,0082	68,64	66,92	84,21	8,42	84,11	8,41
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	26,5	149—150/8	C ₁₈ H ₂₄ O	1,5528	0,9827	83,33	80,89	83,32	8,92	84,37	9,37
C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	26,1	150—152/6	C ₁₉ H ₂₆ O	1,5430	0,9820	86,68	85,51	84,00	9,15	84,44	9,63
Н	Н	пентаметилен		60,4	177—178/5	C ₁₇ H ₂₀ O	1,5712	—	—	—	84,94	8,40	85,00	8,33
CH ₃	Н	пентаметилен		39,6	163—165/5	C ₁₈ H ₂₀ O	1,5570	—	—	—	85,13	9,03	85,04	8,66

20 минут по каплям прибавлялось 0,05 моля соответствующего кетона с 0,1 моля газообразного хлористого водорода. Реакционная смесь перемешивалась при 20° в течение 1,5 часа, после чего содержимое колбы сливалось на ледяной раствор соляной кислоты. Выделившийся масляный слой отделялся, экстрагировался эфиром, промывался раствором поташа, водой, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира разгонялся в вакууме. Константы полученных кетонов приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	А н а л и з, %			
							найденно		вычислено	
							С	Н	С	Н
CH ₃	CH ₃	CH ₃	37,0	151—152/3	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	1,5370	77,34	8,73	77,58	8,62
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	29,2	160—161/3	C ₁₆ H ₂₂ O ₂	1,5280	77,90	8,93	78,04	8,94
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	36,5	155—157/6	C ₁₆ H ₂₂ O ₂	1,5333	78,40	9,01	78,04	8,94

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 251 (1960); ЖОХ, 32, 3188 (1962).
2. С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 292 (1965).
3. С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 507 (1963).
4. С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 19, 887 (1966); 20, 206 (1967).
5. И. Н. Назаров, А. И. Кахниашили, ЖОХ, 22, 452 (1952); А. И. Кахниашили, Д. Я. Бугианишвили, Р. Мачарадзе, Сообщ. АН Груз. ССР, 37, 573 (1965).

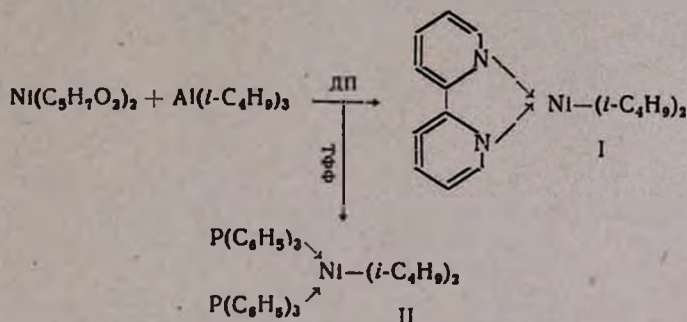
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.952.64+547.314.2

ВЫДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ NiX_2 с
 $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ —КАТАЛИЗАТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АЦЕТИЛЕНА

Комплексные соединения, образуемые при взаимодействии NiX_2 и CoX_2 с $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в π -донорных растворителях, являются активными катализаторами полимеризации ацетилена.

С целью выявления механизма полимеризации выделены продукты взаимодействия $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ с $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. В качестве стабилизирующих лигандов применялись α, α' -дипиридил (ДП) и трифенилфосфин (ТФФ). Применялось соотношение $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 : \text{NiX}_2 = 3 : 1$, соответствующее максимуму активности при полимеризации ацетилена.



Соединения I и II, вопреки ожиданиям, некристаллические, что привело к дополнительным затруднениям при их выделении, очистке и дальнейшем обращении с ними. Это — черные аморфные продукты, исключительно чувствительные к воздуху. Хорошо растворяются в бензоле и толуоле, при температуре ниже -40° осаждаются из гексана, циклогексана и петролейного эфира в виде аморфных частичек. Комплексы неоднократно растворялись в толуоле и осаждались для освобождения от примесей. Все операции проводились при температуре ниже -40° . При более высокой температуре комплексы постепенно разлагаются с утратой алкильных групп.

На рисунке приведен состав газовой смеси, образовавшейся при термическом разложении комплекса I. После полного разложения состав остатка приближается к NiL_2 .

В ИК спектрах I и II содержатся полосы, характерные для координированного α, α' -дипиридилного ($758, 1310, 1580 \text{ см}^{-1}$), трифенилфосфинового ($800, 1800 \text{ см}^{-1}$) лигандов, а также изобутильной группы ($1396, 1446, 1466$ и 2985 см^{-1}). Гидролиз и алкоголиз приводит к образованию, в основном, изобутана (95%). Взаимодействие II с бензольным раствором йода дает смесь изобутана с изобутиленом в соотношении 10:1.

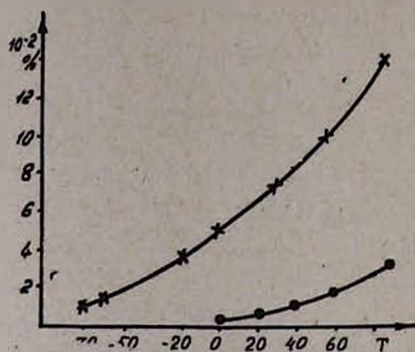


Рис. Зависимость состава газовой смеси при термическом разложении комплекса I от температуры: x — изобутан; ● — изобутилен.

Приведенные данные согласуются со структурами I и II с σ -связью никель—углерод.

Элементарный анализ полученных продуктов произвести невозможно, поскольку при полном удалении растворителя в глубоком вакууме комплексы постепенно разлагаются, теряя алкильные группы, превращаясь при этом в NiL_3 .

Оба комплекса I и II полимеризуют ацетилен, если последний пропустить в их толуольные растворы, однако, скорость полимеризации ниже, по сравнению с системой $\text{NiX}_2 \cdot \text{AlR}_3$ в толуоле без упомянутых лигандов.

Г. А. ЧУХАДЖЯН,
Ж. И. АБРАМЯН,
Г. А. ГЕВОРКЯН.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 20 VIII 1969

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 543.544+546.719+546.77+546.78+548.891

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

VI. ИДЕНТИФИКАЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА (VI),
 ВАНАДИЯ (V) И ВОЛЬФРАМА (VI) В СПИРТОВЫХ И ПОДКИСЛЕННЫХ
 РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ КЕТОНОВ. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ
 ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ

Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Для изучения разделения и идентификации редких элементов—рения, молибдена, ванадия и вольфрама—исследовали применение серии растворов, состоящих из ацетона и воды с различными объемными отношениями.

При применении ацетона в качестве подвижной фазы на слое окиси алюминия перемещается только ион рения ($R_f = 0,25$). Добавление воды резко увеличивает значение его R_f . Независимо от количества воды R_f рения имеет максимальное значение ($\approx 0,97$). При объемном отношении ацетон—вода, начиная от 1:3, молибден также перемещается со стартовой линии, а ионы ванадия и вольфрама остаются на месте нанесения капли. В дистиллированной воде пятна ионов рения и молибдена разделяются; значения R_f их ионов составляют соответственно 0,95 и 0,56.

Измеряли величины R_f изучаемых нами ионов, применяя в качестве подвижной фазы растворы ацетона в смеси с некоторыми одноатомными алифатическими спиртами: метиловым, этиловым, пропиловым и бутиловым. Выяснилось, что прибавление ацетона к пропиловому и бутиловому спиртам увеличивает R_f ионов рения, величина которого тем выше, чем выше содержание ацетона в составе подвижной фазы.

Добавление муравьиной, уксусной или масляной кислот увеличивает R_f ионов рения. Чем сильнее кислота, тем больше увеличивается R_f , а с увеличением количества кислоты снижается; одновременно пятно ионов рения приобретает сильно вытянутую форму; оно имеет нормальную форму только в растворе ацетон-муравьиная кислота.

Исследовали влияние природы кетона на форму и величину R_f пятен ионов в растворах, содержащих уксусную и соляную кислоты.

Добавление уксусной кислоты к ацетону, метилэтилкетону, циклогексанону и ацетофенону резко увеличивает величину R_f ионов, а добавление раствора соляной кислоты увеличивает одновременно значения R_f ионов рения, молибдена и ванадия. Для перемещения ионов вольфрама в случае ацетона требуется 25 мл, а в случае метилэтилкетона — 50 мл концентрированной соляной кислоты в 100 мл смеси.

Таким образом, в сильноокислых кетонсодержащих растворах можно идентифицировать ионы рения, молибдена (или ванадия) и вольфрама.

С целью количественного определения рения на слое окиси алюминия была применена подвижная фаза, состоящая из бутанола—ацетона— NH_4OH (9:8:3).

В основу количественного метода было положено измерение общей поверхности пятна — умножением наибольшей длины пятна на наибольшую его ширину.

На стартовой линии слоя окиси алюминия на расстоянии 2,0 см друг от друга наносили точно измеренные объемы (4 мкл) стандартного раствора рения, содержащего 0,1; 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мкг этого элемента.

После хроматографирования и проявления зон измерялась площадь пятен, а затем строилась калибровочная кривая.

Площади пятен в интервале 0,4—4,0 мкг являются линейной функцией от концентрации рения. Определяемый минимум равен 0,2 мкг, относительная ошибка — 8—10%. Ионы молибдена, ванадия и вольфрама в условиях опыта определению рения не мешают.

Полный текст статьи
депонирован в ВИНТИ.

Рис. 5, табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Регистрационный номер—1163-89 Деп.

Поступило 28 V 1968

УДК 543.544+546.719+546.77+546.78+548.881

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

VII. ИДЕНТИФИКАЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА (VI),
 ВАНАДИЯ (V) И ВОЛЬФРАМА (VI) В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ
 СПИРТОВ И КЕТОНОВ. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ

Д. С. ГАЙБАҚЯՆ

Ереванский государственный университет

Целью настоящей работы является идентификация и разделение ионов редких элементов рения, молибдена, ванадия и вольфрама, а также исследование возможности количественного определения рения с применением в качестве подвижной фазы спиртов, кетонов и других органических растворителей, содержащих аммиак.

В качестве подвижных фаз применяли растворы, полученные путем разбавления концентрированного раствора аммиака водой. Выяснилось, что при всех концентрациях раствора аммиака R_f ионов рения и молибдена имеет высокое значение, однако в очень разбавленных растворах R_f ионов молибдена снижается.

В метиловом, этиловом и пропиловом спиртах при отсутствии раствора аммиака значение R_f ионов рения составляет 0,26, 0,28 и 0,08, соответственно. Добавление раствора аммиака к указанным спиртам увеличивает величину R_f ионов рения. Для перемещения же ионов молибдена требуется относительно высокая концентрация щелочи, т. е. больше 25 мл NH_4OH в 100 мл смеси. Чем больше молекулярный вес спирта, тем медленнее увеличивается значение R_f ионов рения и молибдена в присутствии аммиака. В подвижной фазе спирт— NH_4OH ионы ванадия и вольфрама остаются на стартовой линии.

В отсутствии раствора аммиака при применении в качестве подвижной фазы смеси двух спиртов — метиловый—бутиловый и метиловый—пропиловый на слое окиси алюминия перемещается только рений.

Увеличение количества метанола в смеси увеличивает R_f рения, а увеличение бутанола уменьшает его. Добавление аммиака также увеличивает R_f ионов рения. Для перемещения молибдена в растворителях, содержащих смеси двух спиртов, требуется наличие больше 25 мл раствора аммиака в 100 мл смеси.

Измеряли также величины R_f ионов в системах растворителей кетон— NH_4OH , а также тройной системы спирт—кетон— NH_4OH . Оказалось, что добавление раствора аммиака к ацетону увеличивает значение R_f ионов рения. При объемном отношении ацетон— NH_4OH , равном 1:1, со стартовой линии перемещаются также и ионы молибдена.

В качестве подвижной фазы для количественного определения рения на слое окиси алюминия пригодными оказались смеси: бутанол—метанол— NH_4OH (3:1:1) и пропанол— NH_4OH (3:1).

На стартовой линии слоя окиси алюминия на расстоянии 2,0 см друг от друга наносили точно измененные объемы (4 мкл) стандартного раствора рения, содержащего 0,1; 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мкг этого элемента. После хроматографирования и проявления хроматограммы измеряли площади пятен путем умножения наибольшей длины пятна на наибольшую его ширину.

Площади пятен в интервале 0,4—4,0 мкг являются линейной функцией от концентрации рения. Определяемый минимум равен 0,2 мкг, относительная ошибка определения — 8—10%. Ионы молибдена, ванадия и вольфрама в условиях опыта определению рения не мешают.

Полный текст статьи
депонирован в ВИНТИ.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Регистрационный номер—1164-69 Деп.

Поступило 20 VI 1968

СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

Агрохимия	Агрохим.
Азербайджанский химический журнал	Азерб. хим. ж.
Армянский химический журнал	Арм. хим. ж.
Биохимия	Биохимия
Бюллетень изобретений	Бюлл. изобрет.
Высокомолекулярные соединения	Высокомол. соед.
Доклады Академии наук СССР	ДАН СССР
Доклады Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР	ДАН АрмССР
Журнал аналитической химии	ЖАХ
Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева	ЖВХО
Журнал неорганической химии	ЖНХ
Журнал общей химии	ЖОХ
Журнал органической химии	ЖОрХ
Журнал прикладной химии	ЖПХ
Журнал Русского физико-химического общества	ЖРФХО
Журнал Русского химического общества	ЖРХО
Журнал структурной химии	ЖСХ
Журнал физической химии	ЖФХ
Журнал химической промышленности	Ж. хим. пром.
Заводская лаборатория	Зав. лаб.
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	Изв. АН СССР, ОХН
Известия Академии наук СССР, серия химических наук	Изв. АН СССР, ХН
Известия Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР, серия химических наук	Изв. АН АрмССР, ХН
Известия высшей школы	Изв. ВШ
Кинетика и катализ	Кин. и кат.
Коллоидный журнал	Колл. ж.
Нефтехимия	Нефтехим.
Промышленность неорганической химии	Пром. неорг. хим.
Промышленность органической химии	Пром. орг. хим.
Реферативный журнал „Химия“	РЖХ
Сборник „Органические реакции“	Орг. реакции
Синтезы гетероциклических соединений	Синт. гетер. соед.
Синтезы органических препаратов	Синт. орг. преп.
Словарь органических соединений	Словарь орг. соед.
Синтетический каучук	Синт. кауч.
Теоретическая и экспериментальная химия	ТЭХ
Узбекский химический журнал	Узб. хим. ж.
Украинский химический журнал	Укр. хим. ж.
Успехи химии	Усп. хим.
Ученые записки государственных университетов, например, Московского	Уч. зап. МГУ
Химико-фармацевтический журнал	Хим.-фарм. ж.
Химическая наука и промышленность	Хим. наука и пром.
Химическая промышленность	Хим. пром.
Химия гетероциклических соединений	ХГС
Химия природных соединений	ХПС

- Acta Chemica Scandinavica
 Acta Chimica Sinica
 American Chemical Journal
 Analytical Chemistry
 Angewandte Chemie
 Annales de chimie (Paris)
 Annali di chimica (Rome)
 Australian Journal of Chemistry
 Beilstein's Handbuch der organischen Chemie
 Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
 Biochemical Journal
 Biochemische Zeitschrift
 Bulletin des sociétés chimiques Belges
 Bulletin de la société chimique de France
 Bulletin of the Chemical Society of Japan
 Canadian Journal of Chemistry
 Chemical Abstracts
 Chemical Reviews
 Chemische Listy
 Chemische Zvesti
 Chemischer Zeitung
 Chemisch Weekblad
 Chemische Berichte
 Chemisches Zentralblatt
 Collection of the Czechoslovak Chemical Communications
 Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences
 Gazzetta chimica italiana
 Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie
 Helvetica Chimica Acta
 Indian Journal of Chemistry
 Industrial and Engineering Chemistry
 Journal of the American Chemical Society
 Journal of Biological Chemistry
 Journal of Chemical Education
 Journal of Chemical Physics
 Journal de chimie physique
 Journal of the Chemical Society (London)
 Journal of the Electrochemical Society
 Journal of the Heterocyclic Chemistry
 Journal of the Indian Chemical Society
 Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry
 Journal of Medicinal Chemistry
 Journal of Molecular Biology
 Journal of Organic Chemistry
 Journal of Organometallic Chemistry
 Journal of Physical Chemistry
 Journal of Polymer Science
 Journal für praktische Chemie
 Justus Liebig's Annalen der Chemie
 Kogyo Kagaku Zasshi (Journal of the Chemical Society of Japan, Industrial Chemistry Section)
 Landolt-Börnstein Tabellen
 Makromolekulare Chemie
- Acta Chem. Scand.
 Acta Chim. Sin.
 Am. Chem. J.
 Anal. Chem.
 Angew. Chem.
 Ann. chim.
 Ann. chim. (Rome)
 Austral. J. Chem.
 Beilst.
 Ber.
 Biochem. J.
 Biochem. Z.
 Bull. soc. chim. Belg.
 Bull. soc. chim. France
 Bull. Chem. Soc. Japan
 Can. J. Chem.
 C. A.
 Chem. Rev.
 Chem. Listy
 Chem. Zvesti
 Chem. Ztg.
 Chem. Weekbl.
 Chem. Ber.
 C.
 Coll.
 C. r.
 Gazz. chim. Ital.
 Gm. Handb.
 Helv. Chim. Acta
 Indian J. Chem.
 Ind. Eng. Chem.
 J. Am. Chem. Soc.
 J. Biol. Chem.
 J. Chem. Educ.
 J. Chem. Phys.
 J. chim. phys.
 J. Chem. Soc.
 J. Electrochem. Soc.
 J. Heterocycl. Chem.
 J. Indian Chem. Soc.
 J. Inorg. Nucl. Chem.
 J. Med. Chem.
 J. Mol. Biol.
 J. Org. Chem.
 J. Organomet. Chem.
 J. Phys. Chem.
 J. Pol. Sci.
 J. pr. Chem.
 Lieb. Ann.
 Kogyo Kagaku Zasshi
 L.-B. T.
 Makromol. Chem.

Monatshefte für Chemie	Monatsh.
Nature (London)	Nature
Naturwissenschaften	Naturwiss.
Nippon Kagaku Zasshi (Journal of the Chemical Society of Japan, Pure Chemistry Section)	Nippon Kagaku Zasshi
Proceedings of Chemical Society	Proc. Chem. Soc.
Proceedings of the Royal Society (London)	Proc. Roy. Soc.
Quarterly Reviews (London)	Quart. Rev.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	Rec. trav. chim.
Revista de Chimie (Bucharest)	Rev. Chim.
Roczniki Chemii	Roczn. chem.
Tetrahedron	Tetrah.
Tetrahedron Letters	Tetrah. Let.
Transactions of the Faraday Society	Trans. Faraday Soc.
Zeitschrift für analytische Chemie „Fresenius“	Z. anal. Chem.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	Z. anorg. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elektrochem.
Zeitschrift für Naturforschung	Z. Naturf.
Zeitschrift für physikalische Chemie (Frankfurt)	Z. phys. Chem. (Frankfurt)
Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig)	Z. phys. Chem. (Leipzig)
Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe—Seylers	Z. physiol. Chem.
Jakugaku Zasshi (Journal of the Pharmaceutical Society of Japan)	Jakugaku Zasshi

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Ա. Հ. Ալյուշյան, Ն. Զ. Նիկոլայան, Մ. Հ. Մանուկյան — Հիգիենայի խառն ազդեցությունը կատարյալապես ռուսականացված ժողովրդի վրա	3
Է. Լ. Շաքարյան, Լ. Գ. Միլոնյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան — Էմուլսիոն պրոկաինացման միջնակային էտապի օրինաչափությունների մասին, I. Միջնակային՝ քլորապրոպիլ հագեցվածության ազդեցությունը քլորապրոպիլի մոլեկուլային կշռի և կառուցվածքի վրա	9

Անօրգանական և ամալիտիկ բիմիա

Դ. Ս. Գալսեյան, Ռ. Տ. Նիկոլայան — Հազվագյուտ էլեմենտների ներառյալ ըրոմատազոգրաֆիան, IX. Ոսկու (III), սելենի (IV) և թելուրի (IV) իզոմորֆիզմի պայմանները և որոշումը հիմնային միջավայրում	16
Դ. Ս. Գալսեյան, Զ. Զ. Տերմինյան — Վանադիումի կիտրոնաթթվային, թրթնջկաթթվային և զինթթվային կոպուլացիային միացությունների համեմատական կառուցվածքային ուսումնասիրությունը իոնափոխանակման եղանակով	24
Վ. Մ. Թառայան, Գ. Ս. Հանարյան, Հ. Ա. Դարբինյան — Մերկուրիոնիտառատով ազատ քլորի և հիդրոքլորիտի ամպերաչափական որոշում	37

Օրգանական բիմիա

Ս. Հ. Վարդանյան, Մ. Ռ. Բարխուդարյան, Շ. Հ. Բաղդանյան — Վինիլացեալիների քիմիա, LXXXVII. Ացետիլեն—ալին—կուսուկենային վերախմբավորումը՝ 3-ալիլ-2-քլոր-5-հալոգենահեքսեն-5-ին-3-ում և 2-ալիլ-2-քլոր-5,8-դիհալոգենահեքսեն-3-ում քլորը ամինով տեղակալելիս	31
Ն. Մ. Դավթյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ա. Թ. Բաբայան — Հետադարձությունների ամինների և ամոնիումային աղերի քիմիականում, LXVI. Հալոգենալիլի խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի հիմնային ճեղքումը	38
Է. Գ. Մեսրոպյան, Զ. Թ. Կարապետյան, Զ. Վ. Ավետիսյան, Մ. Տ. Դանդան — Ալիլիլիցիդիլալոնաթթուների գերթիվաթթուների առկայության ամինների հետ	45
Վ. Վ. Դովաթյան, Է. Ն. Համբարձումյան — Պետալիցիդների սինթեզ, XXVI. α-Ցիանալիլ-N-ալիլպարամառների սինթեզ	49
Մ. Ա. Իրադյան, Լ. Վ. Մինասյան, Հ. Ա. Հարյան — Մի քանի սինթեզներ 4-ալիլօքսիբենզիլ- և 4-ալիլօքսիֆենիլամինների հիման վրա	54
Է. Գ. Դարբինյան, Մ. Ս. Մանուկյան, Մ. Ա. Էլիզավյան, Ս. Գ. Մացոյան — Ալոկոնների ածանցյալների և նրանց հիման վրա պրոկաինների սինթեզ, VII. 1-ֆենիլ-3-մեթիլպիրազոլինի սինթեզ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի հիման վրա	61
Ա. Փ. Բալասյան, Գ. Տ. Թադևոսյան — Ինդուլի ածանցյալներ, XXX. 2,2-դիմեթիլ- և 2,3,5-տրիմեթիլ-4-օքսի-1,3,3,4,4,5,8,9-օկտահիդրո-6H-բենզ (1)-ինդուլ- (2,3-ց)ինդուլիզիններ	65
Մ. Ս. Կրամեր, Հ. Ա. Հարյան — Պիրիմիդինի ածանցյալներ, XIV. 2,6-դիմեթիլ-4-օքսի-5-(պ-ալիլօքսիբենզիլ)պիրիմիդինների սինթեզ և նրանց մի քանի առկայություններ	69
Մ. Հ. Մելիքյան, Դ. Ա. Տերգազարյան, Մ. Մ. Վարդանյան — α-ալիլ(Ալիլօքսի)պրոպիլառատիլօքսիդների սինթեզ	74

Քիմիական օեթնություն

Մ. Ա. Սաֆարյան, Ռ. Ս. Գաբրիելյան — Կալցիումի մետաֆոսֆատի կառուցվածքի և քիմիական քիմիայի	78
---	----

Կարճ հաղորդումներ

Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Վարդապետյան, Շ. Հ. Բաղդանյան — Ֆենոլների և նրանց եթերների ալիլումը իզոպրոպիլալոկալիտային սպիրտներով, քլորիդներով և գերիլիկալիտներով	85
--	----

Նամակներ խմբագրությանը

Գ. Ա. Չուխաջյան, Ժ. Ի. Աբրահամյան, Գ. Ա. Գևորգյան — Աջեռիկների պոլիմերման կատալիզատոր — NiX_2 և $\text{Al}(\text{իզո-C}_6\text{H}_9)_3$ -ի փոխադրեցության պրոպոզիտի անջատումը	89
--	----

ԳԾՑԻՀԻՈՒՄ գիտությունների հոգվածների անոթագրություններ և ռեֆերատներ

Դ. Ա. Գալբալյան — Հազվագյուտ էլեմենտների ներառելու բրոմատադրաֆիա VI. Ռենիում (VII), մոլիբդեն (VI), վանադիում (V) և վոլֆրամ (VI) իդենտիֆիկացումը և անջատումը մի քանի սպիրտային կետոնների թթվեցված լուծույթներում: Ռենիումի քանակական որոշումը	91
Դ. Ա. Գալբալյան — Հազվագյուտ էլեմենտների ներառելու բրոմատադրաֆիա VII. Ռենիում (VII), մոլիբդեն (VI), վանադիում (V) և վոլֆրամ (VI) իդենտիֆիկացումը և անջատումը մի քանի սպիրտների և կետոնների ամոնյակային լուծույթներում: Ռենիումի քանակական որոշումը	93
Քիմիական հանդեսների և տեղեկատվության անվանումների համառոտագրությունները	95

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр

Общая и физическая химия

А. А. Алчуджан, Н. З. Едигарян, М. А. Мантукян — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. XVI. Rh—Pt и Rh—Pd катализаторы на силикагеле	3
Э. Л. Шакарян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян — О закономерностях мицеллярного этапа эмульсионной полимеризации. I. Влияние степени насыщенности мицелл хлоропреном на молекулярный вес и структуру полихлоропрена	9

Неорганическая и аналитическая химия

Д. С. Гайбакян, Р. Т. Егикян — Тонкослойная хроматография редких элементов. IX. Идентификация и определение золота (III), селена (IV) и теллура (IV) в щелочной среде	16
Д. С. Гайбакян, Э. Э. Терменджян — Определение сравнительной устойчивости цитратного, оксалатного и тартратного комплексов ванадия методом ионного обмена. II.	24
В. М. Тараян, Г. С. Ачарян, Г. А. Дарбинян — Амперометрическое определение свободного хлора и гипохлорита меркуронитратом	27

Органическая химия

С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Бадамян — Химия винилацетилена. LXXXVII. Ацетилен—аллен—кумуленовая перегруппировка при замещении хлора аминами в 2-алкил-2-хлор-5-галогеноексен-5-инах и в 2-алкил-2-хлор-5,6-дигалогеноексинах-3	31
Н. М. Давтян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабалян — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXVI. Расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих галондалкильные группы	38
Э. Г. Месропян, Э. Т. Караетян, Дж. В. Аветисян, М. Т. Данян — Реакции диэтиловых эфиров алкилглицидилмалоновых кислот с аминами	45
В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян — Синтез пестицидов. XXVI. Синтез ацианалкил-N-арилкарбаматов	49

<i>М. А. Ирадян, Л. В. Минасян, А. А. Ароян</i> — Некоторые синтезы на основе 4-алкоксбензил- и 4-алкоксфениламинов	54
<i>Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацюян</i> — Синтез производных азолов и полимеров на их основе. VII. Синтез 1-фенил-3-метилпиразолина на основе 1,3-дихлорбутена-2	61
<i>А. П. Бояхчян, Г. Т. Татевосян</i> — Производные индола. XXX. 2,2-Диметил- и 2,2,8-триметил-4-окси-1,2,3,4,4а,5,8,9-октагидро-6Н-бенз (1) индола (2,3-г) индолизины	65
<i>М. С. Крамер, А. А. Ароян</i> — Производные пиримидина. XIV. Синтез и некоторые реакции 2,6-диметил-4-окси-5-(<i>n</i> -алкоксбензил)пиримидинов	69
<i>М. О. Меликян, Д. А. Тергазарова, М. М. Вартамян</i> — Синтез α,ω -ди(ацил-окси)полиорганосилоксанов	74

Химическая технология

<i>М. А. Сафарян, Р. С. Габриелян</i> — Карбонизация метасиликата кальция в пенном аппарате. II. Абсорбция углекислого газа пульпой метасиликата кальция в пенном режиме	78
--	----

Краткие сообщения

<i>С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Бадянян</i> — Алкилирование фенолов и их эфиров изопропенилацетиленовыми спиртами, хлоридами и дивинилкетонами	85
---	----

Письма в редакцию

<i>Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. А. Геворкян</i> — Выделение продукта взаимодействия NiX_2 с $Al(изо-C_4H_9)_3$ — катализатора полимеризации ацетилена	89
--	----

Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>Д. С. Гайбакян</i> — Тонкослойная хроматография редких элементов. VI. Идентификация и разделение рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) в спиртовых и подкисленных растворах некоторых кетонов. Количественное определение рения	91
<i>Д. С. Гайбакян</i> — Тонкослойная хроматография редких элементов. VII. Идентификация и разделение рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) в аммиачных растворах некоторых спиртов и кетонов. Количественное определение рения	93
Сокращения названий химических журналов и справочников	95

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>A. H. Alchujian, N. Z. Yedigarian, M. H. Mantikian</i> — Studies on Mixed Adsorption Catalysts for Hydrogenation. XVI. Rh—Pt and Rh—Pd Catalysts on Silica Gel	3
<i>E. L. Shakarjan, L. G. Melkontan, R. V. Bagdassarian</i> — Micellar Stage Regularities of Emulsion Polymerization. I. Effect of the Saturation Stage of Micelles by Chloroprene on the Molecular Weight and Structure of Polychloroprene	9

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>D. S. Galbakian, R. T. Yeghiklian</i> — Thin Layer Chromatography of Rare Elements. IX. Identification and Separation of Gold (III), Selenium (IV), and Tellurium (IV) in Basic Medium	16
---	----

<i>D. S. Galbàkian, Z. Z. Termenjan</i> —Comparative Stability Determination of Citric, Oxalic, and Tartaric Complexes of Vanadium by Ion Exchange Method	24
<i>V. M. Tarayan, G. S. Ajarlan, G. A. Darbinlan</i> —Amperometric Determination of Free Chlorine and Hypochlorite by Mercuronitrate	27

Organic Chemistry

<i>S. H. Vartanian, M. R. Barkhudarian, Sh. H. Badanian</i> —Vinylacetylene Chemistry. LXXXVII. Acetylene—Allene—Cumulene Rearrangement During Amine Substitution of Chlorine in 2-Alkyl-2-chloro-5-halogenohexen-5-ines-3 and 2-Alkyl-2-chloro-5,6-dihalogenohexines-3	31
<i>N. M. Davtian, G. T. Martirosian, A. T. Babayan</i> —Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXVI. Splitting of Quaternary Ammonium Salts Containing Halogenoalkyl Groups	38
<i>E. G. Mesrobian, Z. T. Karapetian, J. V. Avetisian, M. T. Danghian</i> —Reaction of Diethyl Alkylglycidylmalonates with Amines	45
<i>V. V. Dovlatian, E. N. Hambartsumian</i> —Synthesis of Pesticides. XXVI. Synthesis of α -Cyanoalkyl N-Arylcarbamates	49
<i>M. A. Iradlan, L. V. Minassian, H. A. Haroyan</i> —Some Syntheses Based on 4-Alkoxybenzyl- and 4-Alkoxyphenylamines	54
<i>E. G. Darbinlan, A. A. Sahakian, M. A. Ellazian, S. G. Matsoyan</i> —Synthesis of Derivatives of Azoles and their Polymers. VII. Synthesis of 1-Phenyl-3-methylpyrazoline Based on 1,3-Dichlorobutene-2	61
<i>A. P. Boyakhchian, G. T. Tatevosian</i> —Indole Derivatives XXX. 2,2-Dimethyl- and 2,2,8-Trimethyl-4-hydroxy-1,2,3,4,4a,5,8,9-octahydro-6H-benz (1) indolo-(2,3-g)indolizines	65
<i>M. S. Kramer, H. A. Haroyan</i> —Pyrimidine Derivatives. XIV. Synthesis and Reactions of 2,6-Dimethyl-4-hydroxy-5-(<i>p</i> -alkoxybenzyl)pyrimidines	69
<i>M. H. Melikian, D. A. Tergazarova, M. M. Vartanian</i> —Synthesis of α,ω -Di-(acyloxy)polyorganosiloxanes	74

Chemical Technology

<i>M. A. Safarian, R. S. Gabriellan</i> —Carbonization of Calcium Metasilicate in Foam Apparatus. II. Carbon Dioxide Absorption by Calcium Metasilicate Pulp under Foaming Conditions	78
---	----

Short Communications

<i>S. H. Vartanian, S. K. Vardapetian, Sh. H. Badanian</i> —Alkylation of Phenols and their Ethers with Isopropenylacetylenic Alcohols, Chlorides and Divinyl Ketones	85
---	----

Letters to the Editor

<i>G. A. Chukhajlan, Zh. I. Abramian, G. A. Gevorkian</i> —Isolation of Acetylene Polymerization Catalyst—Interaction Product of NiX_2 with $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3$	89
--	----

Abstracts of Articles Filed at All-Union Institute of Scientific and Technical Information

<i>D. S. Galbàkian</i> —Thin Layer Chromatography of Rare Elements. VI. Identification and Separation of Rhenium (VII), Molybdenum (VI), Vanadium (V), and Tungsten (VI) in Alcoholic and some Acidified Ketonic Solutions. Determination of Rhenium	91
<i>D. S. Galbàkian</i> —Thin Layer Chromatography of Rare Elements. VII. Identification and Separation of Rhenium (VII), Molybdenum (VI), Vanadium (V), and Tungsten (VI) in some Ammonia Containing Alcoholic and Ketonic Solutions. Determination of Rhenium	93
Abbreviations of Chemical Periodicals and Reference Books	95