

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿՆԵ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ո

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալչուշյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Ց. Քաղևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելրոնյան, Հ. Հ. Զալթիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պանդխանյան (պատ. ջարտակար), Ց. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության կասյեին՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+546.32+547.262

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ
 ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

I. О МАКРОКИНЕТИЧЕСКОМ ЗАКОНЕ РЕАКЦИИ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ
 С ЭТАНОЛОМ

А. Г. ХАЧАТРЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 VI 1969

Установлено, что кислород сильно влияет на кинетику реакции персульфата калия с этанолом в водных растворах. Начальная скорость реакции в инертной атмосфере описывается уравнением

$$W_0 = k_{\text{эф.}} [P]_0 [\text{этанол}]_0^{1/2}$$

Этот закон не нарушается при $[\text{этанол}]_0 < 0,2$ моль/л. При наличии следов кислорода в системе $W_0 \sim [P]_0^{1/2}$. Характер влияния кислорода, стабильного свободного радикала и акриламида на скорость реакции показывает, что реакция радикально-цепная. Зависимость константы скорости от температуры в интервале 25°—45° удовлетворяет уравнению Аррениуса. При этом

$$k_{\text{эф.}} = (1,24 \pm 0,04) \cdot 10^{11} \cdot \exp [(-17700 \pm 1000)/RT] \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Рис. 5, библиографических ссылок 8.

В литературе имеется мало работ о распаде персульфата в присутствии спиртов. У разных авторов нет единого мнения о макрокинетическом законе окисления спиртов персульфатом в водных растворах.

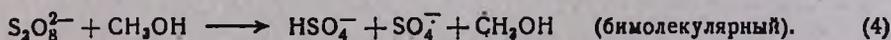
Барлет и Котман [1] установили, что в присутствии метанола значительно увеличивается скорость термического распада персульфата (P) при 79,8°. Ими показано, что в отсутствие спирта

$$-\frac{d(P)}{dt} = k(P), \quad (1)$$

а в присутствии метанола

$$-\frac{d(P)}{dt} = k'(P)(\text{MeOH}) + k''(P)^{3/2}(\text{MeOH})^{1/2}. \quad (2)$$

Постулируется радикально-цепной механизм реакции (P+MeOH), причем иницирование, по мнению авторов, осуществляется двумя параллельно протекающими актами:



Боун и Мерджерсон [2] утверждают, что разложение персульфата заметно в водноэтанольной среде (1:1 по объему) лишь при температурах выше 40°. В работе [3] указано, что метанол и этанол окисляются персульфатом при комнатной температуре только при наличии в системе ионов Ag^+ . Левитом с Малиновским [4] детально изучена кинетика реакции персульфат—изопропанол в буферированных растворах при $t > 60^\circ$. По их данным,

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_{\text{эф}} \cdot \frac{[P]}{(a + [P])} \cdot \frac{[\text{ROH}]}{(b + [\text{ROH}])} \quad (5)$$

Найденная ими эффективная энергия активации—26 ккал/моль. Ими предложен радикальный механизм окисления изопропанола. Однако Вибег [5] показал, что реакция эта радикально-цепная. В работе [6] придерживаются точки зрения Вибегга. Там же показано, что малые количества катионов переменной валентности, например Cu^{2+} , значительно увеличивают скорость окисления спиртов персульфатом. В работе [7] установлено, что после двукратной перекристаллизации персульфата последний освобождается от следов Cu^{2+} . Эдвардс с сотрудниками, работая с таким персульфатом в инертной атмосфере, установил, что $-\frac{d(P)}{dt} \sim (P)$ в присутствии изопропанола и

$$-\frac{d(P)}{dt} \sim (P)^{1/2} \text{ в присутствии этанола.}$$

Установлено также, что продукт реакции—альдегид, замедляет окисление спирта [8]. Применяв аллилацетат как ингибитор радикальных реакций, а также установив ингибирующее действие кислорода, эти авторы заключили, что реакция эта радикально-цепная.

Тщательный анализ экспериментальных данных, приведенных в вышеупомянутых работах, приводит к следующим выводам. Чистоту персульфата, применявшегося в указанных работах, нельзя считать удовлетворительной. Чирковым* показано, что двукратная перекристаллизация персульфата калия неполностью удаляет следы иона железа, вызывающего быстрый гомолиз персульфата. После пятикратной перекристаллизации следы ионов железа не обнаруживаются. Не упоминается степень чистоты азота. Нами установлено очень сильное ингибирование кислородом реакции персульфат—этанол, что приводит к резкому изменению механизма обрыва цепи, следовательно, и закона скорости реакции.

Не приводится детальное описание эксперимента. Нами установлено, что воздух, растворенный в спирте, способен полностью изменять механизм реакции.

Экспериментальная часть

Применялся персульфат калия, пятикратно перекристаллизованный из бидистиллята; этанол (несинтетический) дважды ректифицировался на колонке в инертной атмосфере и применялся хроматографически чистым. Содержание кислорода в азоте $\sim 0,002\%$. Температура термостата поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,05^\circ$. Скорость реакции определялась йодометрически. В реакционный сосуд вливался раствор

* Н. Н. Чиряков, частное сообщение.

персульфата и замораживался жидким азотом. Система эвакуировалась до остаточного давления $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст., после чего реактор отмораживался. Эта операция повторялась 5—6 раз. Затем реактор наполнялся азотом. Давление внутри реактора держалось чуть выше атмосферного. После термостатирования раствора при помощи шприца в реактор вспрыскивался определенный объем этанола, заранее освобожденного от кислорода (через этанол предварительно в течение 15 минут пропусклся азот). При недостаточной очистке реагентов от кислорода (воздуха) получались S-образные кинетические кривые (срав. рис. 1 и 2). Пробы отбирались шприцем. Хорошо воспроизводимые данные получались только описанным способом.

Хорошо воспроизводимые данные получались только описанным способом.

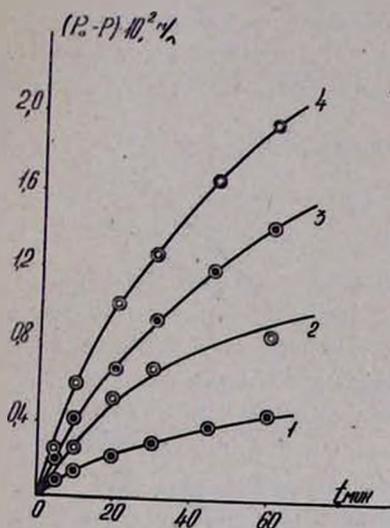


Рис. 1. Кинетические кривые расхода персульфата в зависимости от его начальных концентраций. Условия опытов— $[C_2H_5OH]_0 = 0,2$ моль/л, $t = 35^\circ$, $[P]_0$ равно: 1—0,011; 2—0,021; 3—0,031; 4—0,041 моль/л.

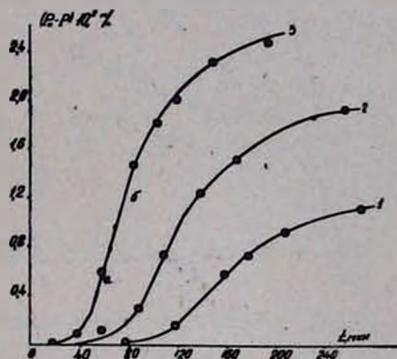


Рис. 2. Кинетические кривые расхода персульфата в случае неполного освобождения системы от кислорода. Условия опытов— $[C_2H_5OH]_0 = 0,4$ моль/л, $t = 35^\circ$, $[P]_0$ равно: 1—0,016; 2—0,025; 3—0,035 моль/л.

На рисунке 1 изображена зависимость количества израсходованного персульфата от времени при различных начальных концентрациях персульфата. Обработка кинетических данных для начального периода реакции приводит к $W_0 \sim [P]_0$ (см. кр. а, рис. 4). Варьируя начальные концентрации этанола и вновь обрабатывая данные для начального периода, получаем $W_0 \sim [этанол]_0^{1/2}$ (см. рис. 3 и кр. б, рис. 4). Таким образом, начальная скорость реакции описывается уравнением

$$W_0 = k_{эф.} [P]_0 [этанол]_0^{1/2}. \quad (6)$$

Однако при обработке кинетических данных, полученных без полного освобождения реакционной смеси от кислорода, по прямолинейным отрезкам «аб» кривых рисунка 2 получается, что

$$W_0 \sim [P]_0^{1/2}. \quad (7)$$

Отсюда следует, что при наличии кислорода в системе полностью меняется выражение закона начальной скорости.

В работе [4] указывается, что при больших избытках изопропанола против персульфата скорость распада последнего не зависит от кон-

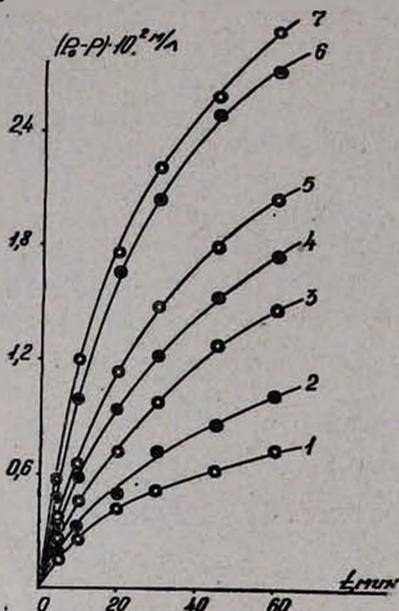


Рис. 3. Кинетические кривые расходования персульфата в зависимости от начальных концентраций этанола. Условия опытов — $[P]_0 = 0,04$ моль/л, $t = 35^\circ$, $[C_2H_5OH]_0$ равно: 1 — 0,02; 2 — 0,03; 3 — 0,06; 4 — 0,1; 5 — 0,2; 6 — 1; 7 — 2 моль/л.

центрации спирта. В нашем случае $[P]_0 = 0,04$ моль/л, порядок по этанолу уменьшается при $[этанол]_0 > 0,2$ моль/л. На рисунке 5 показано влияние кислорода и стабильного свободного радикала Розанцева (2,2,6,6-тетраметил-4-ОН-пиперидин-1-оксил). Нетрудно ви-

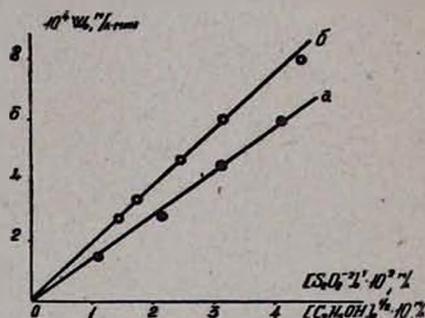


Рис. 4. Зависимость начальных скоростей реакции $P + \text{этанол}$ от начальных концентраций реагентов.

деть (из рис. 5) сильное ингибирование процесса упомянутыми веществами. Аналогичная картина получается при добавлении в раствор раство-

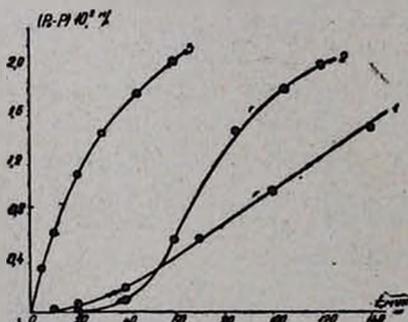


Рис. 5. Влияние стабильного свободного радикала Розанцева (1) и кислорода (2) на скорость реакции. Условия опытов — 1 — $[P]_0 = 0,04$, $[C_2H_5OH] = 0,2$, $[RNO]_0 = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2 — $[P]_0 = 0,035$, $[C_2H_5OH]_0 = 0,4$, $[O_2] = \text{следы}$; 3 — $[P]_0 = 0,04$, $[C_2H_5OH]_0 = 0,2$ моль/л, $t = 0,35^\circ$.

римого в воде мономера — акриламида. Эти данные говорят в пользу того, что изученная нами реакция радикально-цепная.

Изучалось также влияние температуры на скорость распада персульфата в присутствии этанола в интервале 25°—45° и при начальных концентрациях реагентов $[P]_0 = 0,04$ моль/л и $[\text{этанол}]_0 = 0,2$ моль/л. Полученные данные (см. ур-ние (6) и рис. 2) удовлетворяют уравнению Аррениуса:

$$k_{\text{эф.}} = (1,24 \pm 0,04) \cdot 10^{11} \exp [(-17700 \pm 1000)/RT] \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ԱԼԿՈՀՈԼՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԿԱՆԻԶՄԸ

I. ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԷԹԱՆՈԼ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԱԿՐՈԿԻՆԵՏԻԿ ՕՐԵՆՔԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Գ. ԿԱԶԱՏՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ Լ Է. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Վ Ո Ւ Ն

Ջրային լուծույթներում պերսուլֆատով ալկոհոլների օքսիդացման մի-խանիդմի վերաբերյալ գրականության մեջ չկա միասնական կարծիք: Ներկա հաղորդման մեջ բերված են մեր ստացած պերսուլֆատ-էթանոլ ռեակցիայի կինետիկական օրինաչափությունները: Ռեակցիան թթվածնազուրկ պայմաններում ռաումանսիրելիս սկզբնական արագությունն արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$W_0 = k_{\text{էֆ.}} [P]_0 [էթանոլ]_0^{1/2}.$$

Սխտեմում թթվածնի հետքերի առկայության դեպքում կարգն ըստ պերսուլֆատի ստացվում է 3/2: Ցույց է տրված, որ երբ $[էթանոլ]_0 > 0,2$ մոլ/լ, ռեակցիայի կարգն ըստ ալկոհոլի դառնում է 0,5-ից պակաս: Պերսուլֆատ-էթանոլ ռեակցիայի արագության վրա թթվածնի, Ռոզանցևի կայուն ազատ ռադիկալի, ինչպես նաև ակրիլամիդի ազդեցության բնույթով ցույց է տրված, որ ռեակցիան ռադիկալային-շղթայական է: Ուսումնասիրված է 25°—45°-ի միջակայքում ռեակցիայի արագության վրա շերմաստիճանի ազդեցությունը և: Ստացված տվյալները բավարարում են Արրենիուսի հավասարմանը, ըստ որում

$$k_{\text{էֆ.}} = (1,24 \pm 0,04) \cdot 10^{11} \exp [(-17700 \pm 11000)/RT] \text{ մոլ}^{-1/2} \cdot \text{րոպե}^{-1}.$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Bartlett, J. Cotman, J. Am. Chem. Soc., 71, 1419 (1949).
2. C. Bawn, D. Margerison, Trans. Farad. Soc., 51, Pt. 7, 925 (1955).
3. B. Stehlik, F. Fiala, Chemicke zvesti, 2, № 20, 97 (1966).
4. E. Malinowski, L. Levitt, J. Am. Chem. Soc., 80, 5334 (1958).
5. K. Wiberg, J. Am. Chem. Soc., 81, 252 (1959).
6. D. Ball, M. Crutchfield, J. Edwards, J. Org. Chem., 25, 1599 (1960).
7. D. Ball, Dissertation Abstr., 16 (1956) 2300 [C. A., 51, 9272 (1957)].
8. J. Edwards, A. Gallopo, J. Mc. Isaac, J. Amer. Chem. Soc., 88, 3891 (1966).

О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СОСТАВ СОПОЛИМЕРА ПРИ ИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. А. ДУРГАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 IX 1969

Обсужден механизм влияния растворителей на состав сополимера. Рассмотрены случаи, когда взаимодействие между активными центрами и растворителем настолько сильно, что оно может рассматриваться в качестве отдельного акта при реакции роста цепи. Выведены уравнения состава сополимера, учитывающие влияние растворителей. Табл. 1, библиографических ссылок 22.

Известно, что при ионной сополимеризации растворитель может влиять на состав сополимера, особенно при сополимеризации мономеров, сильно различающихся по химической природе [1—11].

При объяснении полученных результатов в основном принимается, что растворитель влияет на состав сополимера путем сольватации активного центра, а в некоторых случаях, что происходит сильное взаимодействие между активным центром и растворителем и образуются стабильные комплексы между ними, особенно при анионной сополимеризации [1—5, 10, 11]. Мнения исследователей по этому вопросу расходятся. Согласно Овербергеру с сотрудниками [6, 10], растворители влияют на состав сополимера двояко: а) растворитель сольватацией уменьшает количество сильно сольватирующегося мономера в сополимере путем уменьшения его концентрации вблизи растущего центра; б) растворитель так сильно сольватирует растущий центр, что затрудняет его реакцию с плохо сольватирующимся мономером.

Тобольский с сотрудниками [8] связывают изменение состава сополимера под действием растворителя со степенью ионности активного центра. Другие авторы [7] находят, что растворитель сольватацией влияет и на реакцию образования π -комплекса и его превращения в карбониевый ион, и принимают полную обратимость реакции роста цепи при сополимеризации стирола с изобутиленом по катнонному механизму при -78° , что, по-видимому, мало вероятно.

Если исключить зависимость состава сополимера от абсолютных концентраций мономеров, имеющую место в случае некоторых механизмов сополимеризации [12, 13], то влияние растворителей на скорость реакции роста цепи можно разделить на два случая: а) взаимодействие растворителя с реагентами, активным центром, реакционным комплексом в переходном состоянии очень слабо и влияние растворителя сводится к изменению диэлектрической постоянной среды; б) одно или несколько из вышеуказанных взаимодействий настолько сильны, что растворитель можно принять в качестве реагента, участвующего в элементарных актах реакции роста цепи, не расходующегося при реакции.

В тех случаях, когда растворитель сильно полярен или может сильно поляризоваться, и если в реакции участвуют ионы, ионные пары или сильно полярные группы, возможно сильное взаимодействие диполь-дипольного [14] или ион-дипольного характера, а в некоторых случаях взаимодействие с обменными силами. Так, если считать, что мнение Овербергера и Камат [6] правильно для случая сополимеризации *n*-хлорстирола с изобутиленом под действием бромистого алюминия и что в нитрометане мономеры реагируют с активными центрами согласно своим активностям, то, согласно расчетам, при эквимольной смеси мономеров в гексане концентрация изобутилена у активного центра очень низка и его отношение к концентрации *n*-хлорстирола составляет 0,12, тогда как в смеси мономеров оно равно 1. Следовательно, имеется довольно сильное взаимодействие между активным центром и *n*-хлорстиролом, а также между активным центром и растворителем (нитрометан).

При рассмотрении сольватации ионных пар при сополимеризации катионным механизмом нужно учитывать и то, что сильное взаимодействие возможно только между ионной парой и одной или двумя молекулами растворителя (мономера) со стороны карбкатиона или π -комплекса [15] ввиду пространственных факторов и сильного уменьшения силы ион-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия с увеличением расстояния между молекулами [16].

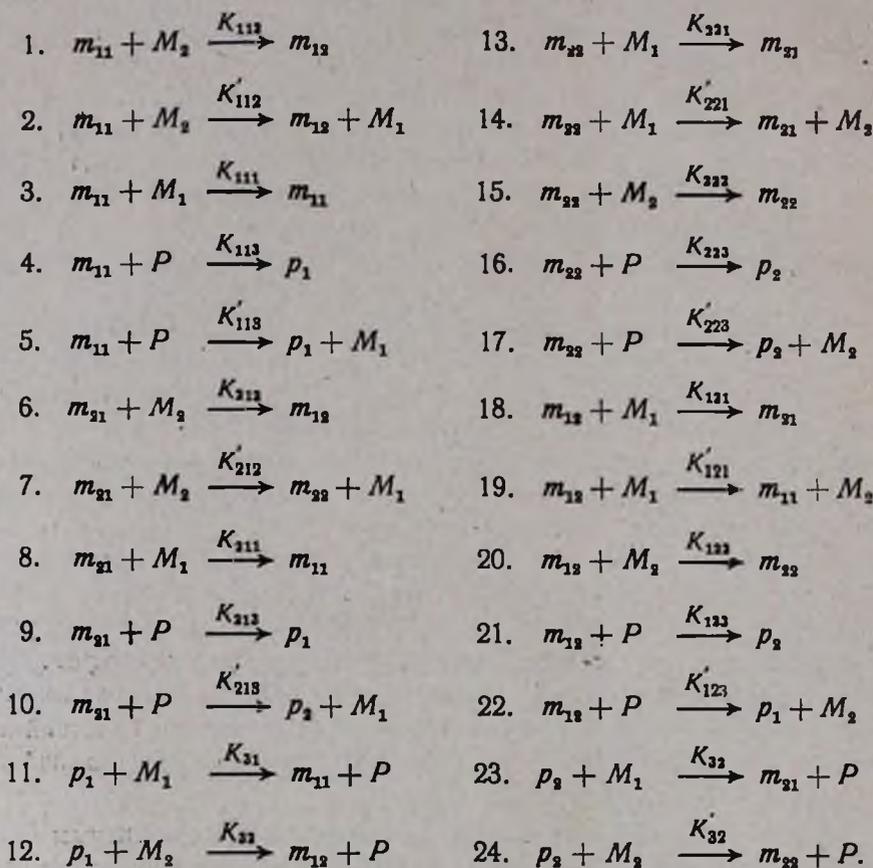
Некоторые из обычно используемых растворителей, кроме вышеуказанных взаимодействий, могут реагировать довольно сильно с электрофильными центрами. Так, например, ароматические углеводороды могут образовать π - и σ -комплексы [17], кислородсодержащие растворители—оксониевые соединения, галогенсодержащие растворители—галогениевые соединения. Последние в случае йодониевых соединений довольно устойчивы, а в пользу образования хлорониевых соединений говорит работа Дэвиса и Буган [18].

В случае сильного взаимодействия растворителей с активным центром они в основном могут влиять на состав сополимера тройко: а) изменяя сольватацией активных центров соотношение констант скоростей роста цепи данного активного центра с мономерами; б) замещая (вытесняя) концевые единицы активных центров молекулами растворителя; в) фиксацией в цепи концевых единиц активных центров присоединением к концу цепи в тех случаях, когда возможно замещение концевых единиц другими молекулами или если реакции роста цепи обратимы.

Учет сильных взаимодействий в кинетике реакции сополимеризации даст возможность не только качественно объяснить влияние растворителей, но и количественно охарактеризовать их влияние, а через константы этих реакций подойти к количественному учету влияния растворителя на кинетику полимеризации и, в частности, на кинетику сополимеризации.

Согласно вышеизложенному, для учета влияния полярных или сильно поляризуемых растворителей на состав сополимера принимается следующая схема:

С х е м а 1.



В схемах через M_1 , M_2 и P обозначены мономеры и растворитель, через m_{11} , m_{21} , m_{22} и m_{12} — активные центры с соответствующими единицами мономеров в конце цепи, p_1 — активный центр, заканчивающийся единицей мономера M_1 и растворителем, p_2 — мономером M_2 и растворителем.

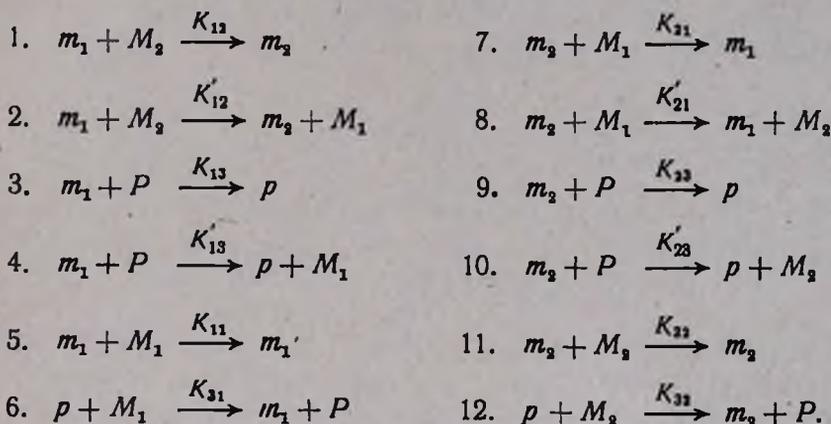
В вышеприведенной схеме учитывается влияние предыдущей группы на константы скорости реакции роста цепи, а также допускается, что молекулы мономера могут замещать единицы другого мономера в конце растущей цепи.

Вывод уравнения состава сополимера на основе вышеприведенной схемы не сопряжен с трудностями и аналогичен случаю, когда все реакции роста цепи обратимы [12]. Однако вследствие большого количества констант их определение затрудняется. В большинстве случаев для дан-

ной реакции сополимеризации с некоторым приближением можно принять более простые механизмы реакции.

Вышеприведенная схема сильно упростится, если не учитывать влияния предыдущей группы на активность концевой группы активного центра и если считать, что активные центры с концом молекул растворителя, независимо от предыдущих единиц мономеров M_1 и M_2 , имеют одинаковую реакционную способность относительно двух мономеров. Такому случаю соответствует схема 2:

С х е м а 2.



Так как имеют место все явления, которые учтены при выводе уравнения Майо и Льюиса [20], можем написать:

$$\begin{aligned} & K_{31}[p][M_1] + K_{21}[m_2][M_1] + K'_{21}[m_2][M_1] = \\ & = [m_1](K_{12}[M_2] + K_{13}[P] + K'_{13}[P] + K'_{12}[M_2]) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} & K_{12}[m_1][M_2] + K'_{12}[m_1][M_2] + K_{22}[p][M_2] = \\ & = [m_2](K_{21}[M_1] + K_{22}[P] + K'_{21}[M_1] + K'_{22}[P]) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{A}{B}. \quad (3)$$

$$\begin{aligned} A = & K_{11}[m_1][M_1] + K_{31}[p][M_1] + K_{21}[m_2][M_1] + \\ & + K'_{21}[m_2][M_1] - K'_{12}[m_1][M_2] - K'_{13}[m_1][P] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B = & K_{22}[m_2][M_2] + K_{32}[p][M_2] + K_{12}[m_1][M_2] + \\ & + K'_{12}[m_1][M_2] - K'_{21}[m_2][M_1] - K'_{22}[m_2][P] \end{aligned}$$

Совместное решение вышеприведенных уравнений дает:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{C}{D} \quad (4)$$

$$C = (K_{11}[M_1] + K_{12}[M_2] + K_{13}[P])[K_{31}[M_1](K_{21}[M_1] + K'_{21}[M_1] + K_{23}[P] + K'_{23}[P]) + K_{32}[M_2](K_{21}[M_1] + K_{21}[M_1])] + K_{31}[M_1](K_{13}[M_2] + K'_{13}[M_2])$$

$$D = (K_{22}[M_2] + K_{21}[M_1] + K_{23}[P])[K_{32}[M_2](K_{12}[M_2] + K'_{12}[M_2]) + K_{31}[M_1](K_{13}[M_2] + K'_{13}[M_2])]$$

Вводя обозначения: $r_1 = K_{11}/K_{12}$, $r_2 = K_{22}/K_{21}$, $C_1 = K'_{21}/K_{21}$, $C_2 = K'_{12}/K_{12}$, $r_3 = K_{13}/K_{13}$, $r'_1 = K_{31}/K_{32}$, $C'_1 = K'_{23}/K_{23}$, $r_4 = K_{23}/K_{21}$, $C'_2 = K'_{13}/K_{12}$, $S = [M_1]/[M_2]$, $S_1 = [P]/[M_2]$, получим:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = S \frac{(r_1 S + r_3 S_1 + 1)[(r'_1 S + 1)(C_1 + 1) + S_1(r_4 + C'_1)]}{(r_2 + r_4 S_1 + S)[(r'_1 S + 1)(C_2 + 1) + S_1(r_3 + C'_2)]} \quad (5)$$

При $r_3 = r'_1 = C'_2 = r_4 = C'_1 = 0$ получается уравнение (6)

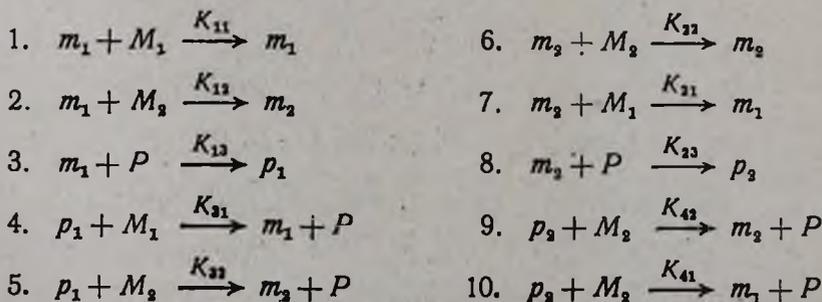
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = S \frac{1 + C_1}{1 + C_2} \cdot \frac{r_1 S + 1}{r_2 + S} \quad (6)$$

совпадающее с уравнением, выведенным нами ранее [19] для данного случая. При $C_1 = C_2 = 0$ получается уравнение Майо и Льюиса [20]. Исследуя реакцию сополимеризации в массе, можно определить константы r_1 , r_2 и $\frac{1 + C_1}{1 + C_2}$ уравнения (5), остальные константы можно

определить, исследуя зависимость состава сополимера от состава исходной смеси этих же мономеров в растворителе.

Если не имеет место реакция замещения концевых единиц растущего активного центра ни мономерами, ни растворителем, но растворитель присоединением к концу растущей цепи изменяет константы скоростей реакции этих активных центров с мономерами, механизм реакции роста цепи можно выразить следующей схемой:

С х е м а 3.



Принимая все предположения, которые учитывались при выводе уравнения Майо и Льюиса [20], можем написать:

$$K_{31}[p_1][M_1] + K_{32}[m_2][M_1] + K_{41}[p_2][M_1] = \\ = K_{12}[m_1][M_2] + K_{13}[m_1][P] \quad (7)$$

$$K_{12}[m_1][P] = K_{31}[p_1][M_1] + K_{32}[p_1][M_2] \quad (8)$$

$$K_{23}[m_2][P] = K_{41}[p_2][M_1] + K_{42}[p_2][M_2] \quad (9)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11}[m_1][M_1] + K_{31}[p_1][M_1] + K_{21}[m_2][M_1] + K_{41}[p_2][M_1]}{K_{22}[m_2][M_2] + K_{32}[p_1][M_2] + K_{12}[m_1][M_2] + K_{42}[p_2][M_2]} \quad (10)$$

Совместное решение уравнений (7), (8), (9) и (10) дает:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = S \frac{(r_1'S + 1)(r_1S + r_3S_1 + 1)(S + r_4S_1 + r_2')}{(r_2' + S)(r_2 + r_4S_1 + S)(1 + r_3S_1 + r_1'S)} \quad (11)$$

где $r_1 = K_{11}/K_{12}$, $r_2 = K_{22}/K_{21}$, $r_1' = K_{31}/K_{32}$, $r_2' = K_{42}/K_{41}$, $r_3 = K_{12}/K_{13}$, $r_4 = K_{23}/K_{21}$, $S = [M_1]/[M_2]$, $S_1 = [P]/[M_2]$.

В случае, когда $r_1 = r_1'$ и $r_2 = r_2'$, из уравнения (11) получается уравнение Майо и Льюиса, так как растворитель не влияет на соотношения констант реакции роста цепи данного активного центра с мономерами.

Если не образуются последовательности M_2 мономерных единиц, то $r_2 = r_2' = 0$ и из уравнения (11) получается уравнение (12):

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(r_1'S + 1)(r_1S + r_3S_1 + 1)}{r_1'S + r_3S_1 + 1} \quad (12)$$

В том случае, когда концентрация растворителя столь велика, что все активные центры находятся в виде p_1 и p_2 , т. е. в присоединенном с растворителем виде, тогда $r_3S_1 \gg r_1S + 1$, $r_3S_1 \gg r_1'S + 1$ и $r_4S_1 \gg r_2' + S$ и $r_4S_1 \gg r_2 + S$, и из уравнения (11) получается уравнение:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = S \frac{r_1'S + 1}{r_2' + S} \quad (13)$$

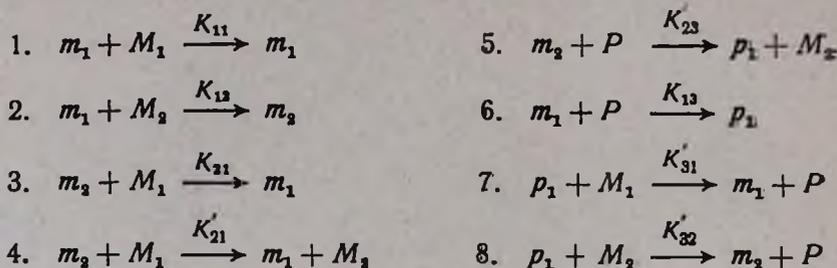
Таким образом, согласно приведенным уравнениям, константы r_1 и r_2 можно определить, исследуя зависимость состава сополимера от состава исходной смеси в массе. Константы r_1' и r_2' можно определить, исследуя зависимость состава сополимера от состава исходной смеси с таким количеством растворителя, выше которого не наблюдается зависимость между составом и количеством растворителя, а константы r_3 и r_4 можно определить, используя данные для промежуточных концентраций.

В качестве примера влияния растворителя на состав сополимера, согласно схеме 3, может быть рассмотрено влияние различных эфиров на сополимеризацию дивинила со стиролом под действием бутиллития [1, 2, 3], триэтиламина на сополимеризацию изопрена и стирола под дей-

ствием этиллития [5] и диэтилового эфира, диэтилсульфида, диэтиламина на сополимеризацию *n*-третбутилстирола, *n*-метилстирола и *m*-метилстирола со стиролом под действием бутиллития [8].

В случаях, когда один из мономеров не присоединяется к концу цепи с собственной единицей, уравнения состава сополимера сильно упрощаются. Для этого случая нами рассмотрена следующая схема:

С х е м а 4.



Стационарность взаимного превращения ионов m_1 , m_2 и p_1 выражается следующими уравнениями:

$$K_{12}[m_1][M_2] + K_{32}[p_1][M_2] = [m_2](K_{21}[M_1] + K'_{21}[M_1] + K'_{23}[P]), \quad (14)$$

$$K'_{23}[m_2][P] + K_{13}[m_1][P] = [p_1](K'_{31}[M_1] + K'_{32}[M_2]). \quad (15)$$

Отношение расхода мономеров, согласно схеме 4, будет:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11}[m_1][M_1] + K_{21}[m_2][M_1] + K'_{21}[m_2][M_1] + K'_{31}[p_1][M_1]}{K_{12}[m_1][M_2] + K'_{32}[p_1][M_2] - K'_{21}[m_2][M_1] - K'_{23}[m_2][P]}, \quad (16)$$

Совместное решение уравнений (14), (15) и (16) дает:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + C_1 + r_1 S \frac{(r'_1 S + 1)(C_1 + 1) + C'_1 r'_1 S_1}{r'_1 S + r_3 S_1 + 1} + \\
 + r'_1 \frac{C'_1 S_1 + r_3 S_1 (S + C_1 S + C'_1 S_1)}{1 + r'_1 S + r_3 S_1}, \quad (17)
 \end{aligned}$$

где $r_1 = K_{11}/K_{12}$, $r'_1 = K'_{31}/K'_{32}$, $C_1 = K'_{23}/K_{21}$, $r_3 = K_{13}/K_{12}$, $C'_1 = K'_{21}/K_{21}$.

Когда сольватация активного центра не влияет на отношения окрестностей реакции роста цепи данного активного центра с мономерами, т. е. если $r_1 = r'_1$, из уравнения (17) получается:

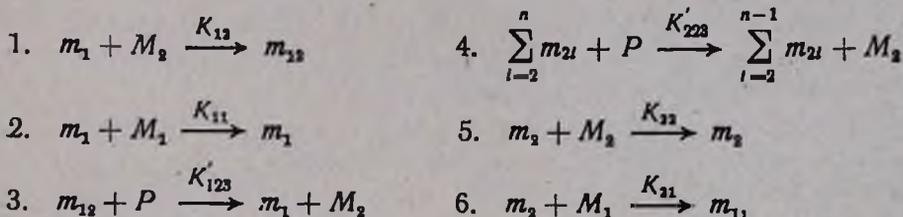
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + C_1 + (1 + C_1) r_1 S + r_1 C'_1 S_1 \quad (18)$$

Если нет растворителя, т. е. если $S_1 = 0$, тогда из уравнения (17) получается уравнение, выведенное нами (19) для данного случая.

Уравнение (18) полностью описывает данные, полученные при исследовании влияния растворителей на состав сополимера бензальдегида со стиролом.

Возможен случай, когда мономеры заметно не замещают друг друга в конце растущей цепи, но единицы одного из мономеров здесь замещаются молекулами растворителя, однако последний не влияет на константы γ_1 и γ_2 , т. е. влияет на скорости реакции роста цепи обоих мономеров одинаковым образом. В этом случае реакции роста цепи можно выразить следующей схемой:

С х е м а 5.



где $m_2 = m_{12} + \sum_{i=2}^n m_{2i}$.

Если расход мономеров на другие реакции мал по сравнению с их расходом на реакции, приведенные в схеме 5, тогда

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11}[m_1][M_1] + K_{21}[m_2][M_1]}{K_{12}[m_1][M_2] + K_{22}[m_2][M_2] - K'_{123}[m_{12}][P] - K'_{223} \sum_{i=2}^n [m_{2i}][P]} \quad (19)$$

Если имеют место равенства:

$$K_{12}[m_1][M_2] = K_{21}[m_2][M_1] + K'_{123}[m_{12}][P], \quad (20)$$

$$K_{12}[m_1][M_2] + K'_{223}[m_{22}][P] = [m_{12}](K_{21}[M_1] + K'_{123}[P] + K_{22}[M_2]), \quad (21)$$

$$\alpha = \frac{m_{22}}{m_{21}} = \frac{m_{23}}{m_{22}} = \frac{m_{24}}{m_{23}} = \dots, \quad (22)$$

то совместным решением уравнений (19), (20), (21) и (22) и вводом следующих обозначений: $r_1 = K_{11}/K_{12}$, $r_2 = K_{22}/K_{11}$, $C'_1 = K'_{223}/K_{21}$, $C_1 = K'_{123}/K_{21}$, $S = [M_1]/[M_2]$, $S_1 = [P]/[M_2]$ получим:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = S \frac{(r_1 S + 1) + C'_1 S_1 (1 - \alpha)}{r_2 + S - C_1 \alpha S_1} \quad (23)$$

и

$$C'_1 S_1 \alpha^2 - (r_2 + S + C_1 S_1) \alpha + r_2 = 0. \quad (24)$$

Предполагая, что влияние растворителей на сополимеризацию *n*-хлорстирола с изобутиленом под действием четыреххлористого олова [6] происходит согласно схеме 5, мы использовали данные Овербергера и Камат [6] для расчета констант уравнения (23) и проверки описываемости этих данных уравнением (23). При расчете принимается, что в гексане реакции роста цепи происходят согласно схеме Майо и Льюиса, а при использовании более основных и полярных растворителей имеет место замещение единиц *n*-хлорстирола (M_2) в конце растущей цепи молекулами растворителя (здесь неважно, каким образом был присоединен *n*-хлорстирол к концу цепи, а важно то, что если *n*-хлорстирол не замещается молекулами растворителя, то он входит в цепь сополимера).

Расчет приведен нами для растворителя—1,2-дихлорэтана [6]. Данные Иманиши и других [17] мы использовали для расчета соотношения молей растворителя и молей мономера M_2 , т. е. S_1 .

Используя константы r_1 и r_2 , определенные для растворителя—гексана, и данные зависимости состава сополимера от состава исходной смеси в 1,2-дихлорэтана при очень малом содержании мономера M_2 в сополимере ($\alpha \rightarrow 0$), рассчитана константа $C'_1 = 0,25$. Константа C'_1 рассчитана, используя данные в дихлорэтана с большим содержанием M_2 в сополимере; α рассчитан, используя значение $r_2 = 0,89$, определенное Овербергером и Камат для сополимеризации в дихлорэтана и уравнение (25):

$$\alpha = P_{22}, \quad \text{а} \quad P_{22} = \frac{r_2}{r_2 + S}. \quad (25) \quad [22]$$

На возможность использования P_{22} для расчета по нашему уравнению указывают данные, дающие одинаковое распределение мономеров в цепи, если данная зависимость описывается двумя различными уравнениями, в которых не учитывается влияние предыдущих групп [21] (правильность этого доказывается обратным расчетом α и P_{22} после определения констант; см. табл.), а также то обстоятельство, что распределению мономерных единиц в сополимере соответствует распределение соответствующих активных центров в сополимеризующейся смеси. Вышеуказанным способом определен $C'_1 = 0,035$.

Имея все константы уравнений (23) и (24), можно рассчитать мольные доли мономеров в сополимере для любого состава смеси мономеров, а также α . Эти данные совместно с соответствующими данными, рассчитанными с использованием уравнения Майо и Льюиса, и констант r_1 и r_2 , определенные Овербергером и Камат [6] в дихлорэтана, приведены в таблице.

Несмотря на приближенный расчет констант сополимеризации, совпадение данных, приведенных в таблице, почти количественное.

Во всех случаях нами принимается, что реакции растворителей с активными центрами первого порядка; если они высшего порядка, в вы-

Таблиц

Мольные доли *n*-хлорстирола в сополимере (*n*-хлорстирол-изобутилен) и значения α , рассчитанные по формулам (23) и (24) ($r_1=1,1, r_2=1,04, C_1^*=0,035, C_1^*=0,25$) и по уравнению Майо и Льюиса ($r_1=2,8, r_2=0,85$)

Мольные доли <i>n</i> -хлорстирола в смеси мономеров	в сополимере, рассчитанные по уравнениям		α , рассчитанное по уравнению (24)	P_{22} , рассчитанное по уравнению (25)
	(23) и (24)	Майо и Льюиса		
0,2	0,09	0,09	0,16	0,18
0,4	0,22	0,23	0,35	0,37
0,5	0,34	0,33	0,46	0,47
0,9	0,90	0,88	0,87	0,89

веденных уравнениях $S_1 = \frac{[P]^x}{[M_2]}$, где x — порядок реакции по растворителю.

ԻՌՆԱԿԱՆ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐԻ ԱԶԴՄԱՆ ՄԵՆԱՆԻՉՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Հ. ԴՈՒԳԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Քննարկված է իոնական համատեղ պոլիմերմտն ժամանակ փոքր փոխարկումների դեպքում համատեղ պոլիմերի բաղադրության վրա լուծիչների տզդման մեխանիզմը, երբ լուծիչի և ակտիվ կենտրոնի միջև փոխազդումն այնքան ուժեղ է, որ այն կարելի է դիտել իբրև քիմիական առանձին ակտ:

Ընդունվում է, որ լուծիչը կարող է ազդել համատեղ պոլիմերի բաղադրության վրա՝ ա) ակտիվ կենտրոնների սուլվատացման միջոցով փոխելով ակտիվ կենտրոնների հետ մոնոմերների ռեակցիաների արագությունների հարաբերությունը. բ) տեղակալելով ակտիվ կենտրոնների ծայրային միավորները. գ) պոլիմերային շղթայի մեջ ֆիքսելով ակտիվ կենտրոնի ծայրային միավորները այն դեպքում, երբ հնարավոր է այդ միավորի հեռանալը աճող ծայրից (դարձելիություն, տեղակալում և այլն):

Բերված ռեակցիաների մեխանիզմների հիման վրա արտածված են մոնոմերների կոնցենտրացիաներից համատեղ պոլիմերի բաղադրության կախումը արտահայտող բանաձևեր (սխեմաներ 1—4):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. В. Ракова, А. А. Коротков, ДАН СССР, 119, 982 (1958).
2. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, К. М. Алеев, Высокомол. соед., 2, 1811 (1960).
3. С. П. Миценгендлер, К. М. Алеев, Л. Л. Данциг, А. А. Коротков, Высокомол. соед., 5, 121 (1963).
4. Ю. Л. Спириин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., 1, 1258 (1959).
5. Ю. Л. Спириин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., 2, 1082 (1960).
6. C. G. Overberger, V. G. Kamath, J. Amer. Chem. Soc., 85, 446 (1963).
7. Y. Imanishi, T. Higashimura, S. Okamura, J. Polymer. Sci, 3A, 2455 (1965).
8. B. D. Phyllps, T. L. Hanlon, A. V. Tobolsky, J. Polymer. Sci, 2A, 423 (1964).
9. C. S. Marvel, J. F. Dunphy, J. Org. Chem., 25, 2209 (1960).
10. C. G. Overberger, F. M. Chapman, F. Wojnarowski, J. Polymer. Sci, 3A, 2865 (1965).
11. F. Dawans, G. Smets, Makromol. Chem., 59, 163 (1963).
12. А. А. Дургарян, Высокомол. соед., 8, 790 (1966).
13. А. А. Дургарян, Высокомол. соед., 8, 226 (1966).
14. M. Szwarc, Makromol. Chem., 89, 71 (1965).
15. W. E. Deoriny, H. H. Zells, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4733 (1953). J. Manussen, F. S. Klein, J. Chem. Soc., 1960, 4203.
16. С. Бенсон, Основы химической кинетики, Изд. «Мир», Москва, 1964, стр. 443.
17. С. Ж. Коген, А. Стейнгуизер, Р. В. Тафт, Современные проблемы физической органической химии, Изд. «Мир», Москва, 1967, стр. 448.
18. A. G. Davies, E. G. Vaughan, J. Chem. Soc., 1961, 1711.
19. А. А. Дургарян, Высокомол. соед., 9A, 2330 (1967).
20. F. K. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
21. А. А. Дургарян, Высокомол. соед., 10A, 1709 (1968).
22. Г. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация. Изд. ИЛ, Москва, 1953, стр. 138.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЦИДОКОМПЛЕКСА УРАНА (VI) С ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ—МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и А. А. ПЕТРОСЯН

Ереванский государственный университет,
 Институт геологии АН Армянской ССР

Поступило 10 XI 1969

Изучено взаимодействие бензойнокислого комплексного аниона урана (VI) с катионом основного красителя—метилового зеленого. Образующееся соединение экстрагируется бензолом. Найдены оптимальные условия экстракции урана (VI), мольный коэффициент погашения ($9,7 \cdot 10^4$) и отношение урана и реагента в экстрагируемом соединении.

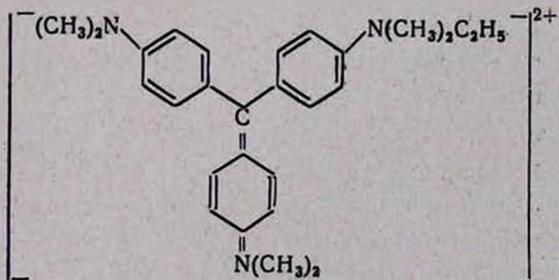
Разработана методика экстракционно-фотометрического определения урана.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 6.

Для определения микрограммовых количеств некоторых элементов широкое распространение получили экстракционно-фотометрические методы.

Последние основаны на экстракции соединения анионного комплекса определяемого элемента с катионами основных красителей. Описаны экстракционно-фотометрические и экстракционно-флуориметрические методы определения урана (VI) с использованием ксантенового красителя—родамина С [1—4] и трифенилметанового красителя—кристаллического фиолетового [5].

В настоящей статье приводятся данные по изучению взаимодействия ацидокомплекса урана (VI) с основным красителем трифенилметанового ряда—метилowym зеленым:



Экспериментальная часть

Ионы уранила непосредственно не взаимодействуют с избранным реагентом—метилowym зеленым. Для получения его комплексного анио-

на был использован бензоат натрия [1, 5]. Экстрагент подбирали таким образом, чтобы он практически полностью извлекал образующееся соединение урана (VI) с красителем и не извлекал простую соль красителя.

При отношении фаз, равном 1:1, и однократной экстракции соответствующее соединение уранила практически полностью извлекалось 10 мл бензола. При этом экстракт простой соли реагента (при его концентрации в водной фазе, равной $1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) имел незначительную и постоянную оптическую плотность 0,005). Последнее позволяло измерить оптическую плотность исследуемого экстракта относительно чистого бензола.

Для спектра поглощения водного раствора метилового зеленого характерен максимум в области 630 нм. Максимальное значение оптической плотности экстракта образующегося соединения наблюдается при 640 нм (рис. 1).

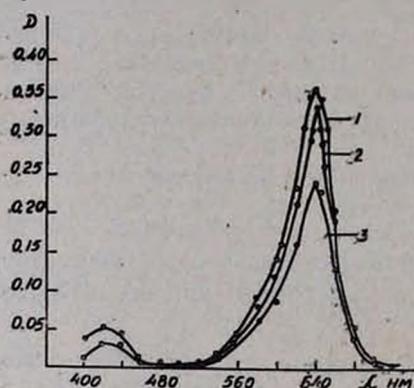


Рис. 1. Кривые светопоглощения бензольных экстрактов соединения бензойно-кислого комплекса уранила с метиловым зеленым: 1 — рН=5,15—5,35; 2 — рН=4,9; 3 — рН=4,1; $[UO_2^{2+}] = 3,7 \cdot 10^{-6}$ М.

Оптическая плотность исследуемого экстракта устойчива в течение одного часа.

Порядок прибавления реагентов влияет на величину оптической плотности. Был выбран следующий порядок: раствор уранила, метиловый зеленый, соляная кислота, бензоат натрия, дистиллированная вода до объема водной фазы 10 мл. Максимальное значение оптической плотности наблюдается для $1,1 \cdot 10^{-2}$ М раствора бензоата натрия. Дальнейшее увеличение концентрации бензоата натрия заметно снижает оптическую плотность экстракта (рис. 2).

При изучении влияния концентрации реагента на величину оптической плотности выяснилось, что с увеличением содержания метилового зеленого в водной фазе оптическая плотность экстракта растет и достигает максимального значения при $8,2 \cdot 10^{-5}$ М его концентрации.

Зависимость величины оптической плотности от рН водной фазы представлена на рисунке 3. Оптимальное значение рН, равное 5,15—5,35, создавали прибавлением к реагирующей смеси 0,2 мл 0,1 н НСl и контролировали измерением на рН-метре ЛПУ-01.

Определение уранила проводили следующим образом. К раствору, содержащему от 0,1 до 3,0 мкг/мл UO_2^{2+} (в конечном 10 мл объеме),

добавляли 4 мл 0,01%-ного раствора метилового зеленого, 0,2 мл 0,1 н соляной кислоты, 0,5 мл 3%-ного раствора бензоата натрия, дистиллированную воду до объема 10 мл и экстрагировали образующееся соединение 10 мл бензола. После 2—3 минут отстаивания оптическую плотность измеряли относительно бензола. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации 0,05—3,5 мкг UO_2^{2+} /мл. Калибровочный график проходит через начало координат. Среднее значение мольного коэффициента светопоглощения бензольного экстракта соединения уранила с метиловым зеленым, рассчитанное по данным калибровочного графика, равно $9,7 \cdot 10^4$.

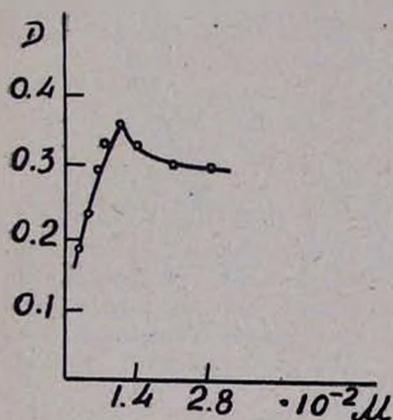


Рис. 2. Зависимость оптической плотности уранилсодержащих бензольных экстрактов от концентрации бензоата натрия: $[UO_2^{2+}] = 3,7 \cdot 10^{-6} M$.

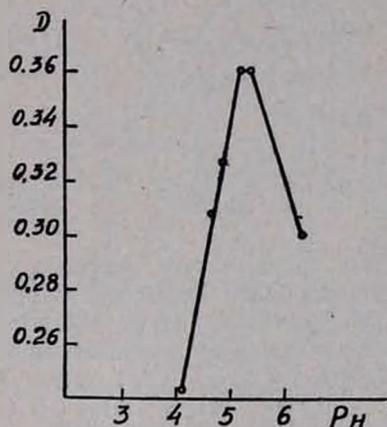


Рис. 3. Зависимость оптической плотности уранилсодержащих бензольных экстрактов от pH водной фазы: $[UO_2^{2+}] = 3,7 \cdot 10^{-6} M$.

Соотношение компонентов в экстрагируемом соединении уранила с метиловым зеленым определяли различными спектрофотометрическими методами.

Из изомольной диаграммы «состав—оптическая плотность» при 640 нм (рис. 4) видно, что экстремальной точке соответствует отношение стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ: 1:2. При таком же соотношении реагирующих компонентов наблюдается перегиб на кривой насыщения. Кривые зависимости $\frac{1}{D^n} = f\left(\frac{1}{m_D}\right)$, построенные по опытным данным для значений n, равных 1, 2, 3, и представленные на рисунке 5, показывают, что только $n=2$ удовлетворяет требованию прямолинейности [6].

Таким образом, использованные методы показывают, что при взаимодействии бензойнокислого комплекса уранила с катионом метилового зеленого образуется соединение, в котором их отношение равно 1:2.

Поскольку условия проведения реакции требуют присутствия большого избытка бензоата натрия, по сравнению с содержанием уранила и метилового зеленого, провести исследования тройной системы уранил—метилвый зеленый—бензоат натрия методом изомольных серий не уда-

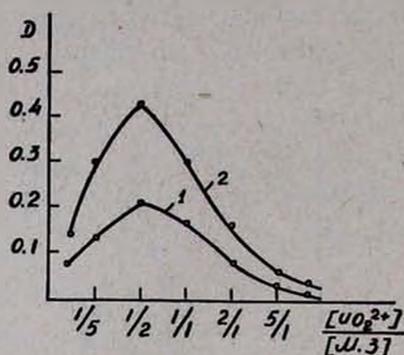


Рис. 4. Изомольная диаграмма системы: уранил—метилвый зеленый, при постоянной концентрации бензоата натрия, с общей суммарной концентрацией; 1 — $1,11 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — $2,22 \cdot 10^{-5}$ М.

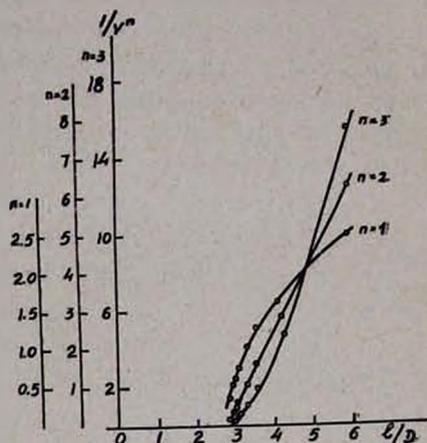


Рис. 5. Определение отношения компонентов в системе: уранил—метилвый зеленый, методом прямой линии (при постоянной концентрации бензоата натрия).

лось. Для определения отношения уранила и бензоата натрия была исследована зависимость коэффициента распределения уранил-ионов от концентрации бензоат-ионов. Однако результаты получались недостаточно воспроизводимыми.

Таблица

Допустимые концентрации посторонних ионов при определении уранила метиловым зеленым

И о н	$K = \frac{[\text{ион}]}{[\text{UO}_2^{2+}]^*}$	И о н	$K = \frac{[\text{ион}]}{[\text{UO}_2^{2+}]^*}$
Pb ²⁺	20000	Fe ³⁺	6000
Cu ²⁺	2700	Zr ⁴⁺	70
Cd ²⁺	20000	SO ₄ ²⁻	40000
Ni ²⁺	14000	NO ₂ ⁻	2700
Co ²⁺	27000	NO ₃ ⁻	1300
Zn ²⁺	2700	Br ⁻	27000
Al ³⁺	130	CH ₃ COO ⁻	27000
Ca ²⁺	13000	PO ₄ ³⁻	6700
Th ⁴⁺	100		

* Концентрация уранила = $7,4 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л.

Исучено также влияние посторонних и сопутствующих ионов на результаты экстракционно-фотометрического определения уранила метиловым зеленым (см. табл.).

Найден коэффициент $K = \frac{[\text{ион}]}{[\text{UO}_2^{2+}]}$, где [ион] — концентрация постороннего иона, которая еще не мешает определению уранила, $[\text{UO}_2^{2+}]$ — концентрация уранил-иона. Церий мешает определению.

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-фотометрического определения уранила в растворах его солей.

**ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹ՝ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶԻ ՀԵՏ ՈՒՐԱՆԻ (VI)
ԱՑԻԴԱԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՓՈԽԱԶԴՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Վ. Մ. ԲԱՌԱՑԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ Լ Ա. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է հիմնային ներկանյութ՝ մեթիլային կանաչի հետ ուրանի (VI) բենզոլայթթվական կոմպլեքսային անիոնի փոխազդումը:

Առաջացած միացությունն էքստրակտվում է բենզոլով: Որոշված են էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները, մարման մոլային գործակիցը ($9,7 \cdot 10^4$), էքստրակտվող միացության մեջ ուրանի և ռեագենտի հարաբերությունը:

Նշվածների հիման վրա մշակված է ուրանի աղերի լուծույթներում նրա որոշման էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ եղանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. Da Silva, L. de Moura, *Tecnica*, 33, № 5, 285 (1958); [РЖХ, 31012 (1959)].
2. N. R. Andersen, D. M. Hercules, *Analyt. Chem.*, 36, 2138 (1964).
3. Л. М. Буртненко, Н. С. Полуэктов, *ЖАХ*, 23, 700 (1968).
4. Л. М. Буртненко, Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, *ЖАХ*, 23, 1647 (1968).
5. П. Н. Коваленко, Г. М. Щемелева, Л. С. Соколова, *ЖАХ*, 22, 1845 (1967).
6. E. Astmus, *Z. analyt. Chem.*, 178, 104 (1960).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.37+547.431.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ
АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

VIII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЛКИЛХЛОРМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ
К БУТИН-2-ИЛАЛКИЛОВЫМ ЭФИРАМ. СИНТЕЗ
1-АЛКОКСИ-2-АЛКОКСИМЕТИЛ-3-ХЛОРБУТЕНОВ-2

Э. Е. КАПЛАНЯН, А. В. АРУТЮНЯН и Г. М. МКРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов

Поступило 14 XI 1969

Осуществлена реакция присоединений алкилхлорметиловых эфиров к бутин-2-илалкиловым эфирам в присутствии хлористого цинка. В результате получены 1-алкокси-2-алкоксиметил-3-хлорбутены-2.

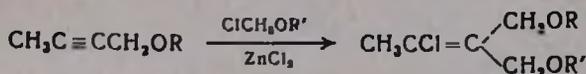
На примере 1-этокси-2-этоксиметил-3-хлорбутена-2 показана возможность получения указанных диэфиров присоединением алкилхлорметиловых эфиров к алкил-3-хлорбутен-2-1-алкокси-2-алкоксиметил-3,3-дихлорбутанов. Для получения 1-алкокси-2-алкоксиметил-3-хлорбутенов-2 из указанных способов предпочтителен первый.

Табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Было показано, что алкилхлорметиловые эфиры в присутствии хлористого цинка легко присоединяются как к однозамещенным [1], так и к двузамещенным [2] ацетиленовым углеводородам, образуя соответственно 1-алкокси-3-хлор- и 1-алкокси-3-хлор-2-алкилалкены-2. Для осуществления этой реакции разработаны условия, при которых протекание побочных реакций—присоединение второй молекулы алкилхлорметилового эфира к продуктам конденсации и замещение алкоксильных групп хлором, сведено к минимуму.

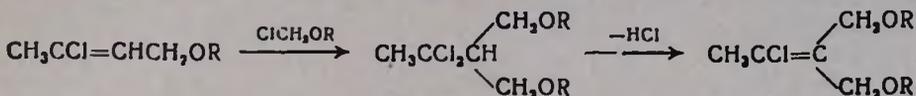
В данной работе осуществлено присоединение алкилхлорметиловых эфиров к бутин-2-илалкиловым эфирам.

Установлено, что бутин-2-илалкиловые эфиры при температуре 0 + — 5° в течение 6 часов в присутствии хлористого цинка присоединяют алкилхлорметиловые эфиры с образованием 1-алкокси-2-алкоксиметил-3-хлорбутенов-2 с выходами 53—72%.

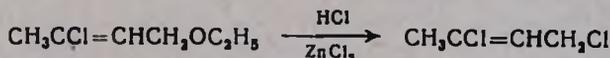


где $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{R}=\text{CH}_3, \text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9,$
 $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{R}'=\text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{R}=\text{C}_3\text{H}_7, \text{R}'=\text{C}_4\text{H}_9,$

На примере получения 1-этокси-2-этоксиметил-3-хлорбутена-2 показана также возможность синтеза 1-алкокси-2-алкоксиметил-3-хлорбутенов-2, исходя из эфиров, являющихся исходными для получения бутин-2-илалкиловых эфиров по схеме:



Сравнительно лучшие результаты присоединения хлорметилэтилового эфира к 1-этокси-3-хлорбутену-2 получены проведением реакции при комнатной температуре в течение 24 часов. В этих условиях образуются 1-этокси-2-этоксиметил-3,3-дихлорбутан (23,9%), некоторое количество (2,3%) продукта его дегидрохлорирования—1-этокси-2-этоксиметил-3-хлорбутена-2 и 1,3-дихлорбутен-2 (29,4%). Последний является (аналогично ранее изученному примеру [1]) продуктом замещения этоксийной группы хлором в исходном 1-этокси-3-хлорбутене-2 под действием хлористого водорода в присутствии хлористого цинка.



Процесс присоединения алкилхлорметилового эфиров к 1-этокси-3-хлорбутену-2 при комнатной температуре сопровождается слабым выделением хлористого водорода и значительным осмолением. При более низких температурах реакция идет медленнее.

Отщеплением одной молекулы хлористого водорода от 1-этокси-2-этоксиметил-3,3-дихлорбутана действием спиртового раствора едкого кали с выходом 80% получен 1-этокси-2-этоксиметил-3-хлорбутен-2, идентичный продукту присоединения этилхлорметилового эфира к этилбутин-2-ильному эфиру.

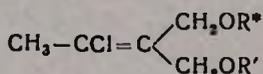
Учитывая лучшие выходы алкилбутиниловых эфиров [3] и продуктов их конденсации с алкилхлорметиловыми эфирами, первому пути получения 1-алкокси-2-алкоксиметил-3-хлорбутенов-2 следует дать предпочтение.

Дегидрохлорирование 1-алкокси-2-алкоксиметил-3-хлорбутена-2 действием спиртового раствора едкого кали привело к 4-алкокси-3-алкоксиметилбутадинам-1,2 и продуктам их расщепления—2-алкоксиметилбутен-1-инам-3, о которых будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

1-Аллокси-2-алкоксиметил-3-хлорбутены-2. К 0,5 моля алкилбутин-2-илового эфира, охлажденного до $-5 + 10^\circ$, в присутствии 3 г безводного хлористого цинка при перемешивании по каплям прибавляли 0,625 моля соответствующего алкилхлорметилового эфира при $0 + 5^\circ$ в течение 2 часов. После окончания интенсивной реакции смесь перемешивали при той же температуре еще 4 часа. К смеси прибавляли воду и подвергали перегонке с водяным паром. Отогнавшееся масло отделяли, высушивали сернокислым магнием и фракционировкой выделяли соответствующие 1-алкокси-2-алкоксиметил-3-хлорбутены-2 (см. табл.).

Таблица



R	R'	Выход, %	Молекулярная формула	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ Cl, %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	53,3	C ₇ H ₁₃ ClO ₂	80—82/20	1,4580	1,0578	42,29	42,21	21,20	21,50
CH ₃	C ₂ H ₅	56,7	C ₈ H ₁₅ ClO ₂	92—93/20	1,4568	1,0399	46,67	46,83	19,65	19,88
CH ₃	C ₃ H ₇	57,1	C ₉ H ₁₇ ClO ₂	103—105/21	1,4552	1,0118	51,63	51,45	18,17	18,40
CH ₃	C ₄ H ₉	58,8	C ₁₀ H ₁₉ ClO ₂	113—115/17	1,4550	0,9929	56,39	56,06	17,08	17,17
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	72,4	C ₉ H ₁₇ ClO ₂	97—99/20	1,4561	1,0230	51,12	51,44	18,00	18,30
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	69,2	C ₁₀ H ₁₉ ClO ₂	105—107/17,5	1,4520	0,9906	56,05	56,06	16,97	17,20
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	66,8	C ₁₁ H ₂₁ ClO ₂	83—85/3	1,4540	0,9792	60,74	60,68	15,80	16,09
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	68,2	C ₁₁ H ₂₁ ClO ₂	93—95/3	1,4550	0,9898	60,38	60,68	16,25	16,09
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	61,5	C ₁₂ H ₂₃ ClO ₂	93—95/2	1,4555	0,9646	65,232	65,302	15,39	15,11
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	63,9	C ₁₃ H ₂₅ ClO ₂	98—100/0,5	1,4548	0,9590	10,13	69,92	13,97	14,28

* Все эфиры получены впервые.

По данным ГЖХ (хроматограф ЛХМ-7А, детектор-катарометр, колонка 3 м, 10%, эпизона и 10% твина на хромосорбе W, 160—175°, гелий 60 мл/мин), все синтезированные 1-алкокси-2-алкоксиметил-3-хлорбутены-2 являются индивидуальными веществами.

Процесс сопровождается образованием смолистых продуктов (10—15%). Например, из 49 г этилбутин-2-илового эфира и 59,1 г этилхлорметилового эфира в присутствии 3 г безводного хлористого цинка получили 69,7 г (72,4%) 1-этокси-2-этоксиметил-3-хлорбутена-2; т. кип. 97—99° (20 мм); d_4^{20} 1,0230; n_D^{20} 1,4561. Выделили также 3,3 г исходного этилбутил-2-илового эфира (т. кип. 115—117°/680 мм; n_D^{20} 1,4260) и 11 г смолистого продукта. Окисление 1-этокси-2-этоксиметил-3-хлорбутена-2 марганцевокислым калием привело к уксусной кислоте; т. кип. 114—116°/680 мм; n_D^{20} 1,3750 и 1,3-диэтоксипропанолу-2, т. кип.

105°/35 мм, семикарбазон, т. пл. 89—90° (в лит. [4], т. кип. 105—105,5°/35 мм; т. пл. семикарбазона 90—91°).

1-Этокси-2-этоксиметил-3,3-дихлорбутан. К 67,25 г 1-этокси-3-хлорбутена-2 в присутствии 2 г безводного хлористого цинка при комнатной температуре прибавили 59,1 г этилхлорметилового эфира и перемешивали в течение 24 часов (во время опыта наблюдается слабое выделение хлористого водорода). Смесь подвергали перегонке с водяным паром (в колбе остается около 10 г смолистых продуктов). Отогнавшееся масло отделили (85,2 г), высушили сернистым магнием и фракционированием выделили 41,6 г вещества, кипящего при 122—140°/680 мм, содержащего, согласно хроматографическому анализу, 44% (18,3 г) 1,3-дихлорбутена-2 и 56% (23,3 г) исходного 1-этокси-3-хлорбутена-2. Выделили также 2,2 г (2,3%) 1-этокси-2-этоксиметил-3-хлорбутена-2, т. кип. 76—78°/5 мм, 97—99°/20 мм; d_4^{20} 1,0202; n_D^{20} 1,4540 (согласно ГЖХ, идентичен с 1-этокси-2-этоксиметил-3-хлорбутеном-2, полученным вышеуказанным путем) и 27,4 г (23,9%) 1-этокси-2-этоксиметил-3,3-дихлорбутена, т. кип. 82—84°/5 мм; d_4^{20} 1,0760; n_D^{20} 1,4478; M_{RD} найдено 56,82, вычислено 56,78; найдено %: Cl 30,68. $C_9H_{18}Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 31,0. Согласно ГЖХ, 1-этокси-2-этоксиметил-3,3-дихлорбутен является индивидуальным соединением.

Дегидрохлорирование 1-этокси-2-этоксиметил-3,3-дихлорбутана. Смесь 18,8 г 1-этокси-2-этоксиметил-3,3-дихлорбутана, 5,7 г едкого кали, 5,7 г этилового спирта при нагревании на кипящей водяной бане перемешивали в течение 5 часов. После обычной обработки реакционной смеси фракционированием выделили 127 г (80,3%) 1-этокси-2-этоксиметил-3-хлорбутена-2, т. кип. 97—99°/20 мм; d_4^{20} 1,0202; n_D^{20} 1,4540; M_{RD} найдено 51,11, вычислено 51,44. Согласно данным ГЖХ, полученное вещество является индивидуальным и идентично 1-этокси-2-этоксиметил-3-хлорбутену-2, полученному вышеуказанным способом.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՅՆԵՏԻԼՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VIII. ԲՈՒՏԻՆ-2-ԻՎԱԿԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻՆ ԱԿԻԼՔԼՈՐՄԵԹԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ.
1-ԱԿԿՕՔՍԻ-2-ԱԿԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-3-ՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-ՆԵՐԻ ՄԻԼԵԹԵԶ

Է. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ, Ա. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Իրականացված է բուտին-2-իլակիլիլ եթերներին ցինկի քլորիդի ներկայությամբ ալկիլքլորմեթիլ եթերներին միացումը և ստացված են 1-ակկօքսի-2-ակկօքսիմեթիլ-3-քլորբուտեն-2-ներ (53—72% ելքերով):

1-էթօքսի-2-էթօքսիմեթիլ-3-քլորբուտեն-2-ի ստացման օրինակի վրա ցույց է տրված նշված եթերներին ստացման հնարավորությունը՝ ալկիլքլորմե-

Քիմիկատների ալիլ-3-քլորրուտեն-2-ներին միացնելով և ստացված 1-ալիլօքսի-2-ալիլօքսիմեթիլ-3,3-դիքլորրուտենների հետագա դեհիդրոքլորումով՝ 1-ալիլօքսի-2-ալիլօքսիմեթիլ-3-քլորրուտեն-2-ների ստացման նշված եղանակներից զգալի առավելություն ունի առաջինը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Մ. Մկրյան, Ս. Մ. Գասարյան, Յ. Ա. Վոլնինա, Յ. Ե. Կապլանյան, *Արմ. քիմ. ժ.* (в печати).
2. Գ. Մ. Մկրյան, Յ. Ե. Կապլանյան, *Արմ. քիմ. ժ.* (в печати).
3. Գ. Մ. Մկրյան, *Изв. АН АрмССР, ФМЕТН*, 1, 259 (1948).
4. H. R. Henze, V. G. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 433 (1939).

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНИТА КУ-2.

IV. О СКОРОСТИ ГИДРОЛИЗА ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ C_3-C_5
 И ПРЕДЕЛЬНЫХ СПИРТОВ C_2-C_4 , А ТАКЖЕ ЦИКЛОАЛКАНОВЫХ
 КИСЛОТ C_5-C_6 И ПРЕДЕЛЬНЫХ СПИРТОВ C_1-C_3

М. Б. ОРДЯН, Я. Т. ЭЙДУС, Р. Х. БОСТАНДЖЯН и А. Е. АКОПЯН

Ереванский отдел научно-исследовательского и проектного института
 полимеризационных пластмасс

Поступило 5 XII 1969

Исследована реакция гидролиза эфиров жирных кислот C_3-C_5 и предельных спиртов C_2-C_4 , а также циклоалкановых кислот и предельных спиртов C_1-C_3 при 50° в присутствии катализатора КУ-2.

Показано, что при гидролизе сложных эфиров жирных кислот с увеличением числа атомов углерода в кислотных или алкильных радикалах константа скорости гидролиза уменьшается.

Табл. 3, библиографические ссылки 5.

В предыдущих сообщениях [1—3] приведены результаты исследования гидролиза эфиров уксусной кислоты и спиртов C_1-C_6 , а также метиловых эфиров кислот C_2-C_6 жирного ряда в присутствии катионита КУ-2 при температуре $35-50^\circ$.

Представляло интерес изучить кинетику гидролиза эфиров жирных кислот C_3-C_6 и предельных спиртов C_2-C_4 , а также циклоалкановых кислот и предельных спиртов C_1-C_3 . В литературе отсутствуют какие-либо данные о кислотном гидролизе этих эфиров.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния молекулярного веса и строения указанных эфиров на константу скорости их гидролиза в присутствии катионита КУ-2 при 50° .

Экспериментальная часть

Методика проведения опытов и обработка экспериментальных данных не отличались от описанных ранее [1—2].

Сложные эфиры жирных кислот C_3-C_6 и предельных спиртов C_2-C_4 были синтезированы из соответствующих кислот и спиртов в присутствии катионита КУ-2 (Н-форма). Эфиры 1-метилциклопентанкарбонической и циклогексанкарбонической кислот были синтезированы реакцией гидрокарбалкокислирования циклогексена [4]. Физические константы синтезированных эфиров совпали с литературными данными.

Следует отметить, что начальная реакционная система в наших опытах по гидролизу эфиров циклоалкановых кислот имела гетерогенный характер. Она состояла из водной фазы, в которой частично растворен сложный эфир, и эфирной фазы, в которой растворена вода. Однако уравнение, выведенное для гомогенной системы [2], могло быть использовано для определения констант скорости исследованных нами реакций гидролиза, потому что появление уже в небольших количествах продуктов реакции (спирт и карбоновая кислота) вызывало сильное повышение взаимной растворимости исходных веществ и приводило к гомогенизации системы.

Действительно, уже при 5—7% и более превращении эфира расчет по уравнению [2] давал постоянные константы скорости. Очевидно, что образующаяся карбоновая кислота не оказывала каталитического действия на реакцию, так как в противном случае константа скорости должна была бы расти с увеличением глубины превращения.

Реакционная система содержала твердый катализатор, поэтому можно было ожидать, что уравнение, выведенное для гомогенной системы, будет применимо при протекании реакции только в кинетической области. Действительно, было показано, что при скоростях перемешивания меньше 300 об/мин скорость реакции зависит от интенсивности перемешивания. При гидролизе скорость перемешивания составляла 300 об/мин и реакция протекала в кинетической области.

С другой стороны, при гидролизе тех же эфиров с серной кислотой в качестве катализатора было найдено, что скорость реакции совпадала со скоростью, наблюдаемой при применении эквивалентного количества КУ-2 (Н-форма). Это указывает, что реакция гидролиза в присутствии КУ-2 катализируется протонами или их сольватированными формами и по природе катализирующих ионов можно считать его разновидностью кислотного катализа в гомогенной среде.

Результаты, полученные при гидролизе сложных эфиров циклоалкановых кислот и предельных спиртов C_1 — C_3 , приведены в таблице 1. Как видим, увеличение алкильных (спиртовых) радикалов приводит к уменьшению константы скорости (К); отношение К для метилового и *n*-пропилового эфиров циклогексанкарбоновой кислоты составляло 2,6, а метилового и изопропилового—6,2.

Таблица 1
Константа скорости реакции гидролиза эфиров
($\text{мол} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) при 50°

Эфиры кислот	Метилловые	<i>n</i> -Пропиловые	Изопропиловые
Циклогексанкарбоновой	0,113	0,043	0,018
1-Метилциклопентанкарбоновой	0,040	—	—

Таким образом, с увеличением числа атомов углерода алкильных (спиртовых) групп константа скорости гидролиза уменьшается. Из эфи-

ров, содержащих изомерные спиртовые радикалы, эфиры с неразветвленными радикалами гидролизуются с большей скоростью.

Так, для эфиров циклогексанкарбонической кислоты отношение констант скоростей гидролиза *n*-пропилового и изопропилового составляет 2,4 (табл. 1). Из таблицы 1 видно, что эфир кислоты с третичным углеродным атомом—циклогексанкарбонической—гидролизуеться со значительно большей скоростью, чем соответствующий эфир изомерной кислоты с четвертичным углеродным атомом—1-метилциклопентанкарбонической.

Результаты, полученные при гидролизе сложных эфиров жирных кислот C_3 — C_5 и предельных спиртов C_2 — C_4 , приведены в таблице 2, из которой видно, что с увеличением числа атомов углерода алкильных радикалов нормального строения константа скорости (K) гидролиза уменьшается. Так, в ряду эфиров пропионовой кислоты с нормальным строением этиловый эфир гидролизуеться в 3,9 раза быстрее, чем *n*-пропиловый, в 6,4 раза быстрее, чем *n*-бутиловый, и в 8 раз быстрее, чем *n*-амиловый.

Таблица 2

Константы скорости реакции гидролиза эфиров ($\text{мол} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) при 50°

Эфиры кислот	Этиловые	<i>n</i> -Пропиловые	Изопропиловые	<i>n</i> -Бутиловые	Изобутиловые	<i>n</i> -Амиловые	Изоамиловые
Пропионовой	0,482	0,123	0,087	0,075	0,046	0,058	0,040
Масляной	0,196	0,091	0,058	0,032	—	—	—
Изомаляной	0,145	0,054	0,034	0,023	—	—	—
Валериановой	0,079	0,060	0,026	0,023	—	—	—
Изовалериановой	0,066	0,032	—	—	—	—	—
Капроновой	0,039	0,026	0,017	—	—	—	—

Аналогичная картина наблюдается при гидролизе эфиров тех же спиртов с масляной и изомаляной кислотами, а также с кислотами C_5 — C_6 . И в этой группе из эфиров, содержащих изомерные алкильные (спиртовые) радикалы, с наибольшей скоростью гидролизуються эфиры нормального строения.

Как видим, аналогично влияние числа атомов углерода и строения ацильной группы в этиловых эфирах пропионовой, масляной, изомаляной, валериановой, изовалериановой и капроновой кислот на скорость их гидролиза. При увеличении ацильного радикала на один атом углерода константа скорости уменьшается в 1,2—2,4 раза. Из этиловых эфиров изомерных кислот с большей скоростью гидролизуються эфиры кислот нормального строения. Отношение констант скоростей гидролиза этиловых эфиров масляной и изомаляной кислот составляло 1,3, валериановой и изовалериановой—1,2.

Сопоставление данных, полученных для эфиров спиртов C_1 — C_5 и кислот с одним и тем же числом атомов углерода, приведено в таблице 3: (K_1/K_2 —отношение констант скоростей гидролиза эфиров нормальной и

изокислот). Из данных таблицы 3 видно, что эфиры кислот нормального строения гидролизуются с большей скоростью, чем эфиры изомерных кислот.

Таблица 3

Эфир	K ₁ /K ₂	
	масляной : изомасляной	валериановой : изовалериановой
Этиловый	1,3	1,2
n-Пропиловый	1,7	1,8
Изопропиловый	1,7	—
n-Бутиловый	1,4	—

‘KY-2 ԿԱՏԻՈՆԻՏԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԿԱՐՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԼԻԶՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ,

IV. C₂—C₄ շԱԳԵՑԱՍ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԵՎ C₃—C₆ ՃԱՐՊԱՑԻՆ ԾԱՐՔԻ ԿԱՐՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ, ԻՆԶՊԵՍ ՆԱԵՎ C₁—C₃ շԱԳԵՑԱՍ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԵՎ C₅—C₆ ՑԻԿԼՈԱԿԱՆԱՑԻՆ ԿԱՐՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԼԻԶՄԱՆ ԱՐԳՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Յ. Ս. ԷՅԴՈՒՍ, Ռ. Խ. ԲՈՍՏԱՆԺՅԱՆ և Հ. Ե. ՇԱԿՈՐՑԱՆ

Ա մ փ ք ւ փ ք ւ ւ մ

Ուսումնասիրվել է KY-2 կատիոնիտի ներկայությամբ պրոպիոնաթթվի, կարագաթթվի, իզոկարագաթթվի, վալերիանաթթվի, իզովալերիանաթթվի, կապրոնաթթվի և C₂—C₄ հագեցած սպիրտների էսթերների, ինչպես նաև ցիկլոհեքսանկարբոնաթթվի, 1-մեթիլ-ցիկլոպենտանկարբոնաթթվի և C₁—C₃ հագեցած սպիրտների էսթերների հիդրոլիզը 50°-ում:

Ցույց է տրված, որ ճարպային շարքի կարբոնաթթուների էսթերների հիդրոլիզի ժամանակ ինչպես սպիրտային, այնպես էլ թթվային ռադիկալում ածխածնի ատոմների թվի մեծացումով հիդրոլիզի արագության հաստատունը նվազում է: Իզոմեր էսթերներից ամենից արագ հիդրոլիզվում են նորմալ շղթա ունեցող էսթերները: Ցույց է տրված, որ ցիկլոալկանային կարբոնաթթուների էսթերների հիդրոլիզի ժամանակ ածխածնի ատոմների թվի մեծացումը ալկիլ (սպիրտային) ռադիկալի մեջ բերում է հիդրոլիզի արագության հաստատունի նվազման: Իզոմեր էսթերներից ամենից արագ հիդրոլիզվում են նորմալ շղթա ունեցող էսթերները:

Երրորդային ածխածին պարունակող էսթերները (ցիկլոհեքսանկարբոնաթթու) հիդրոլիզվում են ավելի արագ, քան համապատասխան չորրորդային ածխածին պարունակող էսթերները (1-մեթիլցիկլոպենտանկարբոնաթթու):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Л. А. Саркисян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 19, 632 (1966).
2. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Р. Х. Бостанджян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 20, 873 (1967).
3. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Р. Х. Бостанджян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 21, 728 (1968).
4. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, М. А. Каневская, Л. А. Шокина, Арм. хим. ж., 19, 281 (1966).

УДК 542.921+547.333+547.333.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXV. РЕАКЦИЯ ПЕРЕГРУППИРОВКИ—РАСЩЕПЛЕНИЯ С УЧАСТИЕМ ФУРФУРИЛЬНОЙ И ТИЕНИЛЬНОЙ ГРУПП

А. Т. БАБАЯН, М. Г. ИНДЖИҚЯН, Р. Б. МИНАСЯН и А. А. ГРИГОРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 9 X 1969

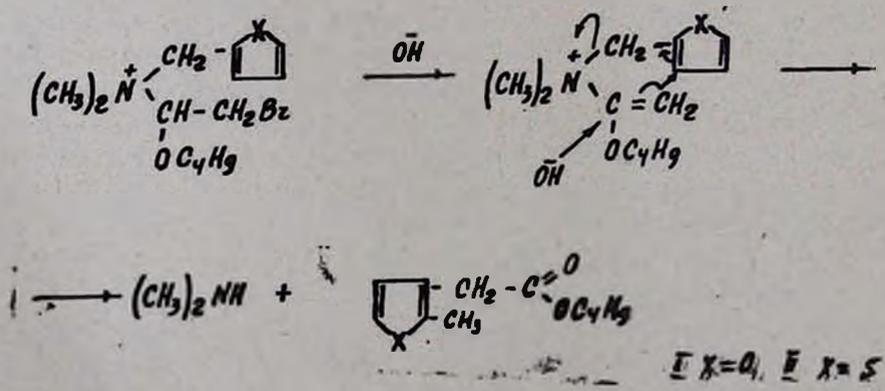
Установлено, что фурфурильная и тиенильная группы вовлекаются в реакцию перегруппировки-расщепления по шестичленному циклическому механизму, т. е. с участием ароматического кольца.

Библ. ссылок 5.

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с потенциальной винильной группой группу бензильного типа, подвергаются реакции перегруппировки-расщепления по четырехчленному циклическому механизму [1].

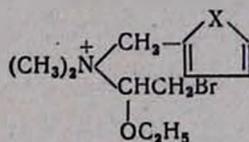
Нам казалось интересным выяснить, как будут вести себя в аналогичных условиях четвертичные аммониевые соли с фурфуриальной и тиенильной группами. Меньшая ароматичность кольца в этих соединениях делала возможным протекание реакции перегруппировки-расщепления и по шестичленному циклическому механизму [2].

Для проверки нами были синтезированы и подвергнуты воднощелочному расщеплению бромистый диметилфурил (1-бутоксид-2-бромэтил)- и бромистый диметилтиенил (1-бутоксид-2-бромэтил) аммоний (I и II). Действительно, в обоих случаях были получены продукты реакции: перегруппировки-расщепления, образовавшиеся по шестичленному циклическому механизму, т. е. с участием ароматического кольца.



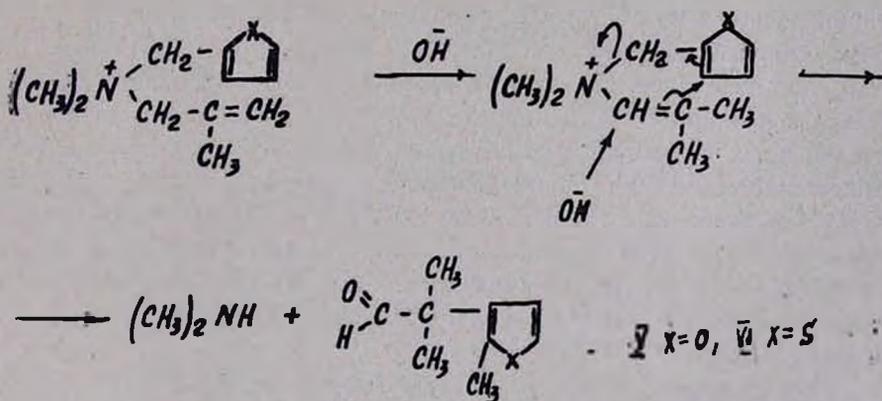
Одновременно имело место образование продуктов нуклеофильного замещения или гидратации у бутоксивинильной группы—бутилацетата и соответствующего третичного амина. Интересно, что при переходе от соли I к II выход продуктов перегруппировки-расщепления падает и соответственно возрастает выход продуктов нуклеофильного замещения или гидратации. Это связано, по-видимому, с большей ароматичностью тиофенового кольца, по сравнению с фурановым.

Аналогичные результаты получены и при расщеплении солей III и IV с той разницей, что в качестве продуктов реакции перегруппировки-расщепления были получены не эфиры, а продукты их гидролиза—свободные кислоты.

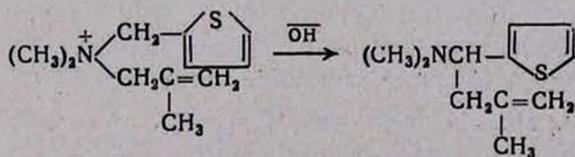


III, X=O; IV, X=S.

Картина не изменилась и при переходе к сходно построенным солям V и VI, содержащим металиальную группу в качестве потенциальной винильной группы. В обоих случаях был получен ненасыщенный альдегид, образовавшийся в результате реакции перегруппировки-расщепления с шестичленным циклическим переносом.



Во втором случае реакция сопровождалась перегруппировкой Стивенса.



Строение всех полученных соединений установлено с помощью данных ИК и ЯМР спектров.

Экспериментальная часть

Четвертичные аммониевые соли I—IV получены медленным приквашиванием эфирного раствора амина к дибромэфиру (на 0,1 моля компонентов бралось 30 мл сухого эфира). Соли V и VI получены длительным стоянием эквимолекулярной смеси компонентов.

Для I найдено %: N 4,37, $\overline{\text{Br}}$ 21,05. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Br}_2$. Вычислено %: N 3,63, $\overline{\text{Br}}$ 20,77. Для II найдено %: N 3,60, $\overline{\text{Br}}$ 21,00. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NOSBr}_2$. Вычислено %: N 3,63, $\overline{\text{Br}}$ 19,95. Для III найдено %: N 4,20, $\overline{\text{Br}}$ 22,80. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Br}_2$. Вычислено %: N 3,92, $\overline{\text{Br}}$ 22,40. Для IV найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 21,00. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NOSBr}_2$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 21,44. Для V найдено %: N 6,55, $\overline{\text{Cl}}$ 16,75. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NOCl}$. Вычислено %: N 6,49, $\overline{\text{Cl}}$ 16,47. Для VI найдено %: N 5,87, $\overline{\text{Cl}}$ 16,90. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NSCl}$. Вычислено %: N 6,04, $\overline{\text{Cl}}$ 15,33. Диметилфурфурил- и диметилтиениламины получены по прописям [3] и [4], соответственно.

Общее описание реакции щелочного расщепления. Смесь испытуемой соли с 2-кратным (в случае солей V—VI) или 3-кратным (в случае солей I—IV) мольным количеством 25%-ного водного раствора едкого кали нагревалась в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником и склянкой Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты. Расщепление солей I—IV происходило на кипящей водяной бане, а солей V—VI—при 100—110°. По окончании расщепления остаток в реакционной колбе экстрагировался эфиром, эфирный экстракт прибавлялся к содержимому приемника, эфирный слой отделялся. Перегонкой эфирного слоя выделялись получающиеся в реакции сложные эфиры и альдегиды. Обратным титрованием соединенных солянокислых растворов определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелочением и экстрагированием эфиром извлекались свободные амины. После удаления эфира остаток подвергался разгонке. Количество диметиламина определялось титрованием. В остатке в реакционной колбе титрованием определялось количество ионного галоида. Подкислением и экстрагированием эфиром извлекались свободные кислоты.

Расщепление бромистого диметилфурфурил(1-бутокси-2-бромэтил)-аммония (1). Из 17,3 г (0,045 моля) соли получено 0,045 моля амина. Из этого количества выделено 0,0315 моля (70%) диметиламина с т. пл. пикрата 156° и 0,8 г (14,2%) диметилфурфуриламины с т. кип. 136—140°/680 мм; n_D^{20} 1,4678; т. пл. пикрата 96—97°. Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами. Перегонкой эфирного экстракта получено 0,7 г (13,3%) бутилацетата с т. кип. 115—117°/680 мм; n_D^{20} 1,4001, 4 г (45,3%) бутилового эфира 2-метил-3-фурфурилуksусной кислоты с т. кип. 117—120°/12 мм; d_4^{20} 0,9969; n_D^{20} 1,4615; MR_D найдено 53,66, вычислено 53,06. Найдено %: C 67,40; N 7,46. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$. Вычислено %: C 67,34; N 8,16. По дан-

ным ИК спектра, вещество содержит фурановое кольцо и сложноэфирную группировку (1100—1200, 1590, 1650, 1750, 3125 см^{-1}). Спектр ЯМР*: $\delta_{\text{CH}_2(1)}$ 2,16 (синглет), $\delta_{\text{CH}_2(2)}$ 0,85 (мультиплет), $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ~ 1,43 (мультиплет), $\delta_{\text{CH}_2\text{CO}}$ 3,30 (синглет), $\delta_{\text{CH}_2\text{O}}$ 4,00 (триплет), $\delta_{\text{H}(3)}$ 7,24 (дублет), $\delta_{\text{H}(4)}$ 6,30 (дублет), $J_{\text{H}(3)-\text{H}(4)}$ 1,6 гц, $J_{\text{OCH}_2-\text{CH}_2}$ 6,7 гц.

В остатке в реакционной колбе титрованием обнаружено 0,088 г-ат ионного галоида.

Расщепление бромистого диметилтиенил(1-бутоксид-2-бромэтил)аммония (II). Из 30,8 г (0,0768 моля) соли получено 0,072 моля амина. Из этого количества выделено 0,027 моля (35,1%) диметиламина с т. пл. пикрата 156° и 5,6 г (52%) диметилтениламина с т. кип. 70°/15 мм; n_D^{20} 1,5159 [5]. Перегонкой эфирного экстракта получено 3,9 г (43,7%) бутилацетата и 4,4 г (26,9%) бутилового эфира 2-метил-3-тиенилуксусной кислоты с т. кип. 128—130°/7 мм; d_4^{20} 1,0576; n_D^{20} 1,5018; M_{R_D} найдено 59,00, вычислено 58,77. Найдено %: С 62,00; Н 7,30. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено %: С 62,26; Н 7,54. По данным ИК спектра, вещество содержит тиофеновое кольцо и сложноэфирную группировку (1149—1166, 1636, 1728 см^{-1}). Спектр ЯМР: $\delta_{\text{CH}_2(1)}$ 2,52 (синглет), $\delta_{\text{CH}_2(2)}$ 0,85 (мультиплет), $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ~ 1,43 (мультиплет), $\delta_{\text{CH}_2\text{CO}}$ 3,43 (синглет), $\delta_{\text{CH}_2\text{O}}$ 4,00 (триплет). $\delta_{\text{H}(3)}$ 6,90 и $\delta_{\text{H}(4)}$ 6,82 (АВ-система), $J_{\text{H}(3)-\text{H}(4)}$ 5,3 гц, $J_{\text{OCH}_2-\text{CH}_2}$ 6,1 гц. В остатке в реакционной колбе титрованием обнаружено 0,15 г-ат ионного галоида. Подкислением получено 0,0048 моля (6,2%) уксусной кислоты.

Расщепление бромистого диметилфурфурил(1-этоксид-2-бромэтил)аммония (III). Из 25 г (0,07 моля) соли получено 0,0675 моля амина. Из этого количества выделено 0,063 моля (90%) диметиламина. В остатке в реакционной колбе титрованием обнаружено 0,136 г-ат ионного галоида. Подкислением получено 7,3 г (74,3%) 3(2-метилфурил)уксусной кислоты с т. кип. 110°/3 мм; т. пл. 53° (из петролейного эфира). Найдено %: С 59,94; Н 6,41. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$. Вычислено %: С 60,03; Н 5,71. По данным ИК спектра, вещество содержит карбонильную группу и фурановое кольцо (1569, 1586, 1705, 3118—3400 см^{-1}). Спектр ЯМР: δ_{CH_2} 2,19 (синглет), δ_{CH} 3,29 (синглет), $\delta_{\text{H}(1)}$ 7,21 (дублет), $\delta_{\text{H}(2)}$ 6,25 (дублет), $\delta_{(\text{OH})}$ 12,15 (синглет), $J_{\text{H}(1)-\text{H}(2)}$ 2,0 гц.

Расщепление бромистого диметилтиенил(1-этоксид-2-бромэтил)аммония (IV). Из 27,2 г (0,08 моля) соли получено 0,0728 моля амина. Из этого количества выделено 0,0376 моля (47%) диметиламина и 5 г (45%) диметилтениламина. В остатке в реакционной колбе титрованием обнаружено 0,152 г-ат ионного галоида. Подкислением получено 3,9 г (31,4%) 3(2-метилтиенил)уксусной кислоты с т. кип. 130°/3 мм; т. пл. 66—67°. Найдено

* Спектры ЯМР записаны на спектрометре „Perkin-Elmer R-12“ с рабочей частотой 60 МНЗ. В качестве внутреннего эталона использовали гексаметилдисилан.

Авторы выражают признательность У. У. Утебаеву за снятие спектров и П. В. Петровскому за помощь в их интерпретации.

‰: С 53,42; Н 5,18. $C_7H_8SO_2$. Вычислено ‰: С 53,84; Н 5,12. По данным ИК спектра, вещество содержит карбонильную группу и дизамещенное тиофеновое кольцо (1600, 1690, 2700—3300, 2960 cm^{-1}). Спектр ЯМР: δ_{CH_2} 2,38 (синглет), δ_{CH} 3,48 (синглет) $\delta_{H(1)}$ 7,01 и $\delta_{H(2)}$ 6,92 (АВ-система), δ_{OH} 11,97 (синглет), $J_{H(1)-H(2)}$ 5,2 *гц*. Получено также 0,0064 моля (8‰) уксусной кислоты.

Расщепление хлористого диметилфурфурилметаллиаммония (V). Из 3,5 г (0,016 моля) соли получено 0,0114 моля амина. Из этого количества выделено 0,0101 моля (63,1‰) диметиламина. Перегонкой эфирного экстракта получено 1,2 г (49,9‰) 2-метил-3-фурфурил (α,α -диметил)этанала с т. кип. 84—85°/20 *мм*; d_4^{20} 0,9863; n_D^{20} 1,4770; MR_D найдено 43,56, вычислено 42,00. Найдено ‰: С 70,70; Н 7,28. $C_9H_{12}O_2$. Вычислено ‰: С 71,05; Н 7,89. По данным ИК спектра, вещество содержит фурановое кольцо и альдегидную группу (1602—1711, 1725, 2704, 3104, 3158 cm^{-1}). Спектр ЯМР: $\delta_{CH_2(1)}$ 2,16 (синглет) $\delta_{CH_2(2)}$ 1,34 (синглет), $\delta_{C=O}$ 9,21 (синглет), $\delta_{H(3)}$ 7,11 (дублет), $\delta_{H(4)}$ 6,13

(дублет), $J_{H(3)-H(4)}$ 1,6 *гц*. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 136—137°. Перегонкой солянокислого раствора до подщелочения и количественным осаждением из первых порций отгона получено 0,3 г (5,6‰) 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 136—137°. Суммарный выход альдегида 55,5‰.

Расщепление хлористого диметилтиенилметаллиаммония (VI). Из 13,9 г (0,06 моля) соли получено 0,054 моля амина. Из этого количества выделено 0,0234 моля (39‰) диметиламина, 1,2 г (14,2‰) диметилтиениламина и 4,1 г (35‰) продукта Стивенсовской перегруппировки с т. кип. 95°/6 *мм*; d_4^{20} 1,00; n_D^{20} 1,5230; MR_D найдено 59,56, вычислено 59,49. Найдено ‰: С 67,48; Н 8,70; N 7,30. $C_{11}H_{17}NS$. Вычислено ‰: С 67,69; Н 7,82; N 7,17. По данным ИК спектра, вещество содержит незамещенную винильную группу и тиофеновое кольцо (1600, 1640, 3060, 3090 cm^{-1}). Пикрат, т. пл. 126—127°. Найдено ‰: С 48,33; Н 5,34. $C_{17}H_{20}N_4O_7S$. Вычислено ‰: С 48,11; Н 4,95. Перегонкой эфирного экстракта получено 2,7 г (26,6‰) 2-метил-3-тиенил (α,α -диметил)этанала с т. кип. 81—82°/4 *мм*; d_4^{20} 1,0785; n_D^{20} 1,5298; MR_D найдено 48,10, вычислено 47,89. Найдено ‰: С 64,09; Н 7,64. $C_9O_{12}O_6$. Вычислено ‰: С 64,28; Н 7,14. По данным ИК спектра, вещество содержит альдегидную группу и тиофеновое кольцо (1600, 1720, 3060 cm^{-1}). Спектр ЯМР: $\delta_{CH_2(2)}$ 1,37 (синглет), $\delta_{CH_2(1)}$ 2,27 (синглет), $\delta_{C=O}$ 9,36 (синглет). 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 147—

148°. Найдено ‰: N 16,50. $C_{15}H_{16}N_4O_4S$. Вычислено ‰: N 16,09. Из солянокислого раствора обработкой, аналогично предыдущей, получено 2,1 г (10‰) 2,4-динитрофенилгидразона 2-метил-3-тиенил (α,α -диметил)этанала. Суммарный выход альдегида 36,3‰.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXV. ՎԵՐԱԵՄՐԱՎՈՐՄԱՆ-ՃԵՂՔՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ՝ ՅՈՒՐՑՈՒՐԻԿ Լ ԹԻՆԵԼ ԽՄԲԵՐԻ
ՄԱՍՆԱԿՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Բ. ԲԱՐԱՑԱՆ, Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ, Ռ. Բ. ՄՈՆԱՍՑԱՆ Լ Ա. Ա. ԳՐԻԳՈՐՑԱՆ

Ա մ փ ո վ ի ո լ մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ պոտենցիալ վինիլային խմբի հետ միասին բենզիլային խումբ պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերը ջրային հիմքի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի, շորս անդամանի ցիկլիկ մեխանիզմով:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ ֆուրֆուրիլ և թիենիլ խմբեր պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերը ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիայի արմատիկ օղակի մասնակցությամբ՝ վեցանդամանի ցիկլիկ մեխանիզմով:

Ստացված պրոդուկտների կառուցվածքները հաստատված են ԻԿ - և ՄՄՈՒ-սպեկտրների միջոցով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Инджикян, Р. Б. Минасян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 23, 344 (1970).
2. А. Т. Babayan, М. Н. Indjikyap, Tetrahedron, 20, 1371 (1964).
3. E. L. Eliel, P. E. Peckham, J. Am. Chem. Soc., 72, 1209 (1950).
4. W. Herz, K. Dittmer, S. J. Cristol, J. Am. Chem. Soc., 69, 1698 (1947).
5. H. D. Hartough, S. L. Meisel, E. Kofst, J. W. Schlick, J. Am. Chem. Soc., 70, 4013 (1948).

АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ

II. N-ДИАЛКИЛАМИНОАЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ N-ЗАЩИЩЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ*

О. Л. МНДЖОЯН, Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Н. Н. ФРАДКИНА

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

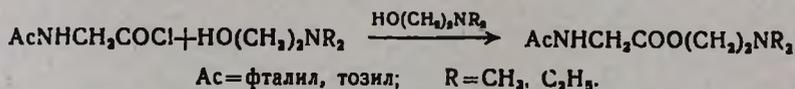
Поступило 1 VIII 1969

Синтезированы β-диметил- и β-диэтиламиноэтиловые эфиры N-защищенного (фталил, тозил, карбобензоксиглицина).

Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Ранее [1] были проверены различные пути образования N-диалкиламиноалкиловых эфиров аминокислот с использованием N-защищенных (карбобензоксиглициновой или *трет*-бутилоксикарбонильная защита) аминокислот и аминоспиртов. Было установлено, что наилучшим является метод смешанных ангидридов с применением метилового эфира хлоругольной кислоты.

В настоящем сообщении приведены результаты работ, проведенных с фталильной и *п*-толуолсульфонильной (тозильной) защитами, что дает возможность проверить и хлорангидридный способ образования N-диалкиламиноалкиловых эфиров N-защищенных аминокислот.



Эфиры фталил- и тозилглицина указанным способом получают с невысокими выходами. β-Диэтиламиноэтиловый эфир фталилглицина методом смешанных ангидридов (метилового эфира хлоругольной кислоты) получается также с низким выходом. Данные элементарного анализа, физико-химические константы и выходы эфиров приведены в таблице.

Удаление указанных N-защитных группировок (гидразинолиз и кислотный гидролиз в различных условиях для фталильной и восстановления натрием в жидком аммиаке для тозильной защиты) приводит к частичному расщеплению и сложноэфирной связи. Следовательно, тозильная и фталильная защиты, в отличие от карбобензоксиглициновой и *трет*-бутилоксикарбонильной защит [1], непригодны для синтеза N-диалкиламиноалкиловых эфиров аминокислот со свободной аминогруппой.

* Сообщение 1 см. [1].

С целью получения водорастворимых соединений, пригодных для фармакологических исследований, мы попытались β -диалкиламиноэтиловые эфиры N-защищенных глицинов превратить в соответствующие гидрохлориды и йодалкилаты. Гидрохлориды получены обработкой бензольных растворов сложных эфиров эфирным раствором хлористого водорода. Йодалкилаты в зависимости от N-защитной группы получены либо кипячением в течение нескольких часов, либо охлаждением в течение ночи эквимольных количеств йодистого алкила и соответствующего эфира в абсолютном ацетоне.

β -Диэтиламиноэтиловые эфиры N-защищенных глицинов, в отличие от диметиламиноэтиловых эфиров, гидрохлоридов и йодалкилатов в указанных условиях не образуют. Даже после 5-дневного кипячения в абсолютном ацетоне йодистого метила или этила с β -диэтиламиноэтиловым эфиром тозил- и фталилглицина были выделены исходные эфиры. Полученные гидрохлориды и йодалкилаты представлены в таблице.

Условия получения йодалкилатов исключают образование продуктов N-алкилирования при азоте аминокислоты; в ИК спектре йодметилата β -диметиламиноэтилового эфира тозилглицина присутствует сильно ассоциированная полоса поглощения NH связи при 3180 см^{-1} .

Проведено сравнительное изучение реакции получения β -диметиламиноэтилового эфира карбобензоксиглицина азеотропной отгонкой воды из смеси карбобензоксиглицина и β -диметиламиноэтанола (1:2,5) в различных растворителях (толуол, о-ксилол, о-дихлорбензол). Выход эфира с повышением температуры кипения растворителя (от толуола к о-ксилолу) увеличивается и за 23 часа отгонки соответственно составляет 25 [1] и 50%. В среде о-дихлорбензола (т. кип. 175°) происходит сильное осмоление и выход эфира падает (20%). С удлинением времени перегонки в толуоле выход эфира увеличивается: за 56 часов отгонки выход β -диметиламиноэтилового эфира карбобензоксиглицина достигает 60%.

Полученные соли переданы на фармакологическое исследование.

Экспериментальная часть

β -Диалкиламиноэтиловые эфиры фталилглицина. а) К раствору хлорангидрида фталилглицина [2] в абсолютном бензоле, охлажденному до 0° , при перемешивании по каплям прибавляют β -диметил- или β -диэтиламиноэтанол (1:4) в том же растворителе. Смесь перемешивают 30 минут при комнатной температуре и далее 2 часа нагревают на водяной бане. Прибавляют воду, бензольный слой промывают водой, раствором соды и снова водой. Сушат безводным углекислым калием. После упаривания растворителя остаток протирают с петролейным эфиром и перекристаллизовывают из этанола (см. табл.).

б) К охлажденному до -10° раствору фталилглицина и триэтиламина (1:1) в ТГФ прибавляют растворы (-10°) эквимольных количеств метилового эфира хлоругольной кислоты и через 20 минут охлаждения



Защитная группа (Ac)	R	Т. пл., °С	R _f *	Выход, %			Молекулярная формула	Анализ			
				хлорангидри- дный способ	метод сме- шанных ан- гидридов	способ азо- тропной от- гонки		С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
Фталил	CH ₃	46—48	0,48	37			C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄	60,69	60,87	6,07	5,80
	C ₂ H ₅	88—90	0,73	30	25—27		C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₄	63,02	63,15	5,93	6,38
Тозил	CH ₃	55—57	0,35	42			C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₄	51,82	52,00	6,70	6,66
	C ₂ H ₅	56	0,40	36			C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₄	54,98	54,87	7,40	7,31
Карбо- бензокси	CH ₃	масло	0,41			50а 60б 20в	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₄	мол. вес = 280		масс-спе- чески	
	C ₂ H ₅	65—67	0,40			50б	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₄	мол. вес = 308			

* Бензол—спирт, 15:1, Al₂O₃.

а) о-ксилол, 23 часа; б) толуол, 56 часов; в) о-дихлорбензол, 23 часа.

β-диэтиламиноэтанола. Смесь оставляют на ночь при комнатной температуре и упаривают досуха. К остатку прибавляют эфир и воду. Эфирный слой промывают водой, раствором соды, водой и сушат безводным сульфатом натрия. После упаривания остаток протирают с петролевым эфиром. Перекристаллизовывают из этанола. Выход 27%. Конденсация в смеси диоксан-толуол (1:1) протекает с 25% выходом.

Удаление фталильной защиты. Гидразинолиз (ср. [3]) а). Смесь растворов 0,3 г β-диэтиламиноэтилового эфира фталилглицина в 2,4 мл этанола и 0,8 мл 1 М раствора гидразингидрата (1:1) в этаноле кипятят 1 час. Далее выпаривают при 100° в вакууме водоструйного насоса досуха. Остаток нагревают с 2 мл 2н соляной кислоты 10 минут при 50°. После охлаждения до комнатной температуры фильтруют фталилгидразид, а фильтрат упаривают. Остаток после нейтрализации хроматографируют на окиси алюминия в системе пропанол — вода (7:3); R_f = 0,96 (β-диэтиламиноэтиловый эфир фталилглицина); R_f = 0,52 (β-диэтиламиноэтиловый эфир глицина); R_f = 0,40 (гидразид глицина).

б). Смесь растворов β-диэтиламиноэтилового эфира фталилглицина и гидразингидрата (1:2,2) в этаноле кипятят 1 час и обрабатывают аналогично. ТСХ дает только пятно гидразида глицина (R_f = 0,40).

в). Смесь растворов β-диэтиламиноэтилового эфира фталилглицина и гидразингидрата (1:1) в этаноле нагревают 1 час при 50°. Обрабатывают аналогично. ТСХ выявляет те же пятна, что и в пункте а.

г). К раствору β-диэтиламиноэтилового эфира фталилглицина в этаноле при нагревании (50°) в течение 1 часа по каплям прибавляют 1 М раствор гидразингидрата (1:1) в этаноле. Обрабатывают аналогично. ТСХ не отличается от ТСХ пунктов а и в.

Таблица

 $(\text{CH}_2)_2\text{NR}_2$

из, %		Гидрохлорид				Йодметилат				Йодэтилат			
N		т. пл., °C	выход, %	анализ, %		т. пл., °C	выход, %	анализ, %		т. пл., °C	выход, %	анализ, %	
найдено	вычислено			найдено	вычислено			найдено	вычислено			найдено	вычислено
9,17	10,14	184-5	70	11,66	11,38	226-9	33	30,12	30,38	172-4	26,01	29,01	29,40
8,92	9,21												
9,19	9,33	176-8	60	11,21	10,56	164-5	32,4	29,20	28,73				
9,39	8,53												
кโตรметри-		110-2	80	11,41	11,21	110-2	60	30,52	30,09				

Кислотный гидролиз. а). 0,2 г β-диэтиламиноэтилового эфира фталилглицина кипятят на водяной бане 4 часа с 10 мл 5*н* соляной кислоты. После охлаждения смеси отфильтровывают фталевую кислоту и фильтрат упаривают. Остаток после нейтрализации хроматографируют на закрепленном слое силикагель-гипс в системе пропанол—вода (7:3): $R_f = 0,45$ (β-диэтиламиноэтиловый эфир глицина); $R_f = 0,34$ (глицин); $R_f = 0,15$ (β-диэтиламиноэтанол).

б). Смесь 0,2 г β-диэтиламиноэтилового эфира фталилглицина и 10 мл 5*н* соляной кислоты кипятят 1 час. Обработывают аналогично. ТСХ идентична ТСХ пункта а.

β-Диалкиламиноэтиловые эфиры тозилглицина. К раствору хлорангидрида тозилглицина [4] в абсолютном бензоле, охлажденному до 0°, при перемешивании по каплям прибавляют β-диметил- или β-диэтиламиноэтанол (1:3) в бензоле. Смесь нагревают 4 часа на водяной бане. Добавляют воду и бензольный слой промывают водой, раствором соды, водой и сушат безводным сульфатом натрия. Бензол упаривают, остаток протирают с петролейным эфиром и перекристаллизовывают из этанола (см. табл.).

Удаление тозильной защиты [5]. В 8 мл жидкого аммиака растворяют 0,2 г β-диэтиламиноэтилового эфира тозилглицина и при перемешивании маленькими кусочками добавляют натрий до появления устойчивой синей окраски (сохраняющейся в течение 3 минут). Через несколько минут избыток натрия разрушают хлористым аммонием до исчезновения окрашивания. Смесь перемешивают при комнатной температуре до полного испарения аммиака.

ТСХ эфирной вытяжки остатка на окиси алюминия в системе бензол — эфир (15:1): $R_f = 0,82$; $R_f = 0,75$; $R_f = 0,61$; $R_f = 0,5$; $R_f = 0,44$; $R_f = 0,40$; $R_f = 0,26$; $R_f = 0,20$; $R_f = 0,07$; $R_{f_0} = 0,0$.

Азеотропная перегонка воды. Смесь карбобензоксиглицина и β -диметил- или β -диэтиламиноэтанола (1:2,5) в абсолютном толуоле нагревают с водоотделителем 56 часов. Прибавляют воду, толуольный слой промывают многократно водой, раствором соды, водой. Сушат сернокислым натрием, выпаривают, остаток протирают с петролейным эфиром. Получают β -диметил- и β -диэтиламиноэтиловые эфиры карбобензоксиглицина с выходами 60 и 50%, соответственно.

Аналогично проводят азеотропную отгонку воды в течение 23 часов из смеси карбобензоксиглицина и β -диметиламиноэтанола (1:2,5) в абсолютном толуоле [1], *o*-ксилоле и *o*-дихлорбензоле. Выходы эфира соответственно составляют 25, 50 и 20%.

Получение гидрохлоридов. К абсолютному бензольному (в случае фталил- и тозилной защиты) или эфирному (в случае карбобензоксизащиты) раствору β -диметиламиноэтилового эфира *N*-защищенного глицина прибавляют эфир, насыщенный хлористым водородом, и оставляют до утра в холодильнике. Фильтруют выпавший осадок и промывают эфиром. Перекристаллизовывают из этанола (см. табл.). β -Диэтиламиноэтиловые эфиры в аналогичных условиях осадка не образуют. После упаривания растворителя остаток в воде не растворяется. Температуры плавления перекристаллизованного из этанола остатка и исходного эфира идентичны.

Получение йодаклатов. К раствору β -диметиламиноэтилового эфира *N*-защищенного глицина в абсолютном ацетоне прибавляют эквивалентное количество йодистого алкила в ацетоне (йодметилат β -диметиламиноэтилового эфира фталилглицина выпадает сразу). Йодметилат β -диметиламиноэтилового эфира карбобензоксиглицина образуется на холоду в течение ночи, йодметилат β -диметиламиноэтилового эфира тозилглицина при кипячении на водяной бане—в течение 2 часов, а йодэтилат β -диметиламиноэтилового эфира фталилглицина—в течение 4 часов. Фильтруют выпавший осадок и перекристаллизовывают из этанола (см. табл.).

Раствор эквивалентных количеств β -диэтиламиноэтилового эфира фталил- или тозилглицина и йодистого метила или этила в абсолютном ацетоне как в указанных условиях, так и при кипячении до 5 дней не образуют осадка. После упаривания растворителя и перекристаллизации остатка из этанола полученное вещество имеет т. пл. исходного эфира.

N-ՊԱՇՏՊԱՆՎԱԾ ԱՄԻՆԱԲՔՈՒՆԵՐԻ N-ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱԱԿԻԼ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

2. 1. ՄԵՋՈՑԱՆ, Ց. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ և Ն. Ն. ՖՐԱԴԿԻՆԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Քլորանհիդրիդների և խառն անհիդրիդների եղանակով ստացված են ֆթալիլ- և տոզիլգլիցինի դիմեթիլ- և դիէթիլամինակիլի էսթերները բյուրեղա-

կան վիճակում: N-պաշտպանիչ խմբերի հեռացումը (հիդրազինոլիզ և թթվային հիդրոլիզ ֆթալիլ խմբի և նատրիում հեղուկ ամիակում տոզիլ խմբի դեպքում) ուղեկցվում է էսթերային կապի մասնակի ճեղքմամբ:

Կարրոբենզօքսիզիցինի և դիմեթիլ- կամ դիէթիլամինաէթանոլի խառնուրդից ջրի աղեատրոպիկ թորման դեպքում անշուր տոլուոլի օգնությամբ (56 ժամ) մինչև 60 տոկոս ելքերով ստացված են համապատասխան էսթերները: Լուծիչի հոման կետի բարձրացմանը զուգընթաց (տոլուոլից օ-քսիլոլ) աճում է էսթերի ելքը: Սակայն օ-դիբրոբենզոլի դեպքում նորից այն ընկնում է խեժացման հետևանքով:

Ստացված են դիմեթիլամինաէթիլ էսթերների քլորհիդրատները և յոդալկիլատները: Դիէթիլամինաէթիլ էսթերները, ի տարբերություն առաջինների, քլորհիդրատներ և յոդալկիլատներ չեն առաջացնում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. Л. Миндзоян, Ц. Е. Агаджанян, Арм. хим. ж., 22, 1003 (1969).
2. J. C. Sheehan, V. S. Frank, J. Am. Chem. Soc., 71, 1856 (1949).
3. Дж. Гринштейн, М. Вилиц, Химия аминокислот и пептидов, Изд. «Мир», 1965, стр. 709.
4. A. F. Veecham, J. Am. Chem. Soc., 79, 3257 (1957).
5. Дж. Гринштейн, М. Вилиц, Химия аминокислот и пептидов, Изд. «Мир», 1965, стр. 701.

эфира. По окончании, продолжая перемешивание, охлаждают колбу проточной водой, медленно приливают 20—25 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают его 50 мл абсолютного эфира, эфирный экстракт высушивают над едким кали, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

γ - (*N*-Пирролидино)пропиламин. Получен методом Леспаниола [1] — из эквимольных количеств акрилонитрила и пирролидина в абсолютном бензоле. Нитрил восстановлен в амин алюмогидридом лития. Выход 83%; т. кип. 98—99°/30 мм.

N - (γ -Аминопропил)гексаметиленимин. Получен по ранее разработанному методу [2]—восстановление *N*-(β -цианэтил)капролактама [3] алюмогидридом лития. Выход 82%; т. кип. 111—115°/15 мм.

Морфолино-, пиперидино-, пирролидино-, гексаметилениминобутиламины. Методом Вадиа [4] из хлорбромтриметилена и цианистого натрия получен δ -хлорбутиронитрил с выходом 84%. Нитрил вводился в реакцию с морфолином, пиперидином, пирролидином и гексаметиленимином. Промежуточные δ -гетероциклически замещенные бутиронитрилы восстанавливались алюмогидридом лития в соответствующие амины [4] с выходами порядка 60—75%.

Гексаметиленимин. Получен восстановлением капролактама алюмогидридом лития. Выход 45%; т. кип. 50—52°/25 мм [5].

Гексаметилениминобутиламин. Получен аналогичным образом, по описанию, данному для остальных δ -гетероциклически замещенных бутиламинов. Бензольный раствор 10,35 г (0,1 моля) δ -хлорбутиронитрила и 19,83 г (0,2 моля) гексаметиленимина кипятят с обратным холодильником 5—6 часов. Отфильтровывают осадок, из фильтрата отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 105—107°/3 мм. Выход 12,0 г (73%); d_4^{20} 0,9347; n_D^{20} 1,4732; $C_{10}H_{18}N_2$. MR_D найдено 49,92, вычислено 49,87.

Нитрил восстановлен алюмогидридом лития в соответствующий амин. Выход 66%; т. кип. 128—130°/10 мм; d_4^{20} 0,9088; n_D^{20} 1,4854; MR_D найдено 52,06, вычислено 53,54. Найдено %: С 70,68; Н 12,93; N 16,38. $C_{10}H_{18}N_2$. Вычислено %: С 70,52; Н 13,02; N 16,45.

Гидрохлорид, оксалат, тартрат и цитрат—гигроскопичные вещества. Пикрат плавится при 107—108°.

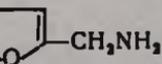
Феноксиацетон. Получен из фенола и бромацетона в присутствии карбоната калия. Выход 97%; т. кип. 121—122°/19 мм.

Оксим феноксиацетона. К смеси 34,7 г (0,5 моля) солянокислого гидроксиламина в 60 мл воды и 60 г (0,4 моля) свежеперегнанного феноксиацетона при перемешивании приливают раствор 26,9 г (0,25 моля) углекислого натрия в 100 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане 5 часов и после охлаждения экстрагируют эфиром. Экстракт промывают водой, высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 130—132°/3 мм. Выход 60,8—62,2 г (92—94%). $C_9H_{11}NO_2$.



R	R ₁	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула
CH ₃	H	65,0	80—81/40 [6]	C ₉ H ₉ NO
C ₂ H ₅	H	67,4	81—83/12	C ₇ H ₁₁ NO
C ₆ H ₅ CH ₂	H	68,0	153—154/5 [6]	C ₁₂ H ₁₃ NO
CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	H	72,0	163—164/4	C ₁₃ H ₁₅ NO
CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	60,7	166—168/5	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂
CH ₃	CH ₃	84,2	72—75/12	C ₇ H ₁₁ NO
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	63,6	155—157/8	C ₁₃ H ₁₅ NO

Таблица 1



n_D^{20}	d_4^{20}	$M R_D$		А н а л и з, %					
		найдено	вычислено	С		Н		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,4865	1,0200	31,30	31,72	64,58	64,83	7,92	8,16	12,43	12,60
1,4896	1,0238	35,46	36,45	66,82	67,17	8,72	8,85	11,36	11,18
1,5550	1,0790	55,33	55,82	76,96	76,97	6,22	6,99	8,35	8,18
1,5583	1,0810	60,98	60,56	84,45	84,27	8,02	8,16	7,28	7,56
1,5632	1,1204	63,02	62,20	71,58	71,86	7,26	6,96	6,59	6,45
1,4880	0,9870	36,53	36,45	67,38	67,17	9,11	8,85	11,46	11,18
1,5579	1,0675	60,77	60,56	84,11	84,27	8,29	8,16	7,81	7,56

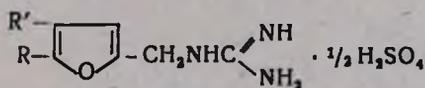
d_4^{20} 1,1280; n_D^{20} 1,5463; MR_D найдено 46,808; вычислено 46,442. Найдено %: С 65,57; Н 6,54; N 8,60. Вычислено %: С 65,43; Н 6,71; N 8,48.

Феноксизопропиламин. К раствору 11,4 г (0,3 моля) алюмогидрида лития в 400 мл абсолютного эфира медленно, при перемешивании, в течение 2,5—3 часов приливают раствор 33,04 г (0,2 моля) оксима феноксиацетона в 200 мл абсолютного эфира. По окончании нагревают 3 часа и по охлаждении, не переставая перемешивать, приливают 40 мл 40%-ного раствора едкого натра. Отфильтровывают и осадок в аппарате Сокслета подвергают непрерывной экстракции эфиром 40 часов. Фильтрат высушивают безводным углекислым калием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Выход 21 г (70%); т. кип. 117—119°/15 мм; d_4^{20} 1,0070; n_D^{20} 1,5272; MR_D найдено 46,18, вычислено 45,23. Найдено %: С 71,70; Н 8,80; N 9,20. $C_9H_{13}NO$. Вычислено %: С 71,49; Н 8,66; N 9,26.

Гидрохлорид амина плавится при 145—146°.

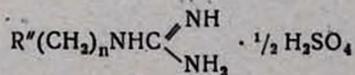
Замещенные гуанидины. К раствору 2,8 г (0,01 моля) S-метилизотиомочевины в 100 мл 50%-ного спирта приливают 0,021 моля соответствующего амина. Смесь нагревают 5 часов, отгоняют спирт и воду. К остатку приливают 150 мл абсолютного эфира и тщательно протирают. Выкристаллизовавшийся осадок отсасывают и перекристаллизовывают из абсолютного спирта (табл. 2,3).

Таблица 2

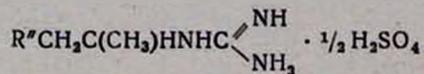


R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
					N		S	
					най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
CH ₃	H	81,4	150—151	C ₇ H ₁₁ N ₃ O · 1/2 H ₂ SO ₄	20,37	20,78	8,18	7,91
C ₂ H ₅	H	71,4	138—143	C ₈ H ₁₃ N ₃ O · 1/2 H ₂ SO ₄	19,27	19,43	7,20	7,40
C ₆ H ₅ CH ₂	H	82,1	192—193	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O · 1/2 H ₂ SO ₄	15,25	15,10	5,54	5,75
CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	H	89,0	160—161	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O · 1/2 H ₂ SO ₄	14,67	14,37	5,78	5,47
CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	89,0	71—72	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₂ · 1/2 H ₂ SO ₄	13,51	13,62	5,36	5,18
CH ₃	CH ₃	67,0	193—195	C ₈ H ₁₃ N ₃ O · 1/2 H ₂ SO ₄	19,61	19,43	7,49	7,40
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	88,1	104—105 с разлож.	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O · 1/2 H ₂ SO ₄	14,26	14,37	5,78	5,47

Таблица 3



R''	n	Выход, %	Т. пл., С°	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
					С		Н		N		S	
					най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
C ₄ H ₈ N	3	74,7	259—269	C ₈ H ₁₆ N ₄ · 1/2 H ₂ SO ₄	43,99	43,78	7,30	8,26	25,16	25,62	7,13	7,29
C ₉ H ₁₂ N	3	79,2	255—256	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ · 1/2 H ₂ SO ₄	48,55	48,52	6,72	8,95	22,75	22,72	6,41	6,46
C ₄ H ₈ N	4	76,3	274—276	C ₈ H ₂₀ N ₄ · 1/2 H ₂ SO ₄	45,80	46,20	8,40	8,59	23,90	24,09	6,83	6,85
C ₅ H ₁₀ N	4	78,2	284—285	C ₁₀ H ₂₂ N ₄ · 1/2 H ₂ SO ₄	48,74	48,52	8,63	8,95	22,48	22,72	6,38	6,46
C ₄ H ₈ NO	4	82,1	223—225	C ₈ H ₂₀ N ₄ O · 1/2 H ₂ SO ₄	43,80	43,32	8,53	8,80	22,80	22,54	6,42	6,41
C ₉ H ₁₂ N	4	73,5	206—208	C ₁₁ H ₂₄ N ₄ · 1/2 H ₂ SO ₄	50,23	50,51	9,57	9,25	21,12	21,50	6,13	6,11



C ₆ H ₅	—	75,2	342—343	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ · 1/2 H ₂ SO ₄	53,24	53,08	7,01	7,12	18,40	18,57	7,12	7,08
C ₆ H ₅ O	—	76,1	187—188	C ₁₀ H ₁₅ N ₂ O · 1/2 H ₂ SO ₄	49,38	49,57	6,72	6,65	17,41	17,34	6,53	6,62

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԳՈՒԱՆԻԴԻՆԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

X. ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԳՈՒԱՆԻԴԻՆՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՀՆԱՐԱՎՈՐ
ՀԻՊՈՏԵՆԶԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Ռ. Ա. ՕՉԱՆԵՍՅԱՆ, Ց. Ռ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ Լ Լ. Գ. ԽԱԶՆՏՐՅԱՆ

Ա մ փ ո Վ ի ո լ մ

Հիպոտենզիվ հատկությունների ուսումնասիրության նպատակով S-մեթիլիլիզոթիոմիզանյուրի և 5- ու 4,5-տեղակալված ֆուրֆուրիլ-, պիրոլիդինապրոպիլ-, հեքսամեթիլենիմինապրոպիլ-, մորֆոլինա-, պիպերիդինա-, պիրոլիդինա-, հեքսամեթիլենիմինաբուտիլամինների, ինչպես նաև ֆենիլիզոպրոպիլ- և ֆենոքսիիզոպրոպիլամինների փոխազդմամբ ստացված են համապատասխան տեղակալված գուանիդիններ: Այս միացությունների ծծմբաթթվային աղերը տրված են կենսաբանական ուսումնասիրության:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Lespagnol, J. Cheymol, E. Cuingnet, M. Debaert, M. Adolphe, C. Adolphe, Cong. Sci. Pharm.* (1959); [C. A., 56, 5330f (1962)].
2. «Синтезы гетероциклических соединений», 6, 15, Изд.-во АН Арм. ССР, Ереван, 1964.
3. «Синтезы гетероциклических соединений», 5, 76, Изд.-во АН Арм ССР, Ереван, 1960.
4. *P. S. Wadia, T. C. Asthana, N. Anand, M. D. Dhar, J. Sci. Ind. Research*, 17B, 11 (1958); [C. A. 52, 15548f (1958)].
5. *F. F. Blilcke, N. J. Doorenbos, J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2317 (1954).
6. *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, Изв. АН Арм ССР, ХН*, 14, 363 (1961).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ГУАНИДИНА

XI. N-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЛКОКСИБЕНЗИЛ- И
 АЛКОКСИБРОМБЕНЗИЛМЕРКАПТОЭТИЛАМИНОВ

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

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

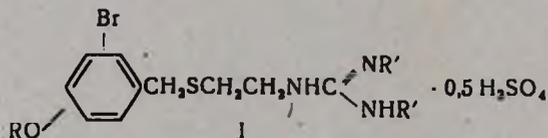
Поступило 1 VIII 1969

С целью испытания симпатолитических свойств синтезирован ряд производных гуанидина, исходя из сульфата S-метил-, S, N, N'-триметилизотиомочевины и замещенных бензилмеркаптоэтиламинов. Последние использованы также для синтеза некоторых уретанов, ацетамидов и сульфонов.

Табл. 6, библиографических ссылок 4.

Ранее сообщалось о синтезе производных гуанидина, в котором исходными аминами служили β-(4-алкоксибензилмеркапто)этиламины [1].

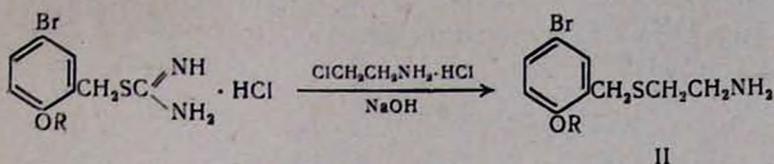
В поисках новых симпатолитических средств нам представлялось интересным получить соединения с метильными группами в гуанидиновой части молекулы и атом брома в бензольном кольце. В результате синтезированы два ряда (а, б) замещенных гуанидинов с общей формулой 1:



- а. 4-OR, R=CH₃, ..., *изо*-C₅H₁₁, R'=CH₃;
- б. 2-OR, 5-Br, R=CH₃, ..., C₄H₉, R'=H, CH₃.

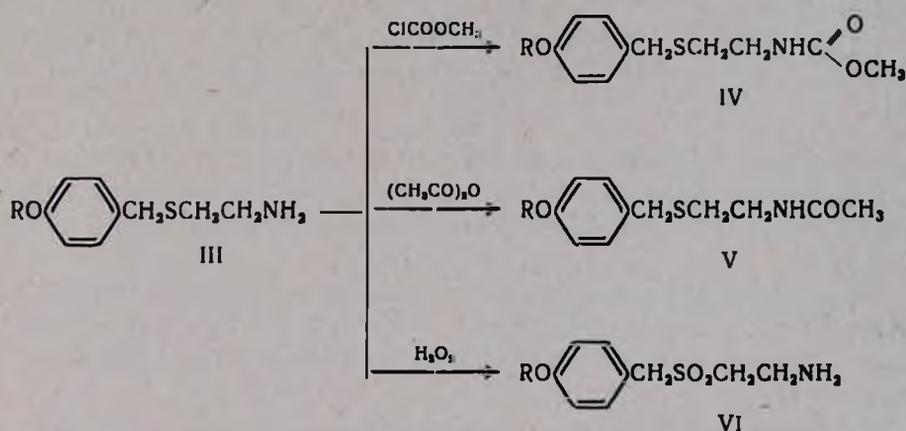
Синтез гуанидинов со структурой Ia осуществлялся взаимодействием β-(4-алкоксибензилмеркапто)этиламинов III [1] и сульфата S,N,N'-триметилизотиомочевины в среде диметилформаида и воды при 150—155°. Гуанидины получают в виде масел, которые удается кристаллизовать обработкой безводным ацетоном, а иногда и эфиром.

Для получения производных гуанидина структуры 1б мы исходили из β-(2-алкокси-5-бромбензилмеркапто)этиламинов. Последние были синтезированы по разработанному нами способу—взаимодействием S-(2-алкокси-5-бромбензил)тиомочевин с гидрохлоридом β-аминоэтилхлорида в спиртово-щелочной среде [1].



Исходные S-(2-алкокси-5-бромбензил) тиомочевины получены нагреванием 2-алкокси-5-бромбензилхлоридов с тиомочевинной в среде метанола [2]. Полученные замещенные β-меркаптоэтиламины II на воздухе быстро карбонизируются, поэтому были идентифицированы в виде кристаллических гидрохлоридов.

β-(2-Алкокси-5-бромбензилмеркапто)этиламины были переведены в замещенные гуанидины 16 взаимодействием с сульфатом S-метил- и S,N,N'-триметилизотиомочевины в указанных выше условиях. Исходя из известных данных относительно эффективности некоторых производных β-меркаптоэтиламина против лучевой болезни [3], синтезированные β-(4-алкоксибензилмеркапто)этиламины (III) были использованы для получения ряда уретанов IV, ацетамидов V и сульфонов VI.



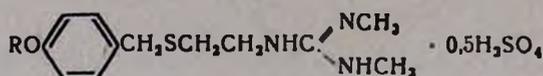
Метилвые эфиры β-(4-алкоксибензилмеркапто)этилкарбаминовой кислоты IV получают взаимодействием аминов III с хлоругольным эфиром в присутствии едкого натра; нагревание тех же аминов III с уксусным ангидридом привело к N-[β-(4-алкоксибензилмеркапто)этил]ацетамидам (V). Окислением аминов III перекисью водорода в среде ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре [4] получены соответствующие сульфоны VI.

Экспериментальная часть

Сульфаты N-[β-(4-алкоксибензилмеркапто)этил]-N,N'-диметилгуанидинов (Ia). Смесь 0,01 моля III в 10 мл диметилформаида и 1,67 г (0,01 моля) сульфата S,N,N'-триметилизотиомочевины в 5 мл воды нагревают в течение 12 часов при 150—155°. После отгонки растворителей в вакууме водоструйного насоса остаток обрабатывают безводным аце-

тоном. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (табл. 1).

Таблица 1



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	67,9	258—260	C ₁₃ H ₂₁ N ₃ OS · 0,5 H ₂ SO ₄	13,01	13,27	14,72	15,19
C ₂ H ₅	47,0	244—248	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ OS · 0,5 H ₂ SO ₄	12,68	12,72	14,61	14,55
C ₃ H ₇	55,9	254—255	C ₁₅ H ₂₅ N ₃ OS · 0,5 H ₂ SO ₄	11,92	12,20	13,42	13,96
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	54,6	234—235	C ₁₅ H ₂₅ N ₃ OS · 0,5 H ₂ SO ₄	12,03	12,20	14,14	13,96
C ₄ H ₉	64,3	146—148	C ₁₆ H ₂₇ N ₃ OS · 0,5 H ₂ SO ₄	11,48	11,71	12,97	12,75
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	83,3	144—145	C ₁₆ H ₂₇ N ₃ OS · 0,5 H ₂ SO ₄	11,52	11,71	12,43	12,75
C ₅ H ₁₁	66,5	253—254	C ₁₇ H ₂₉ N ₃ OS · 0,5 H ₂ SO ₄	11,22	11,28	11,32	11,08
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	77,7	142—144	C ₁₇ H ₂₉ N ₃ OS · 0,5 H ₂ SO ₄	11,13	11,28	11,34	11,08

β -(2-Аллокси-5-бромбензилмеркапто)этиламини (II). Получены по разработанному ранее методу [1]. Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы приведены в таблице 2.

Сульфаты β -(2-аллокси-5-бромбензилмеркапто)этилгуанидинов (16). Получены вышеописанным методом из 0,005 моля II и 0,68 г (0,005 моля) сульфата S-метилизотиомочевины в растворе 10 мл диметилформамида и 5 мл воды (табл. 3).

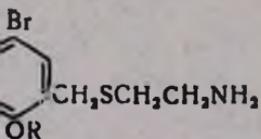
Сульфаты N-[(2-аллокси-5-бромбензилмеркапто)этил] N',N''-диметилгуанидинов (16). Получены вышеописанным методом из 0,005 моля II и 0,84 г (0,005 моля) сульфата S,N,N'-триметилизотиомочевины в растворе 10 мл диметилформамида и 5 мл воды (табл. 3).

Метилловые эфиры β -(4-аллоксибензилмеркапто)этилкарбаминовой кислоты (IV). К 0,01 моля III в 10 мл эфира при перемешивании одновременно прибавляют раствор 0,95 г (0,01 моля) метилового эфира хлоругольной кислоты в 5 мл эфира и 5,3 мл 30%-ного едкого натра. Перемешивание продолжают при комнатной температуре до исчезновения кристаллического гидрохлорида амина. Эфирный слой отделяют, водный дважды экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 4).

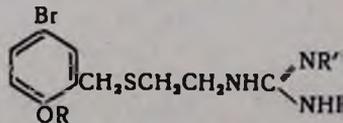
β -(4-Аллоксибензилсульфонил)этиламини (VI). 0,01 моля III растворяют в 10 мл ледяной уксусной кислоты, колбу погружают в ледяную

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D	
					найдено	вычислено
CH ₃	73,6	181—183/1	1,4313	1,6045	66,42	65,29
C ₂ H ₅	85,7	178—180/0,5	1,3732	1,5898	71,24	69,92
C ₃ H ₇	85,4	185—187/1	1,3310	1,5811	76,19	74,54
C ₄ H ₉	57,2	190—192/1	1,2940	1,5739	81,15	79,15

Таблица 2



Молекулярная формула гидрохлоридов	А н а л и з, %						Т. пл. гидро- хлоридов, °С
	Cl		N		S		
	най- дено	вычи- лено	най- дено	вычи- лено	най- дено	вычи- лено	
$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrClNOS}$	11,09	11,08	4,35	4,48	10,11	10,25	149—150
$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{BrClNO}_2$	10,80	10,85	4,12	4,29	9,48	9,82	134—135
$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{BrClNOS}$	10,75	10,41	4,07	4,11	9,17	9,41	119—120
$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{BrClNOS}$	9,76	9,99	3,69	3,95	8,95	9,04	126—128



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	B
					найдено
CH ₃	H	73,8	123—125	C ₁₁ H ₁₈ BrN ₃ OS · 0,5 H ₂ SO ₄	21,47
C ₂ H ₅	H	78,9	153—155	C ₁₂ H ₁₈ BrN ₃ OS · 0,5 H ₂ SO ₄	20,72
C ₃ H ₇	H	77,6	146—148	C ₁₃ H ₂₀ BrN ₃ OS · 0,5 H ₂ SO ₄	20,26
C ₄ H ₉	H	75,2	164—165	C ₁₄ H ₂₂ BrN ₃ OS · 0,5 H ₂ SO ₄	19,34
CH ₃	CH ₃	93,3		C ₁₃ H ₂₀ BrN ₃ OS · 0,5 H ₂ SO ₄	20,17
C ₂ H ₅	CH ₃	97,0		C ₁₄ H ₂₂ BrN ₃ OS · 0,5 H ₂ SO ₄	19,71
C ₃ H ₇	CH ₃	83,4	*	C ₁₅ H ₂₄ BrN ₃ OS · 0,5 H ₂ SO ₄	18,49
C ₄ H ₉	CH ₃	87,6	**	C ₁₆ H ₂₆ BrN ₃ O · 0,5 H ₂ SO ₄	18,31

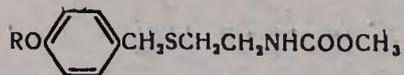
* Маслообразные вещества.

Таблица 3

· 0,5 H₂SO₄

А н а л и з. %				
г	N		S	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено
21,75	11,21	11,44	13,31	13,09
20,96	11,19	11,03	12,52	12,62
20,21	10,41	10,64	11,88	12,17
19,52	10,52	10,27	11,63	11,75
20,21	10,54	10,64	12,04	12,17
19,52	9,88	10,27	11,51	11,75
18,88	9,71	9,92	11,21	11,36
18,27	9,45	9,61	10,74	11,00

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °C/мм	Т. пл., °C	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ, %			
							найдено	вычислено	N		S	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	50,9	—	27—28	C ₁₂ H ₁₇ NO ₃ S					5,44	5,48	12,92	12,56
C ₂ H ₅	61,0	—	44—45	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃ S					5,35	5,19	11,68	11,90
C ₃ H ₇	62,7	—	47—49	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃ S					4,82	4,94	10,97	11,32
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	90,8	195—195/1	—	C ₁₄ H ₂₁ NO ₃ S	1,1274	1,5478	79,81	78,24	4,66	4,94	10,90	11,32
C ₄ H ₉	75,7	—	45—46	C ₁₅ H ₂₃ NO ₃ S					4,47	4,71	11,10	10,77
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	77,4	—	23—24	C ₁₅ H ₂₃ NO ₃ S					4,52	4,71	11,05	10,77
C ₅ H ₁₁	68,2	204—206/1	—	C ₁₆ H ₂₅ NO ₃ S	1,0733	1,5338	90,17	87,48	4,31	4,49	10,50	10,29
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	77,0	213—215/1	—	C ₁₆ H ₂₅ NO ₃ S	1,0753	1,5349	90,15	87,48	4,41	4,49	10,31	10,29

воду и приливают 10 мл (3,4 г, 0,1 моля) пергидроля (30%). Смесь оставляют при комнатной температуре на 3 суток. Полученные кристаллы отфильтровывают, перекристаллизовывают из небольшого количества диметилформамида (табл. 5).

Таблица 5

$$\text{RO} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$$

R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
				N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	68,6	182—183	C ₁₀ H ₁₅ NO ₃ S	5,79	6,11	14,20	13,98
C ₂ H ₅	50,6	220—222	C ₁₁ H ₁₇ NO ₃ S	5,67	5,76	13,31	13,18
C ₃ H ₇	68,1	226—227	C ₁₂ H ₁₉ NO ₃ S	5,17	5,44	12,23	12,46
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	53,7	213—214	C ₁₂ H ₁₉ NO ₃ S	5,66	5,44	12,36	12,46
C ₄ H ₉	51,6	223—224	C ₁₃ H ₂₁ NO ₃ S	5,46	5,16	12,00	11,81
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	50,4	226—227	C ₁₃ H ₂₁ NO ₃ S	5,32	5,16	11,71	11,81
C ₅ H ₁₁	70,2	208—209	C ₁₄ H ₂₃ NO ₃ S	4,54	4,91	11,45	11,24
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	68,4	242—243	C ₁₄ H ₂₃ NO ₃ S	4,97	4,91	11,50	11,24

N-[β-(4-Аллоксибензилмеркапто)этил]ацетамиды (V). 0,01 моля III растворяют в 5 мл уксусного ангидрида. Смесь нагревают в течение 3 часов на водяной бане. Содержимое колбы переносят в 15 мл ледяной воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси воды с метанолом (табл. 6).

Таблица 6

$$\text{RO} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$$

R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				C		H		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	62,7	65—67	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂ S	59,94	60,22	7,02	7,12	5,97	5,85
C ₂ H ₅	84,7	69—71	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂ S	61,65	61,62	7,80	7,55	5,67	5,53
C ₃ H ₇	80,3	68—70	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂ S	62,60	62,88	7,62	7,91	5,07	5,24
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	72,4	64—66	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂ S	62,59	62,88	7,83	7,91	5,44	5,24
C ₄ H ₉	71,1	61—62	C ₁₅ H ₂₃ NO ₂ S	63,83	64,02	8,31	8,23	5,25	4,98
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	66,7	55—56	C ₁₅ H ₂₃ NO ₂ S	64,08	64,02	8,33	8,23	5,15	4,98
C ₅ H ₁₁	61,2	30—31	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂ S	65,21	65,04	8,59	8,53	4,84	4,72
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	74,4	65—66	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂ S	65,30	65,04	8,42	8,53	4,79	4,72

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԳՈՒԱՆԻԴԻՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XI. ԱԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ և ԱԿՕՔՍԻԲՐՈՐԲԵՆԶԻԼՄԵՐԿԱՊՏՈՒԹԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ
N-ՏԵՂԱԿԱԿԱՍ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

Թ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Պ. Ռ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սիմպատոլիտիկ հատկությունների փորձարկման նպատակով դիմեթիլֆորմամիդի և ջրի միջավայրում S-մեթիլ-և S, N, N¹-տրիմեթիլիզոթիոմիզանյութի սուլֆատի հետ β-(4-ալկոքսիբենզիլմերկապտո)էթիլ- և β-(2-ալկոքսի-5-բրոմբենզիլմերկապտո)էթիլամինների փոխազդմամբ սինթեզված են դուանիդինի մի շարք ածանցյալներ: β-(4-Ալկոքսիբենզիլմերկապտո)էթիլամիններն օգտագործված են նաև մի քանի ուրեթանների, սուլֆոնների և ացետամիդների ստացման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Арм. хим. ж., 21, 858 (1968).
2. А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 19, 226 (1966).
3. А. F. Ferris, O. L. Selerni, B. A. Schutz, J. Med. Chem., 9, 391 (1966); J. R. Piper, C. R. Strigfellow, T. P. Johnston, J. Med. Chem., 9, 563 (1966); E. Khedoury, V. Grublouskas, O. M. Friedman, J. Med. Chem., 10, 472 (1967).
4. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН Арм ССР, ХН, 15, 247 (1962).

ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА

XL. ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ ФУРФУРИЛИДЕНМАЛОНАТА

Г. Л. ПАПАЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 1 VIII 1969

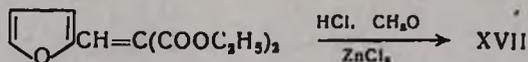
Синтезирован этиловый эфир хлорметилфурфурилиденмалоновой кислоты. Получен ряд его производных. В целях установления структуры продуктов превращения хлорметилфурфурилиденмалоната синтезированы аналогичные им соединения.

Показано, что хлорметильная группа находится в боковой цепи фурфурилиденмалонового эфира.

Рис. 2, библиографические ссылки 9.

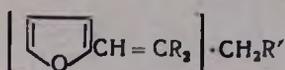
Изучалось хлорметилирование этилового эфира β -(фурил-2)акриловой кислоты. Предполагалось, что это соединение, являющееся винилом этилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты, подобно последнему [1], будет гладко образовывать хлорметилпроизводное. Однако хлорметилирование I сопровождалось значительным осмолением и с низким выходом было получено нестойкое хлорметилированное вещество.

Устойчивым оказался фурфурилиденмалоновый эфир [2], являющийся производным фурилакрилового эфира, в котором водород при α -углеродном атоме боковой цепи заменен карбэтоксильной группой. Несмотря на ненасыщенность боковой цепи, из него с высоким выходом получен продукт хлорметилирования (XVII).



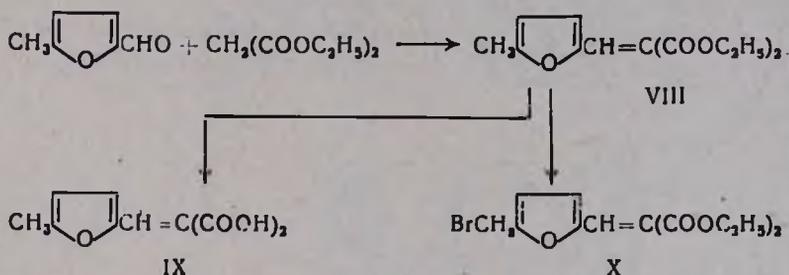
Наличие CH_2Cl -группы в XVIII подтверждено некоторыми превращениями. Так, взаимодействием с уксуснокислым калием или натрием синтезировано ацетоксиметильное—I, восстановлением цинком в уксусной кислоте—метильное—II и конденсацией с диметиламином—диметиламинометильное IV соединения. Восстановлением IV получен диол V, а гидролизом—кислота VI.

Казалось, что в соответствии с принципом винилогина, CH_2Cl -группа должна находиться в положении 5 фуранового кольца. Однако полученная гидролизом I кислота VII плавилась на 50° выше соответствующего 5-оксиметильного производного [3].



Для установления места хлорметильной группы синтезировались соединения, которые могли быть продуктами превращений хлорметилпроизводного или их изомерами.

Так, 5-метилфурфуриленмалонат VIII, полученный из 5-метилфурфуrolа [4], был отличен от соединения II;

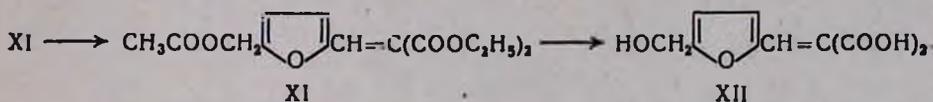


температуры плавления соединений VIII и II, а также соответствующих кислот IX и III оказались различными.

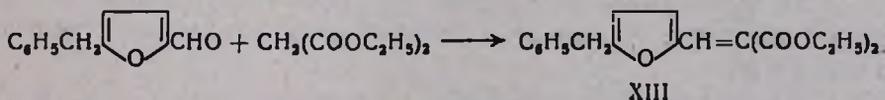
Действием на VIII бромсукцинимидом метильная группа была превращена в бромметильную (X).

Однако и соединение (X) было отлично от продукта бромметилирования фурфуриленмалоната (XVIII).

Из соединения X действием ацетата натрия получено ацетильное производное XI, гидролиз которого привел к 5-оксиметилфурфуриленмалоновой кислоте XII.

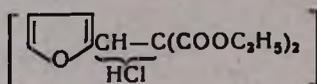


Конденсацией 5-бензилфурфуrolа [5] с малоновым эфиром синтезирован 5-бензилфурфуриленмалонат (XIII).



Это соединение или его изомер намечалось получить из хлорметильного производного фурфуриленмалоната по реакции Фриделя-Крафтса. Однако эту реакцию осуществить не удалось.

Можно было предположить, что в результате реакции хлорметилирования образуется продукт присоединения хлористого водорода к фурфуриленмалонату.



Для проверки этого предположения было исследовано взаимодействие хлористого водорода с фурфурилиденмалонатом в присутствии хлористого цинка; но фурфурилиденмалонат при этом не изменился.

Присутствие двойной связи в боковой цепи хлорметилпродукта было подтверждено УФ спектроскопией (рис. 1). При окислении хлорметилпроизводного получено отличное от фуран-2,5-дикарбоновой кислоты соединение с т. пл. 108—109°, пока не идентифицированное.

Из результатов проведенных опытов было очевидно, что в хлорметилированном фурфурилиденмалонате и продуктах его превращений фурановое кольцо не имело второго заместителя.

К такому же выводу привели и спектральные данные; УФ спектры фурфурилиденмалоната (А) и его хлорметилпродукта (Б) очень сходны (рис. 1).

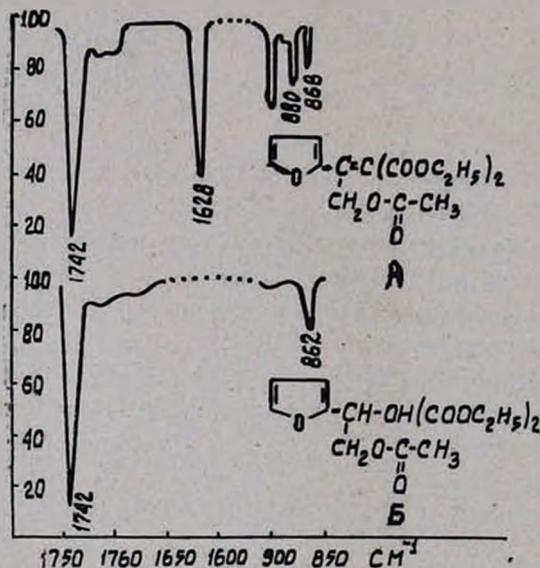


Рис. 1.

Если бы хлорметильная группа находилась в фурановом цикле, то второе замещение привело бы к большему, чем это имелось, смещению в спектре [6].

В ИК спектре ацетилированного соединения I (рис. 2А) полосы поглощения в области 1620 и 880 cm^{-1} указывали на наличие двойной связи в боковой цепи [7], а полосы в области 865 cm^{-1} — на наличие однозамещенного во втором положении фурана [8]. В спектре же восстановленного по двойной связи I отсутствовали характерные для двойной связи полосы, но оставались полосы в области 862 cm^{-1} , характеризующие однозамещенный фуран.

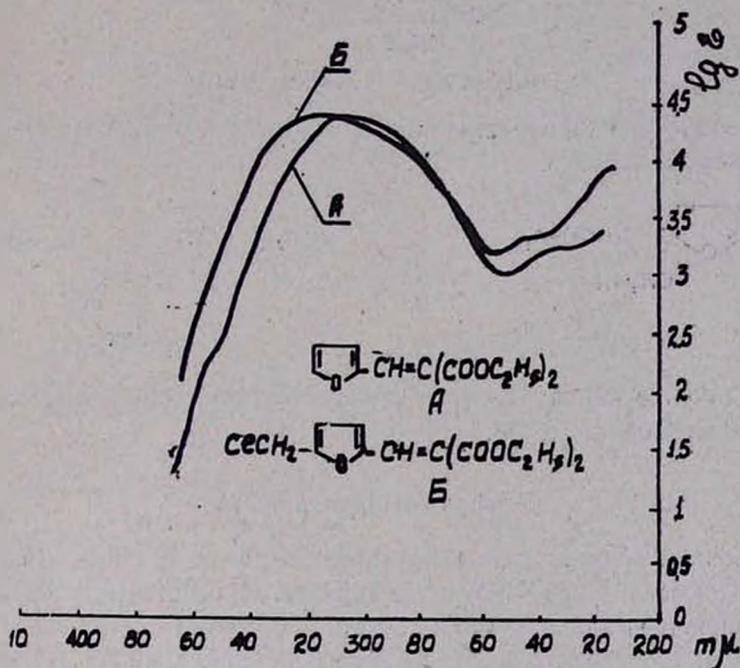
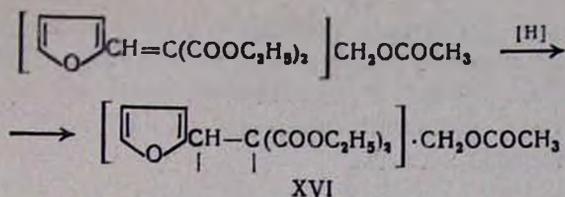
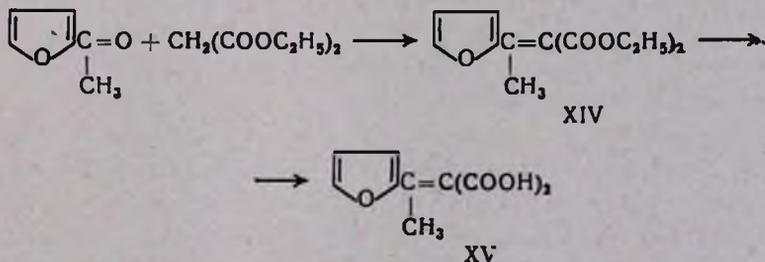


Рис. 2.

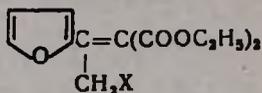
Данные ИК спектроскопии были подтверждены синтетически; из 2-ацетилфурана [9] и малонового эфира получено соединение, которое представляет незамещенный в фурановом цикле аналог соединения IX.



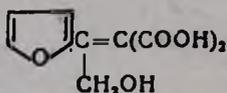
Это соединение оказалось идентичным с продуктом восстановления хлорметилпроизводного. Следовательно, при реакции хлорметильная группа замещает водород β-углеродного атома боковой цепи фурфурлиденмалоната. Это, по-видимому, обуславливается тем, что водород при β-углеродном атоме активируется электроноакцепторными сложно-

эфирными группами в большей степени, чем атом водорода фуранового цикла; он и замещается при электрофильной атаке CH_2OH -группой.

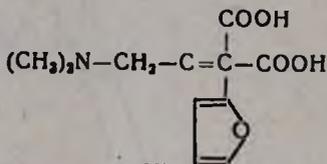
Таким образом, продукты галоидметилирования фурфурилиденмалоната являются этиловыми эфирами α -карбэтокси- β -(фурил-2)- γ -хлор (бром) кротоновой кислоты.



А соединение VII представляет собой γ -окси- β -(фурил-2)- α -карбоксикротоновую кислоту.



VII



VI

Соединение VII является α -карбокси- β -(фурил-2)- γ -диметиламинометилкротоновой кислотой.

Экспериментальная часть

Этиловый эфир хлорметилакриловой кислоты. В смесь 16,6 г (0,1 моля) этилового эфира β -(фурил-2) акриловой кислоты, 5 г параформа и 5 г хлористого цинка в 150 мл сухого хлороформа в течение 1,5 часа пропускали ток сухого хлористого водорода. При этом происходило сильное осмоление. После обычной обработки вещество перегнали в вакууме при 138—145°/1 мм. Выход 3,17 г (14,8%). Найдено %: Cl 16,54. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}_3$. Вычислено %: Cl 16,55.

Этиловый эфир α -карбэтокси- β -(фурил-2)- γ -хлоркротоновой кислоты (XVII). В смесь 23,8 г (0,1 моля) фурфурилиденмалоната, 8 г параформа и 6 г хлористого цинка в 200 мл сухого хлороформа при внешнем охлаждении водой в течение 1,5—2 часов пропускали ток сухого хлористого водорода. При этом реакционная смесь разогрелась до 23—24°. По мере растворения параформа смесь становилась темно-красной. После прекращения пропускания HCl перемешивание продолжали 1 час. Затем смесь слили на колотый лед. После получасового стояния хлороформный слой отделили, 2 раза промыли водой и высушили хлористым кальцием. После удаления хлороформа вещество перегнали в вакууме при 187—188°/1 мм (218—220°/10 мм). Отгон закристаллизовался; т. пл. 48—49°. Выход 25,0 г (87,3%). Найдено: С 54,01; Н 5,05; Cl 12,22. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClO}_5$. Вычислено %: С 54, 44; Н 5,27; Cl 12, 39.

Этиловый эфир α -карбэтокси- β -(фуран-2)- γ -ацетоксикротоновой кислоты (I). Смесь 28,6 г (0,1 моля) хлорметилпродукта и 8,3 г (0,1 моля) безводного уксуснокислого натрия в 100 мл ледяной уксусной кислоты

нагревали 6 часов. После обычной обработки вещество перегнали в вакууме при 220—222°/3 мм. Отгон закристаллизовался; т. пл. 47—48°. Выход 24,8 г (80%). Найдено %: С 57,28; Н 5,89; С₁₅Н₁₈О₇. Вычислено %: С 58,06; Н 5,80.

Этиловый эфир α-карбэтокси-β-(фурил-2)котоновой кислоты (II). В раствор 14,3 г (0,05 моля) хлорметилпродукта в 50 мл 90%-ной уксусной кислоты постепенно добавили 5,5 г-ат цинковой пыли. При этом температура смеси поднялась до 40—45°. После обычной обработки вещество перегнали в вакууме при 172—175°/7 мм. При стоянии отгон медленно закристаллизовывался; т. пл. 42—43°. Выход 7,9 г (63,0%). Найдено %: С 61,87; Н 6,51; С₁₃Н₁₇О₅. Вычислено %: С 61,90; Н 6,34.

Этиловый эфир α-карбэтокси-β-(фурил-2)-γ-диметиламинокотоновой кислоты (IV). Из 28,6 г (0,1 моля) хлорметила и избытка диметиламина с 69,8% выходом (20,6 г) получено соответствующее диметиламинотетильное производное. Т. к. 172—174°/2 мм. Найдено %: С 61,29; Н 7,37; Н 4,64; С₁₅Н₂₁NO₅. Вычислено %: С 61,01; Н 7,12; Н 4,74. Гидрохлорид, т. пл. 166—167°.

Восстановление эфира IV (V). К эфирному раствору 11 г (0,3 моля) литийалюминийгидрида медленно прилили 14,7 г (0,05 моля) IV в 100 мл абсолютного эфира. Нагревали на водяной бане 4—5 часов. Затем при внешнем охлаждении комплекс разложили водой. Вещество перегнали в вакууме при 129—130°/4 мм.

Выход 6 г (60,0%). Найдено %: С 60,04; Н 8,29; Н 6,87. С₁₁Н₁₇NO₃. Вычислено %: С 60,30; Н 8,54; Н 7,03.

α-Карбокси-β-(фурил-2)-γ-диметиламинокотоновая кислота (VI). Гидролизом 14,7 г (0,05 моля) IV, спиртовым раствором 4 г (0,1 моля) едкого натра и подкислением ледяной уксусной кислоты получена кислота VI. Выход 6,9 г (58,2%). Т. пл. 113—114°. Найдено %: Н 5,35. С₁₁Н₁₃NO₅. Вычислено %: Н 5,85.

α-Карбокси-β-(фурил-2)-γ-оксикотоновая кислота (VII). Смесь 15,5 г (0,05 моля) I и 6 г (0,15 моля) едкого натра в 50 мл спирта нагревали 4 часа. После отгонки спирта осадок растворили в 40 мл воды и подкислили разбавленной (1:1) соляной кислотой. Осевшую кислоту отфильтровали, промыли на фильтре водой и высушили. Перекристаллизованная из водного спирта кислота плавится при 180—181°. Выход 6,5 г (63,8%); т. пл. 180—181°. Найдено %: С 51,01; Н 3,83; С₉Н₉О₆. Вычислено %: С 50,94; Н 3,59.

Этиловый эфир 5-метилфурфуриденмалоновой кислоты (VIII). По прописи синтеза фурфуриденмалоната [2] из 11 г (0,1 моля) 5-метилфурфуурола, 16 г (0,1) малонового эфира и 0,5 мл пиперидина была получена IX. Фракция, кипящая при 180—182°/2 мм, закристаллизовалась; т. пл. 52—53°. Выход 18,3 г (72,6%). Найдено %: С 61,61; Н 6,50. С₁₃Н₁₆О₅. Вычислено %: С 61,90; Н 6,34.

Аналогично было получено и соответствующее 5-бензильное производное XIII. Выход 54,6%. Т. кип. 203—205°/1 мм. Найдено %: С 69,47; Н 6,31. С₁₉Н₂₀О₅. Вычислено %: С 69,51; Н 6,10.

5-Метилфурфурилиденмалоновая кислота (IX). Из 0,05 моля VIII с 68,1% выходом получена кислота IX. Т. пл. 159—160°. Найдено %: С 54,87; Н 4,32. $C_9H_8O_5$. Вычислено %: С 55,10; Н 4,08.

Кислота того же состава, полученная восстановлением хлорметил-продукта III, плавится при 135—136°. Выход 47,0%. Найдено %: С 55,27; Н 4,17. $C_9H_8O_5$. Вычислено %: С 55,10; Н 4,08.

Этиловый эфир 5-бромметилфурфурилиденмалоновой кислоты (X). Смесь 2,5 г (0,01 моля) VIII и 1,64 г N-бромсукцинимида в 40 мл сухого четыреххлористого углерода в присутствии 10 мг перекиси бензоила нагревали 2,5 часа. Отфильтровали выделившийся сукцинимид. На фильтрат действовали 5%-ным раствором гидроокиси калия, промыли водой и высушили; после отгонки растворителя остаток закристаллизовался. Перекристаллизованное из водного спирта вещество плавится при 50—51°. Выход 2,3 г (70,6%). Найдено %: Вг 23,96. $C_{13}H_{15}BrO_5$. Вычислено %: Вг 24,18.

Этиловый эфир α -карбэтокси- β -(фурил-2)- γ -бромкротоновой кислоты (XVIII). В условиях хлорметилирования с 50% выходом получен бромметилпродукт. Т. пл. 39—41°. Найдено %: Вг 24,62. $C_{13}H_{15}BrO_5$. Вычислено %: Вг 24,18.

Этиловый эфир 5-ацетоксиметилфурфурилиденмалоновой кислоты (XI). Смесь 3,31 г (0,01 моля) X, 0,82 г (0,01 моля) сухого уксуснокислого натрия в 50 мл ледяной уксусной кислоты нагревали 2 часа. После обычной обработки вещество перегнали в вакууме при 187—189°/1 мм. Выход 2 г (64,7%). Отгон закристаллизовался; т. пл. 66—67°. Найдено %: С 58,49; Н 6,01. $C_{15}H_{16}O_7$. Вычислено %: С 58,06; Н 5,80.

Гидролиз XI проведен с целью идентификации полученной кислоты XII с описанной в [3] кислотой. Аналитический образец кислоты плавится при 128—129°.

Получение XVI. Гидрирование I проведено в среде 96%-ного спирта над платиновым катализатором. Вещество перегнано в вакууме при 189—190°/4 мм. ИК спектр—рис. 2 Б. Найдено %: С 58,00; Н 6,33. $C_{15}H_{20}O_7$. Вычислено %: С 57,69; Н 6,41.

Этиловый эфир α -карбэтокси- β -(фурил-2)кротоновой кислоты (XIV). Смесь 11 г (0,1 моля) 2-ацетилфурана, 16,0 г (0,1 моля) малонового эфира и 10 г прокаленного поташа в 80 мл абсолютного бензола нагревали с удалением выделившейся воды. После отгонки бензола остаток перегнали в вакууме при 156—160°/3 мм; отгон закристаллизовался; т. пл. 40—42°. Выход 12,2 г (48,6%). Найдено %: С 61,68; Н 6,43. $C_{13}H_{17}O_5$. Вычислено %: С 61,90; Н 6,34.

α -Карбокси- β -(фурил-2)кротоновая кислота (XV). Гидролизом XIV с 63,7% выходом получена кислота XVI. Т. пл. 133—135°. Смешанная проба с III не давала депрессии температуры плавления.

ՖՈՒՐԱՆԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XLJ. ՖՈՒՐՖՈՒՐԻԼԻԴԵՆԴԻԹԻԼՄԱՈՆԱՏԻ ՔՆՐՄԵԹԻՈՒՄ

2. I. ՊԱԳԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ֆուրֆուրիլիդենդիէթիլմալոնատից քլորմեթիլման ռեակցիայով բարձր ներով ստացել ենք բյուրեղային քլորմեթիլածանցյալ, որի վերականգնումը ցինկի փոշիով, քացախաթթվի միջավայրում, տվեց մեթիլֆուրֆուրիլիդենդիէթիլմալոնատ, դիմեթիլամինի հետ կոնդենսումը—դիմեթիլամինաածանցյալ, քացախաթթվական նատրիումի հետ—ացետիլածանցյալը և այլն: Այնքանով, որ քանով ացետիլացված ածանցյալի օճառացումից ստացված թթվի հալման աստիճանը չհամընկավ գրականությունից հայտնի 5-օքսիմեթիլֆուրֆուրիլիդենմալոնաթթվի հալման աստիճանին, ապա CH_2Cl խմբի տեղը մոլեկուլում պարզելու նպատակով կատարեցինք լրացուցիչ սինթեզումներ (ացետիլացված ածանցյալի սպեկտրալ ուսումնասիրությունից պարզվեց, որ ֆուրանի օղակը ունի միայն մեկ տեղակալում):

Սինթեզված միացություններից մեկի՝ 2-ացետիլֆուրանի ու մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի փոխազդեցությունից ստացված միացության հալման աստիճանը համընկավ դինկի փոշիով քլորմեթիլմալոնաթթվական էսթերի վերականգնումից ստացված մեթիլածանցյալի հալման աստիճանին. Այդ էսթերների օճառացումից ստացված թթուները նույնպես ունեն միանման հալման աստիճան: Թթուների խառնուրդը հալման կետի ղեպրեսիա չի տալիս: Նշանակում է, քլորմեթիլման ռեակցիայի ժամանակ CH_2Cl խումբը մտել է կողմնային ածխածնային շղթան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Andrisano, Ann. Chim. (Roma), 40, 30 (1950); C. A., 45, 7563a (1951); O. Moldenhauer, G. Trautmann, W. Trion, R. Pflugger, H. Döser, D. Mastaglio, H. Marmitz, R. Schulte, Lieb. Ann., 580, 169 (1951). A. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян, ДАН АрмССР, 17, 101 (1953).
2. W. Marckwald, Ber., 21, 1081 (1888); A. Hlirz, G. Meyer, G. Schücking, Ber., 76, 676 (1943); E. Knoevenagel, Ber., 31, 2595 (1898); B. Wojcik, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 56, 2424 (1934). O. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян, А. Н. Григорян, „Синтезы гетероциклических соединений“, т. 2, 1957, стр. 40, АН АрмССР, Ереван.
3. J. A. Middendorp, Rec. trav. chim., 38, 44 (1919). C. A., 13, 2344 (1919).
4. A. Л. Мнджоян, ДАН Арм. ССР, 27, 305 (1958).
5. H. J. H. Fenton, F. Robinson, J. Chem. Soc., 95, 1335 (1909). A. Л. Мнджоян, ДАН АрмССР, 27, 301 (1958).
6. D. G. Manly, E. D. Amstutz, J. Org. Chem., 22, 323 (1957).
7. Л. Л. Беллами, «Инфракрасные спектры молекул», Москва, 1957, стр. 42.
8. A. N. Y. Cross, S. G. E. Stevens, T. H. C. Natts, J. Appl. Chem., 7, 562 (1957).
9. T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, 13, 356 (1930). E. Л. Гомдфер, Л. М. Сморгонский, ЖОХ, 8, 1523 (1938). Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, ДАН СССР, 86, 337 (1952). H. D. Hartough, A. J. Kosak, J. Am. Chem. Soc., 69, 3093 (1947).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.61+546.284+620.17

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ КРЕМНЕГИДРАТОВ—ПРОДУКТОВ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СИЛИКАТОВ

II. ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ СВЯЗЕЙ И ПОГЛОТИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ
КРЕМНЕГИДРАТОВ

А. В. АБРАМЯН

Научно-исследовательский горнометаллургический институт

Поступило 12 II 1969

Изучены гидратация, регидратация и поглотительные свойства кремнегидратов. Исследованием ИК спектров и термограмм показаны состав и связь воды в них и дана некоторая интерпретация о структуре воды в кремнегидратах, полученных выщелачиванием силикатных соединений.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 14.

Одним из наиболее важных свойств, определяющих область применения кремнегидратов в промышленности, является их способность поглощать газы и пары жидкостей, зависящая от поверхностного состояния кремнегидрата и обуславливающаяся его активностью.

Ранее нами были изучены поглотительные свойства кремнегидратов в отношении паров бензола и воды [1].

В настоящей работе приведены результаты изучения адсорбционных свойств и спектр-граммы кремнегидратов, полученных выщелачиванием горных пород, прошедших различные термические обработки.

На основе полученных результатов приведены интерпретации по структуре и связи воды этих кремнегидратов.

В дополнение к указанным исследованиям на рисунке 1 приводятся кривые адсорбции паров азота (при—183°) для двух образцов кремнегидрата, полученных из ереванского плавленого базальта, выщелоченного 10%-ным раствором серной кислоты при 75°. Для указанных образцов сорбционные процессы завершаются в интервале относительных давлений 0,4 мм рт. ст. и относятся к сорбционным свойствам Ленгмюрского типа, соответствующим однородным мелкопористым структурам. Ход этих кривых в некоторой степени соответствует адсорбционным свойствам паров бензола на кремнегидратах (рис. 2), полученных из плавленых халаджских базальтов, и типичным изотермам сорбции паров бензола для силикагелей [2].

Как уже было показано [1, 3], после сушки ($100\text{--}110^\circ$) кремнегидраты содержат почти постоянное количество воды ($17\text{--}18\%$). При дальнейшем их нагревании как пластинчатая (полученная из ереванского стеклобазальта), так и зернистая (полученная из халаджского базальта и шлаков медных плавок) разновидности отдают воду почти в одинаковом количестве: при $300\text{--}400^\circ$ в этих кремнегидратах остается еще $8\text{--}6\%$ воды, тогда как в естественных кремнегидратах (опалах и маршаллитах) количество ее не превышает $4\text{--}3\%$.

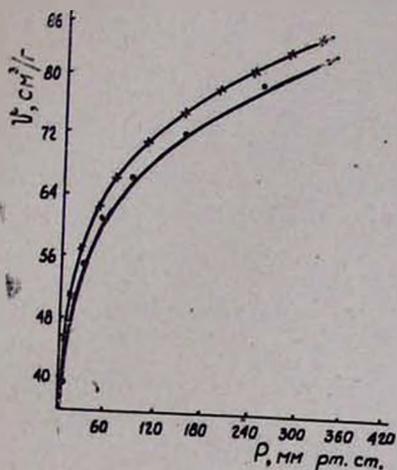


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота кремнегидратом 73 при -183° .

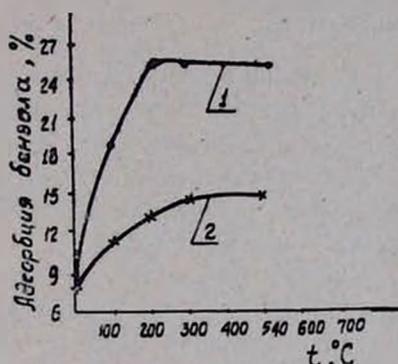


Рис. 2. Адсорбция бензола кремнегидратом в зависимости от температуры его дегидратации: 1 — необожженный; 2 — обожженный кремнегидрат.

Известно, что адсорбционные свойства кремнегидратов зависят от их структуры, которая меняется в зависимости от их термической обработки. Для выяснения влияния последней на адсорбционные свойства кремнегидратов некоторые образцы (25 и 40—6) подвергали термической обработке: образцы нагревали со скоростью $4\text{--}6$ град/мин до определенной температуры с выдержкой 30 минут, затем охлаждали с той же скоростью и снова нагревали до более высокой температуры. После каждого цикла нагрева, выдержки и охлаждения определяли убыль в весе. Затем более 2 месяцев образцы хранили в эксикаторе над водой и определяли количество поглощенной воды.

Результаты сорбции паров воды кремнегидратами в процентах приведены в таблице.

Как показывают данные таблицы, кремнегидрат, полученный выщелачиванием базальтов, не теряет своих поглощительных свойств даже после обжига при $800\text{--}900^\circ$. Продолжительное хранение такого кремнегидрата в эксикаторе над водой показало, что поглощительная способность его увеличивается, по сравнению с высушенным на воздухе кремнегидратом.

Результаты дегидратации и регидратации кремнегидрата

А	Т е м п е р а т у р а, °С							
	100	200	300	400	500	600	700	800
Вес образца после дегидратации, г	47,40	47,00	46,70	46,20	46,07	45,44	45,03	44,83
Б	начальный вес	В р е м я, с у т к и						
		2	4	15	45	105		
Вес образца после регидратации, г	44,45	48,55	53,90	55,70	57,65	62,27		

Согласно вышеуказанным данным, вода в кремнегидратах находится в различном виде (адсорбированном, цеолитовом, капиллярно-конденсированном и химически связанном).

Для изучения состояния воды и вида ее связей с $—Si—O$ нами определялось количество структурной воды ($Si—OH$) и изучались ИК спектры кремнегидратов.

Определение количества структурной воды проводилось по потере веса при прокаливании навески в течение 2 часов при $1150—1250^{\circ}$. Перед прокаливанием образцы освобождались от адсорбционной воды, для чего они высушивались в течение 2 часов при $180—200^{\circ}$. Количество гидроксильных групп рассчитывалось, как обычно, по формуле:

$$\alpha_{OH} = 2M,$$

где α_{OH} — количество гидроксильных групп, мг/г;

M — количество воды, выделявшейся при прокаливании, мг/г

Для исследуемых кремнегидратов количество структурной воды колеблется от 60 до 130 мг/г в зависимости от вида обработки исходного силикатного материала. Концентрация гидроокислов на единицу поверхности будет $7,5 \text{ МК моль/м}^2$ для мелкопористой разновидности кремнегидрата образца 182, $6,0 \text{ МК моль/м}^2$ для крупнопористой разновидности. Эти данные близки к приведенным в работах Журавлева и Киселева [4], Стобера [5], Жданова [6], Айлера [7].

Исследование ИК спектров поглощения кремнегидратов проводилось в интервале частот $400—4000 \text{ см}^{-1}$. При $400—1600 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3а) эталоном служила пленка полистирола с носителем твердой фазы вазелиновым маслом, записи проводились в диапазоне призм хлористого натрия, а в интервале $2000—4000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3б) — фтористого лития.

Анализ спектров поглощения кремнегидратов, полученных нами, проводился на основе сравнения их со спектрами различных разновидностей кварца и кремнезема [8—10] и некоторых алюмосиликатов [11—13]. Показано значительное сходство между полосами поглощения различных разновидностей кремнезема и кремнегидратов—продуктов выщелачивания силикатов.

Из приведенных на рисунке 3а спектрограмм видно, что в интервале $700\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ полосы поглощения при 720 , $790\text{--}810$, $950\text{--}965$, $1072\text{--}1079$, $1147\text{--}1156\text{ см}^{-1}$ являются общими для всех образцов кремнегидратов, изучаемых нами, и обусловлены тетраэдрической кремнекислородной структурой (частоты поглощения $790\text{--}810$, $1072\text{--}1079\text{ см}^{-1}$), содержащей ОН-структурно-гидроксильные группы с полосами поглощений $1147\text{--}1156$ и $1610\text{--}1670\text{ см}^{-1}$.

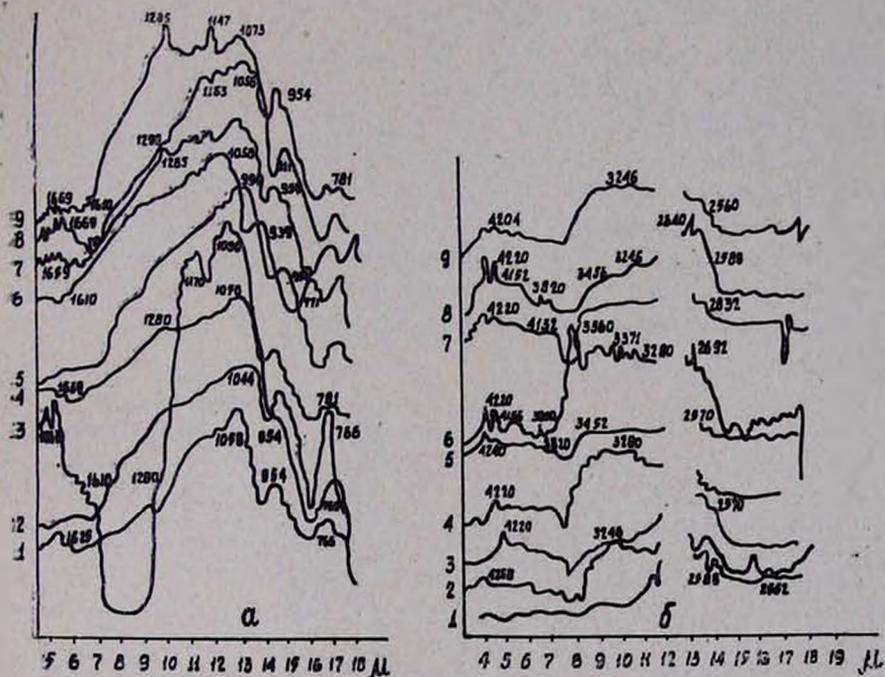


Рис. 3. ИК спектрограммы кремнегидратов в интервале $720\text{--}4260\text{ см}^{-1}$:

- а) $720\text{--}1800$; б) $2000\text{--}4260\text{ см}^{-1}$; 1 — обр. 182; 2 — 41—6; 3 — 40—6; 4 — 73; 5 — SiO_2 из шлака; 6 — из кускового базальта; 7 — обр. 500/76; 8 — 10; 9 — $\text{SiO}_2 + \text{NaCl}$, плавленный при 1000° .

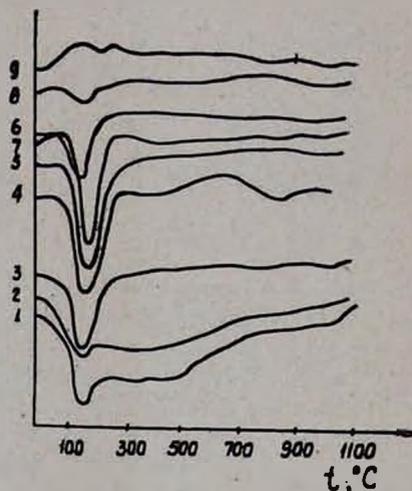
Полосы поглощения 765 и 720 см^{-1} обусловлены колебаниями Al—ОН-групп в алюмосиликатных минералах, содержащих алюминий в октаэдрической координации и Si—Al—O в тетраэдре. Колесовой [11] и Ждановым [12] показано, что частоты колебаний связи Al—O лежат в области 750 см^{-1} для силикатов, содержащих алюминий в каркасе сложного аниона. Они значительно понижаются при переходе в катионные формы (примерно до 600 см^{-1} и даже ниже).

Полосы поглощения с частотами 1170 и $1280\text{--}1670\text{ см}^{-1}$, обусловленные деформационными колебаниями ОН-группы и молекулярной воды [13], мало выражены для образцов (40—6 и 25) кремнегидратов, прошедших термообработку.

Степень поглощения при частоте $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$, соответствующая замещению Si^{4+} на Al^{3+} , вызванному колебанием связи $\text{Al}\text{--}\text{O}$, несколько различна для разных кремнегидратов и зависит от содержания глинозема.

В спектрах поглощения кремнегидратов, адсорбировавших молекулы воды с различными структурно-гидроксильными группами OH (рис. 36), замечаются следующие основные полосы: $2500\text{--}2800$, $3200\text{--}3450$ и $3800\text{--}4250\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения $2500\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ обусловлены колебанием группы OH адсорбированных молекул воды и различны для групп обожженных и необожженных образцов. Полоса поглощения $3200\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ отвечает частотам колебаний молекул воды в жидкой и капиллярно-конденсированной фазе и группы OH адсорбированных молекул воды, удерживаемой на поверхности благодаря наличию водородных связей [14]. Полоса поглощения $3800\text{--}4250\text{ см}^{-1}$ обусловлена колебаниями образующихся в результате разложения молекул воды и присоединением их к ненасыщенным валентным связям атомов кислорода и кремния [14].

Рис. 4. Термограммы кремнегидратов: 1 — обр. 182; 2 — промышленный обр. (для хроматографии); 3 — обр. 73; 4 — обр. 10 5 — SiO_2 из шлака; 6 — обр. 41 — 6; 7 — кремнегидрат неочищенный; 8 — обр. 40 — 6; 9 — обр. $\text{SiO}_2 + \text{NaCl}$.



Изученные кремнегидраты по поглощению света группируются следующим образом. Образцы SiO_2 , полученные из ереванского кускового базальта, и очищенные SiO_2 , полученные из халаджского базальта, сходны между собой. Обожженные группируются отдельно. Образец 182 несколько сходен с образцом SiO_2 , полученным из шлаков.

Сравнивая спектры поглощения различных модификаций кремнезема (литературные данные) с полученными выщелачиванием горных пород, заметим, что они имеют одинаковые пики поглощения при частотах $960\text{--}1155\text{ см}^{-1}$. Для кварца, стимовита, коэзита, расплавленного SiO_2 и тридимита при $650\text{--}700\text{ см}^{-1}$ спектры поглощения несколько более выражены, а для кристобалита и кремнегидратов, полученных выщелачиванием горных пород, наоборот, слабо выражены. Для естественных модификаций кремнезема в области частот 1000--

1100 см⁻¹ поглощение уменьшается, а для кремнегидратов увеличивается.

К подобному заключению приходим и при анализе результатов термографического исследования кремнегидратов, приведенных на рисунке 4. •

Проба 40—6, подвергнутая альтернативной термической обработке, показывает два термоэффекта: при 75—250 и 1050—1075°. Первый отвечает выделению воды, имеющей цеолитовый характер, а второй экзотермический эффект при 1075°—выделению ОН-группы.

Пробы 10 и 73 показывают три термоэффекта: при 75—250° соответствует выделению адсорбционной воды, при 1070°—переходу в новую модификацию; проба 73 при 600° и 10 при 650—800° соответствуют, по нашему мнению, концу выделения связанной воды.

Проба 41—6 показывает эндотермический эффект лишь при 75—250°. Термограммы образца 182 и промышленного кремнегидрата имеют почти одинаковые кривые. У этих образцов убыль воды начинается при 75 и заканчивается при 225—250° (адсорбированная вода), затем до 500° идет процесс удаления цеолитовой воды. Выше этой температуры начинается выделение структурной воды, т. е. протекает процесс разложения ортокремниевой кислоты.

Термограмма кремнегидрата, полученного из шлака, но имеющего некоторые примеси (состав кремнегидрата в %: SiO₂—84,76; TiO₂—0,12; Al₂O₃—1,07; Fe₂O₃—0,46; (K,Na)₂O—0,50 и ппп+H₂O—12,30), также имеет один эндотермический эффект, соответствующий выделению адсорбированной воды. Выделение остаточной воды продолжается до 1050°.

ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ԹԹՎԱՅԻՆ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՄԲ ԱՏԱՑՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱԶԻԴՐԱՏՆԵՐԻ ՅԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

II. ՍԻԼԻԿԱԶԻԴՐԱՏՆԵՐԻ ԿԱՊԵՐԻ ԲՆՈՒՅԹԻ ԵՎ ԿԱՆՈՂԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Վ. ԱՐԲԱԶԱՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված են բազալտների և պղնձի արդյունաբերության խարամների թթվային վերամշակմամբ ստացված սիլիկահիդրատների ջրազրկման, ջրակլանման, ինչպես և ընդհանուր կլանման ունակությունները:

Ինֆրակարմիր ճառագայթների ուսումնասիրությամբ և ջերմագրաֆիական անալիզի միջոցով ցույց է տրված ջրակլանման և ջրային մոլեկուլների կապակցման բնույթը:

Ստացված արդյունքների հիման վրա արված են համապատասխան եզրահանգումներ սիլիկահիդրատների կառուցվածքի բնույթի մասին, այն կապակցելով ելանյութի կառուցվածքին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Абрамян, В. Г. Арамян, Тр. НИГМИ, т. VI, 257 (1967).
2. А. В. Киселев, Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд. АН СССР, Москва, 1958.
3. А. В. Абрамян, Тр. НИГМИ, вып. III, 101 (1962).
4. Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, ЖФХ, 39, 453 (1965).
5. W. Stöber, Koll. J., 45, 17 (1956).
6. С. П. Жданов, Е. В. Королюди, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 629, 1959.
7. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Изд. ИЛ, Москва, 1959.
8. R. Milkey, Am. Miner., 45, 9, 990 (1960).
9. L. C. Garrison, C. M. Schwartz, Science, 138, 35 (1962).
10. M. Nassacuria, Bull. Soc. chim. Belge, 62, 428 (1935).
11. В. А. Колесова, Оптика и спектроскопия, 6, 38 (1959).
12. С. П. Жданов, В. И. Лигин, Т. И. Титова, Цеолиты, их синтез, свойства и применение (Матер. II Всесоюзн. совещ. по цеолитам, Изд. «Наука», Москва—Ленинград, 1965, стр. 53).
13. В. А. Колесова, ЖЭТФ, 26, вып. I, 124 (1954).
14. И. Н. Плаксин, В. И. Солнышкин, Инфракрасная спектроскопия поверхностных слоев реагентов на минералах, Изд. «Наука», Москва, 1966.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ПОДБОРУ ОПТИМАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРЛИТОВЫХ ЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Г. С. МЕЛКОНЯН, А. Н. ДОВЛАТЯН, С. М. ТЕР-АБРААМЯН и Д. С. МЕЛКОНЯН

Научно-исследовательский институт камня и силикатов,
 Канакерский алюминиевый завод

Поступило 11 VII 1969

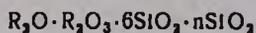
Перлитовые щелочные алюмосиликаты, в отличие от всех остальных щелочных алюмосиликатов, имеют аморфную структуру, чем и обусловлена их высокая реакционная способность и вскрываемость. Это позволяет по простой технологии, путем сернокислотной обработки, перевести ценные компоненты исходного сырья в раствор.

Оптимальная концентрация серной кислоты 85—90%.

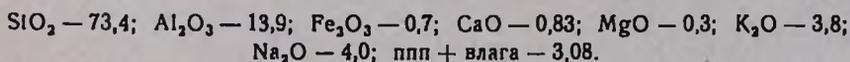
Рис. 3, табл. 4, библиографических ссылок 10.

Перлиты—кислая стекловатая вулканическая горная порода, запасы которой в Армении неисчерпаемы.

Перлитовую породу можно рассматривать как твердый раствор нескольких аморфных веществ, из которых основными являются щелочные алюмосиликаты и двуокись кремния. В общем виде ее можно изобразить следующей формулой:



Двуокись кремния в перлитовых породах находится в двух формах—связанной, в виде щелочных алюмосиликатов и свободной. Под микроскопом основная масса перлита (98—99%) представлена бесструктурным стеклом, среди которого наблюдается 1—2% включений отдельных кристаллов. Основные компоненты в перлите—двуокись кремния, окись алюминия и щелочи. Средний химический состав перлита Арагацского месторождения в %:



Перлиты, будучи кислой породой, не реагируют с минеральными кислотами, а щелочи, наоборот, с большой активностью взаимодействуют с двуокисью кремния перлита, образуя силикаты щелочных металлов. Нами установлено, что при гидротермально-щелочной обработке перлита можно получить жидкое стекло, девятиводный метасиликат натрия и щелочные алюмосиликаты, составляющие 40—45% от веса исходной породы [1]. Необходимо отметить, что щелочные алюмосиликаты, полученные гидротермально-щелочной обработкой перлита, являются ценными продуктами.

Он выпадает в виде изотропного микрокристаллического осадка цеолитового типа [2]. По мере уменьшения двуокиси кремния в породе увеличивается ее щелочность, что резко повышает ее химическую активность.

Щелочные алюмосиликаты, полученные из перлита, в отличие от природных кристаллических щелочных алюмосиликатов, с минеральными кислотами реагируют бурно, почти мгновенно с выделением большого количества тепла.

Химический состав перлитовых щелочных алюмосиликатов, приведенный в таблице 1, показывает, что они почти не отличаются от нефелиновых концентратов Кольского месторождения и могут быть применены как комплексное сырье для производства глинозема и побочных продуктов.

Таблица 1

Химический состав нефелиновых концентратов

Наименование нефелинового концентрата	Химический состав, %							Мол. отношение	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	R ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	прочие	ппп	SiO ₂	R ₂ O
								Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Кольский	43,5	29,5	19,0	3,0	1,7	2,0	1,2	2,5	1,05
Тежсарский	39,5	27,4	17,3	4,5	3,4	1,5	6,5	2,5	1,04
Полученный из перлита	38,0	29,0	19,0	1,7	1,6	0,7	10,0	2,3	1,07

Известно, что глинозем можно извлекать из руд с помощью щелочей и кислот. В мировом производстве глинозема в настоящее время доминирует щелочной способ Байера. По этому способу получают глинозем из высококачественных бокситов, содержащих 50—60% глинозема и не более 5% кремнезема. Поэтому страны, имеющие ограниченные запасы или вообще не располагающие запасами бокситов, пригодных для Байеровского процесса, должны были искать новые алюмосодержащие породы и разработать для них более рациональные и экономически выгодные технологические схемы. В настоящее время на нефелиновом концентрате в СССР работает несколько заводов, перерабатывающих его способом спекания с известняком. Однако этот способ имеет существенные недостатки (большой материальный поток около 17 т пульпы на 1 т глинозема, высокий расход топлива, расход известняка более 2 т/т нефелинового концентрата, трудоемкость производства). Поэтому ищутся другие пути переработки алюмосодержащих пород, позволяющие извлечь реагенты на связывание кремнезема. Одним из таких способов является разложение алюминиевых руд различными минеральными кислотами. Применение кислот для выделения глинозема из алюмосиликатного сырья, в частности из глин, нефелинов, базальтов, не ново. Этим занимались неоднократно как у нас, так и за рубежом [3, 4, 5, 6]. Окись алюминия можно выделить и сернистым газом [7, 8].

Скорость реакции и степень извлечения глинозема находится в прямой зависимости от структуры исходной руды. Обычно перед кислотной обработкой исходные алюмосиликаты подвергают обжигу при 600—700° с целью разрушения кристаллической структуры и превращения ее в аморфную, т. е. изменением структуры породы увеличивают ее химическую активность, что является необходимым условием в процессе кислотной обработки.

В связи с этим несомненный интерес представляют щелочные алюмосиликаты, полученные из перлитовых пород.

Высокая активность перлитовых щелочных алюмосиликатов, по сравнению с природными алюмосодержащими породами, обусловленная их аморфностью, позволила нам расщеплять его на кремнезем и сульфаты порообразующих катионов. В отличие от природных кристалличе-

ских щелочных алюмосиликатов, перлитовый щелочной алюмосиликат при взаимодействии с минеральными кислотами разрушается почти полностью. Результаты сравнительных опытов по кислотной обработке некоторых алюмосиликатных пород приведены в таблице 2.

Таблица 2

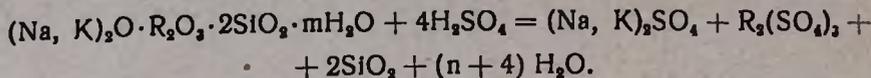
Наименование пород	До и после кислотной обработки	Химический состав осадков, %							SiO ₂ в пересчете на сухое вещество, %
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	CaO	прочие	пип+влага	
Перлитовые щелочные алюмосиликаты	до	39,87	27,4	1,1	16,6	1,29	1,00	12,74	45,69
	после	81,46	1,2	следы	0,4	0,6	—	16,28	97,3
Нефелиновые сиептиты	до	55,5	22,0	3,0	12,0	3,5	2,00	2,00	56,63
	после	74,0	5,6	4,54	3,0	11,25	—	2,00	75,51
Концентрат из нефелиновых сиептитов	до	39,5	27,4	4,4	17,3	3,4	1,5	6,5	42,25
	после	70,54	3,34	4,39	2,18	11,2	—	8,6	76,84
Молибденовые хвосты	до	53,62	18,53	5,05	5,76	4,98	3,97	8,09	58,34
	после	63,64	7,35	3,5	2,5	15,75	4,00	3,22	65,76

Результаты опытов подтверждают низкую реакционную способность природных кристаллических щелочных алюмосиликатов, что вызывает необходимость их предварительного обжига до кислотной обработки. Важным фактором кислотного способа переработки алюмосиликатных пород является концентрация кислоты. При разложении алюмосиликатных пород кислотой отделение нерастворимого кремнеземистого остатка от раствора является самым трудным—лимитирующим, процессом. Установлено, что фильтруемость пульпы, полученной при разложении щелочных алюмосиликатов минеральными кислотами, зависит от концентрации кислоты. По мере повышения концентрации кислоты повышается температура системы, а с повышением температуры соответственно ускоряется фильтрация пульпы.

Сернокислотное разложение щелочных алюмосиликатов

Опыты проводились в 15 литровых фарфоровых реакторах. В сосуд насыпалось известное количество щелочных алюмосиликатов, затем при непрерывном перемешивании приливался раствор серной кислоты до получения равномерно смоченной рассыпчатой массы. Взаимодействие кислоты с твердой фазой происходит бурно и завершается почти мгновенно, с повышением температуры до 150—170°. Конец реакции определяется по началу снижения температуры пульпы. Продукты реакции выщелачиваются горячей водой (50—60°) при тщательном перемешива-

нии. Реакцию кислоты с щелочным алюмосиликатом в общем виде можно изобразить следующим образом:



Для определения оптимальной концентрации серной кислоты проведены опыты с 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 75, 80, 85, 90, 93% H_2SO_4 , взятой в стехиометрическом количестве.

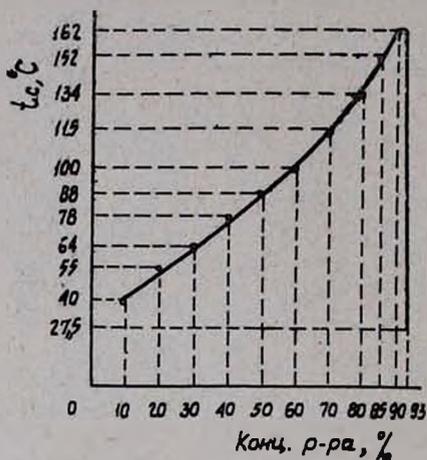


Рис. 1. Зависимость температуры разложения алюмосиликатов от концентрации кислоты.

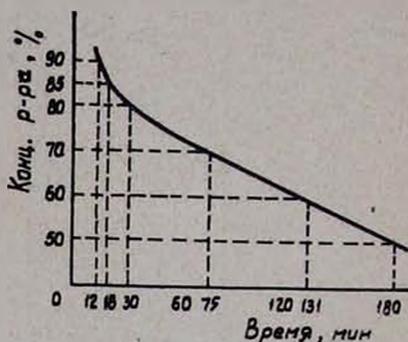


Рис. 2. Время фильтрации в зависимости от концентрации кислоты.

Зависимость температуры реакции разложения щелочных алюмосиликатов от концентрации кислоты. Был поставлен ряд опытов с серной кислотой разных концентраций (рис. 1). По данным, приведенным на рисунке 1, видно, что при концентрациях кислоты ниже 75% температура среды повышается мгновенно и доходит до максимума, при концентрации 75—85% повышение температуры замедляется и достигает максимума в течение 5 минут. Высококонцентрированная (93—94%) серная кислота, практически не реагирующая, может быть перемешана с щелочным алюмосиликатом до наступления их взаимодействия. Вследствие поглощения влаги из щелочных алюмосиликатов (а может быть и кристаллизационной воды) серная кислота разбавляется в процессе перемешивания, в результате чего происходит взаимодействие между кислотой и щелочным алюмосиликатом. Указанное обстоятельство облегчает практическое применение концентрированной кислоты и устраняет комкообразование пульпы, происходящее при применении разбавленных кислот.

Зависимость скорости фильтрации от концентрации кислоты. Установлено, что с увеличением концентрации серной кислоты скорость фильтрации растет (рис. 2). При применении кислоты с концентрацией ниже 40% пульпа практически не фильтруется. На основании наших

опытов оптимальная концентрация кислоты для разложения перлитовых щелочных алюмосиликатов должна превышать 85%. Получение легкофильтруемых пульп при применении концентрированных кислот обусловлено дегидратацией гидратов SiO_2 при сравнительно высоких температурах. Известно, что при разрушении решетки минеральных силикатов путем их кислотной обработки получается только гидратированная окись кремния [19]. Однако с применением кислот высоких концентраций (85—90%) температура в зоне новообразования (см. рис. 1) мгновенно повышается до 150—170°, что обеспечивает необратимое дегидратирование гидратов двуокиси кремния. Процесс дегидратации происходит с сжатием объема зерен, что резко улучшает фильтрацию пульпы. Влажность нерастворимого остатка (SiO_2) в зависимости от концентрации кислоты приведена в таблице 3.

Таблица 3

Концентрация кислоты, %	40	50	60	70	80	90
Влажность остатка, %	88,2	84,2	80,0	77,5	64,0	51,0

Данные, приведенные в таблице 3, показывают, что по мере увеличения концентрации кислоты уменьшается влажность нерастворимого остатка (SiO_2).

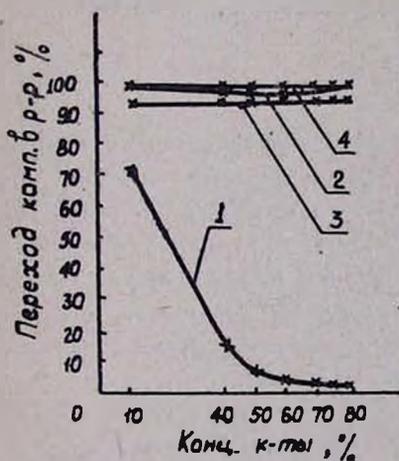


Рис. 3. Влияние концентрации кислоты на степень перехода компонентов в раствор: 1 — SiO_2 ; 2 — Al_2O_3 ; 3 — Fe_2O_3 ; 4 — R_2O .

Таблица 4

Концентрация кислоты, %	Объем промыв. воды, мл	Химический состав раствора, г/л			
		SiO_2	R_2O_3	CaO	R_2O
90	200	0,0024	не обн.	1,27	0,210
85	200	0,0043	не обн.	1,13	0,093
80	200	0,008	0,380	—	0,800
75	200	0,036	0,040	0,420	0,052
70	200	0,110	0,195	0,520	0,230
60	200	0,200	0,240	—	—
50	200	0,357	0,200	—	—
40	200	0,408	0,280	—	—

Переход в фильтрат компонентов породы в зависимости от концентрации кислоты. Для полного отделения SiO_2 от остальных компонентов необходимо, чтобы она не переходила в фильтрат. Опытами установлено, что переход SiO_2 в фильтрат также находится в зависимости от концентрации кислоты. Из результатов, приведенных на рисунке 3, видно, что

с понижением концентрации кислоты растворимость кремнекислоты увеличивается, а остальных компонентов остается почти без изменения. Установлено, что переход SiO_2 в раствор имеет место и при промывке нерастворимого остатка. В таблице 4 приведены данные химического состава промывных вод.

При промывке нерастворимого остатка, полученного обработкой породы 40%-ной кислотой, в фильтрат переходит в 170 раз больше кремнезема, чем при промывке остатка, полученного обработкой породы 90%-ной кислотой. Это обстоятельство еще раз подтверждает необходимость применения концентрированной кислоты. Щелочные алюмосиликаты, полученные из перлитовых пород, в отличие от природных, имеют максимальную вскрываемость. Результаты опытов (см. табл. 2) показывают, что, если извлечение глинозема из нефелиновых сиенитов при однократной обработке кислотой составляет 70—75%, из нефелиновых концентратов—85—88%, из молибденовых хвостов—60%, то при обработке перлитовых щелочных алюмосиликатов извлечение глинозема доходит до 97—99%.

ՊԵՐԼԻՏԱՅԻՆ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԱԼՅՈՒՄԱՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԾՄՄԱՐԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՕՊՏԻՄԱԼ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԸՆՏՐՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Գ. Ս. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ, Հ. Ն. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Մ. Մ. ՏԵՐ-ԱՐԱՂԱՄՅԱՆ և Զ. Ս. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Մծմբական թթվով հիմնային ալյումասիլիկատների քայքայման ռառմանասիրությունը ցույց տվեց, որ ի տարբերություն բնական ալյումասիլիկատների, պերլիտների հիդրոջերմային մշակմամբ ստացված հիմնային ալյումասիլիկատները ավելի դյուրին տարաբաշխվող են, ունեն ավելի մեծ քիմիական ակտիվություն, որը և հնարավորություն է տալիս պարզ ու հասարակ տեխնոլոգիայով ելանյութում եղած արժեքավոր կոմպոնենտները լուծույթ տեղափոխել: Հիմնային ալյումասիլիկատների մշակման պրոցեսում օգտագործվող թթվային լուծույթի խտությունը որոշիչ դեր է խաղում:

Որոշված է, որ թթվի ցածր խտությունների դեպքում (40%-ից ցած) ստացվում է չֆիլտրվող գելանման մասսա, որը արգելակում է կավահողի բաժանմանը մյուս կոմպոնենտներից:

40—70%-անոց թթուների օգտագործման դեպքում փոխազդեցությունն ընթանում է ավելի ինտենսիվ, բայց նորից ստացվում է գելանման զանգված, որը խիստ դժվարացնում է նրա ֆիլտրումը և լվացումը: Միայն 70%-ից բարձր թթվային լուծույթի խտության դեպքում ապահովվում է զանգվածի ինտենսիվ ֆիլտրումը՝ շնորհիվ միջավայրում առաջացած բարձր ջերմաստիճանի (150—170), որը ջրազրկում է SiO_2 -ը ու այն դարձնում հատկաձև: Մծմբական թթվի օպտիմալ խտությունը պետք է համարել 85—90%:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. С. Мелконян, Авт. свид. № 164584, 1963. Бюлл. изобр., № 16, 1964.
2. Г. С. Мелконян, А. Н. Довлатян, И. С. Лилеев, М. В. Дарбинян, О. И. Аракелян, Г. С. Токмаджян, М. Л. Оганесян, Авт. свид. № 173720, 1964, Бюлл. изобр., № 16, 1965.
3. Т. Р. Скотт, Восстановление глинозема из его руд с помощью серникоокислотногo процесса, Перевод № 456 (20), Ленинград, 1956.
4. Г. Л. Пустильник, А. И. Лайнер, Ю. П. Адлер, Цветная металлургия, № 20 (337) 33, 1967.
5. А. И. Лайнер, Г. Л. Пустильник, Цветная металлургия, № 14 (331) 37, 1967.
6. А. В. Абраамян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 67 (1964).
7. П. П. Будников, И. И. Ривлин, К извлечению окиси алюминия из каоляна действием сернистого газа. Неорганические материалы, Изд. «Наука», Москва, стр. 66, 1968.
8. П. В. Дыбина, ЖПХ, 35, вып. II, 443, 1962.
9. К. Неницеску, «Общая химия», Изд. «Мир», Москва, стр. 518, 1968.

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИННИТИ

УДК 547.941.7:547.314

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

VI. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ, СТАБИЛЬНОСТЬ И АКТИВНОСТЬ Pd/CaCO₃ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ГИДРИРОВАНИИ ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

Г. В. МОВСИСЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

В статье приведены результаты исследований по изучению влияния температуры и природы растворителя на скорость и стабильность Pd/CaCO₃ катализатора в реакции гидрирования диметилэтинилкарбинола (ДЭК) при различных температурах. Исследование проводилось в температурном интервале 0—60° и при атмосферном давлении. Катализатором служил палладий, нанесенный на карбонат кальция в количестве 5% от веса носителя. Реактор представлял собой каталитическую «утку» объемом 150 мл и с кожухом для регулирования температуры ($\pm 0,1^\circ$).

Полученные результаты показывают, что с повышением температуры от 0 до 60° скорость реакции достигает максимального значения уже при 40°. При этом C \equiv C-связь гидрируется со скоростью 27,6 мл Н₂/мин, а образовавшаяся C=C-связь — со скоростью 35 мл Н₂/мин. Повышение температуры от 40 до 60° практически не влияет на скорость гидрирования.

Температура реакции оказывает сильное влияние не только на скорость реакции, но и на селективность гидрирования ДЭК (по отношению скоростей гидрирования тройной и двойной связей). Наилучшее отношение скоростей наблюдается при 0° и составляет 0,82. Однако необходимо отметить, что для селективного гидрирования ДЭК оптимальным является 40°, несмотря на то, что отношение скоростей гидрирования при 40° меньше, чем при 0°, т. к. при 40° имеется большой выигрыш в скорости реакции.

К такому же выводу мы пришли при гидрировании водного азеотропа ДЭК на проточной по водороду установке с хроматографическим анализом полученной смеси.

Второй серией опытов было изучено влияние природы растворителя на скорость и селективность гидрирования ДЭК. При гидрировании

ДЭК в воде наблюдается повышение скорости во второй ее половине. В 96%-ном этиловом спирте, в отличие от воды, после поглощения одного моля водорода на кинетической кривой наблюдается перелом; двойная связь карбинола гидрируется со значительно меньшей скоростью, чем тройная связь.

Интересные результаты получились при гидрировании ДЭК в аммиачном растворе ацетата цинка. В растворе 0,07 *n* Zn (CH₃COO)₂ + 1 *n* аммиак после поглощения одного моля водорода реакция самопроизвольно останавливается. Хроматографический анализ катализата показал, что в конце реакции в смеси имеется в среднем 3—4% третичного амилового спирта (ТАС).

Из полученных данных следует, что путем правильного подбора условий реакции (температуры и среды) можно провести гидрирование ДЭК в ДВК с высокой селективностью.

Полученные данные подтвердились при гидрировании концентрированных растворов ДЭК в условиях проточного режима.

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.
Регистрационный номер 1530—70 Деп.
от 19 марта 1970 г.

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

Поступило 18 VII 1969

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

VIII. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СКОРОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ БУТИН-2-ДИОЛА-1,4 НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pd/CaCO₃.

Г. В. МОВСИСЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН и Т. А. АЗОВЦЕВА

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

В статье изложены результаты исследований по изучению влияния температуры и парциального давления водорода (P_{H_2}) на скорость и механизм гидрирования бутин-2-диола-1,4 на катализаторе Pd/CaCO₃ (5%Pd). Гидрированию подвергались разбавленные водные и спиртовые растворы бутиндиола на Pd/CaCO₃ в стеклянной «утке» объемом 150 мл. Исследование проводилось в температурном интервале от — 40 до +80° и P_{H_2} от 345 до 690 мм рт. ст.

Для проведения реакции при давлении ниже атмосферного водород разбавляется гелием. Результаты показывают, что увеличение содержания водорода в газовой смеси водород—гелий, не влияя на характер кинетических кривых, значительно повышает скорость гидрирования. Уменьшение скорости гидрирования бутиндиола при разбавлении водорода гелием, по-видимому, связано с уменьшением количества сорбированного катализатором водорода. Снижение P_{H_2} от 690 до 345 мм рт. ст. приводит к уменьшению количества сорбированного водорода в 1,82 раза. При этом скорости гидрирования тройной связи и образовавшейся в ходе реакции C=C-связи имеют первый порядок по водороду.

Второй серией опытов было изучено влияние температуры на скорость и механизм гидрирования бутиндиола. При увеличении температуры от 0 до 60° скорость гидрирования C≡C-связи повышается от 9,0 до 11,4 мл/мин (при 50%-ном превращении). Дальнейшее повышение температуры до 80° приводит к резкому снижению скорости гидрирования как тройной, так и образовавшейся C=C-связи. Интересно отметить, что с повышением температуры сильно падает общее количество поглощенного водорода. Это, по-видимому, связано с образованием смолы при гидрировании бутиндиола.

Интересные результаты были получены при гидрировании бутиндиола в спиртовых растворах при температурах ниже нуля. Результаты опытов показывают, что проведение реакции при таких температурах влияет

не только на скорость реакции гидрирования, но и на характер кинетических кривых. Если при 20° после поглощения одного моля водорода на кривой наблюдается перелом в сторону более высоких скоростей, то при температурах от 0 до -40° , наоборот, двойная связь, по сравнению с тройной, гидрируется со значительно меньшей скоростью. При гидрировании бутиндиола в интервале температур от 0 до -40° поглощается практически два моля водорода, поэтому можно предположить, что гидрирование бутиндиола на Pd/CaCO_3 при температурах ниже нуля не сопровождается смолообразованием. К сожалению, при таких температурах нам не удалось провести селективное гидрирование бутиндиола. При низких температурах сильно уменьшается специфическая адсорбция цинка на Pd/CaCO_3 и он практически не оказывает воздействия на ход гидрирования.

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.
Регистрационный номер 1529—70 Деп.
от 19 марта 1970 г.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Поступило 18 VII 1969

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

III. ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА $K_2CO_3-CaCO_3-H_2O$

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

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

В настоящем исследовании приведена изотерма растворимости тройной системы $K_2CO_3-CaCO_3-H_2O$, которая является одной из звеньев изучения более сложной системы $K_2CO_3-Ca(OH)_2-H_2O$ при 95° с целью выяснения влияния отдельных составляющих компонентов раствора на процесс выделения твердых фаз и определений эвтонических точек.

Опыты проводились в гидротермальных бомбах из фторопласта емкостью 130 мл, укрепленных на специальном вращающемся устройстве (7 об/мин). Растворы K_2CO_3 различной концентрации, насыщенные $CaCO_3$ (в твердой фазе с большим избытком), термостатировались при непрерывном перемешивании для полного перехода системы в равновесное состояние в течение 30 суток.

В качестве исходных препаратов были использованы химически чистые карбонаты калия и кальция. По достижении равновесия содержимое бомб фильтровали. Отбор проб производили при помощи нагретой пипетки. В отобранных пробах определяли ионы калия, кальция и CO_3 . Состав твердой фазы определялся методом «остатков» Шрейнемакера.

Изучением растворимости в тройной системе $K_2CO_3-CaCO_3-H_2O$ установлено, что изотерма растворимости системы состоит из трех ветвей, соответствующих кристаллизации двуводного карбоната калия, двойной карбонатной соли состава $K_2CO_3 \cdot CaCO_3$ и карбоната кальция.

Химическим, термографическим, кристаллооптическим и рентгенографическим анализами подтверждено существование двойной соли состава $K_2CO_3 \cdot CaCO_3$.

Результаты исследования тройной системы $K_2CO_3-CaCO_3-H_2O$ показали область образования неконгруентно растворимого двойного карбонатного соединения, охватывающую переходную точку соответствующей концентрации 41,8 вес. % K_2CO_3 или 376 г/л K_2O и эвтоническую точку 60,53 вес. % K_2CO_3 или 650 г/л K_2O .

В переходной точке совместно кристаллизуются двойная соль и CaCO_3 , а в эвтонической — двойная соль и двуводный карбонат калия.

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.
Регистрационный номер 1531—70 Деп.
от 19 марта 1970 г.

Рис. 4, табл. 2, библиографических ссылок 12.

Поступило 2 X 1968

Ըճգիտանուր և Ֆիզիկական Բիմիա

- Ա. Գ. Խաչատրյան, Ն. Մ. Բնյերյան, Հ. Հ. Զալիկյան — Ջրային լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատով ալկոհոլների, օքսիդացման կինետիկան և մեխանիզմը: I. կալիումի պերսուլֆատ-էթանոլ ռեակցիայի մոկրոէինետիկ օրենքի մասին 483
- Ա. Հ. Դուրդուրյան — Իոնական համասեղ պոլիմերման մամանակ համասեղ պոլիմերի բազադրոթյան վրա լուծիչների ազդման մեխանիզմի մասին 490

Անօրգանական և անօրգանական Բիմիա

- Վ. Մ. Թառայան, Ե. Ն. Հովսեփյան, Ա. Ա. Պետրոսյան — Հիմնային ներկանյութի մեթիլային կանաչի հետ ուղանի (VI) ասիդակոմպլեքսի փոխազդման ուսումնասիրություն 501

Օրգանական Բիմիա

- Է. Ե. Ղափանյան, Ա. Վ. Հարությունյան, Գ. Մ. Մկրյան — Հետազոտություններ ասետիլենային շարքի միացությունների բնագավառում: VIII. Բուտին-2-իլ-ալկիլ եթերներին ալկիլբրոմիդի եթերների միացում: 1-Ալկոքսի-2-ալկոքսիմեթիլ-3-բրոմուսան-2-ների սինթեզ 506
- Մ. Բ. Օլոյան, Յա. Տ. Էլյուս, Ռ. Խ. Բոստանջյան, Հ. Ե. Հակոբյան — KY-2 կատիոնիտի ներկանյութային կարրոնաթթուների էսթերների հիդրոլիզման կինետիկան: IV. C₃-C₄ հազեցած օսիտոների և C₃-C₄ ճարպային շարքի կարրոնաթթուների էսթերների, ինչպես նաև C₁-C₃ հազեցած սպիրտների և C₃-C₅ ցեկլուրիկանային կարրոնաթթուների էսթերների հիդրոլիզման արագություն մասին 511
- Ա. Թ. Բարայան, Մ. Հ. Իճնիկյան, Ռ. Բ. Միսայան, Ա. Ա. Գրիգորյան — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: LXXV. Վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիան՝ Ֆուրֆուրիլ և թիենիլ խմբերի մասնակցությամբ 516
- Հ. Լ. Մեջրյան, Յ. Ե. Աղաջանյան, Ն. Ն. Ֆրադկին — Ամինաթթուների և պեպտիդների: II. N-Պալաուամիլատ ամինաթթուների N-գերակիլ էսթերներ 523

- Ա. Լ. Մեջրյան**, Ռ. Ա. Օհանեսյան, Տ. Ռ. Հակոբյան, Լ. Գ. Խաչատրյան — Հետազոտություններ զուանիդինի ածանցյալների բնագավառում: X. Հետերոցիկլիկ տեղակալված զուանիդինները որպես հնարավոր հիպոսենզիվ նյութեր 533
- Ք. Ռ. Հովսեփյան, Պ. Ռ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան — Հետազոտություններ զուանիդինի ածանցյալների բնագավառում: XI. Ալկոքսիթիոնիլ- և ալկոքսիթիոնիլ-գերակապտեթիլամիդների N-տեղակալված ածանցյալներ 534
- Հ. Լ. Պալայան — Ֆուրանի ածանցյալներ: XLI. Ֆուրֆուրիլգերակիլամիդներ 543

Ֆիզիկական սեխնուրգիա

- Ա. Վ. Աբրահամյան — Միլիկատների թթվային վերամշակմամբ ստացված սիլիկահիդրատների ֆիզիկա-քիմիական մի քանի հատկությունների ուսումնասիրություն: II. Միլիկահիդրատների կապերի բնույթի և կլանողական հատկությունների ուսումնասիրություն 550
- Գ. Ս. Մելքոնյան, Հ. Ն. Դովարյան, Ս. Մ. Տեր-Աբրահամյան, Ջ. Ս. Մելքոնյան — Պերլիտային հիմնային ալյուսինատիկատների քայքայման մամանակ ծծմբական թթվի օպտիմալ կոնցենտրացիայի ընթացման հետազոտություն 557

2. Վ. Արվիսյան, Գ. Ա. Զուխաջյան — Ացետիլենային միացությունների հիդրման հետազոտություն: VI. Դիմեթիլէթիլիկաբրինոլի հիդրման սեպկեայում շերմաստիճանի և լուծիչի բնույթի ազդեցությունը Pd/CaCO ₃ կատալիզատորի ընտրողականության, կայունության և ակտիվության վրա	364
2. Մ. Արվիսյան, Գ. Ա. Զուխաջյան, Տ. Ա. Ազովկև — Ացետիլենային միացությունների հիդրման հետազոտություն: VIII. Ջերմաստիճանի և ջրածնի պարցիալ ճնշման ազդեցությունը Pd/CaCO ₃ կատալիզատորի ներկայությամբ բուտին-2-գիոլ-1,4-ի հիդրման արագության և ընտրողականության վրա	368
Մ. Ա. Արվիսյան, Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Խաչատրյան — K ₂ CO ₃ -Ca(OH) ₂ -H ₂ O փոխազարձ-բառակի սխեմեի հետազոտություն: III. K ₂ CO ₃ -CaCO ₃ -H ₂ O հեղուկոնեմ սխեմեի	368

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлгарян, О. А. Чалтыкян — Кинетика и механизм окисления спиртов персульфатом калия в водных растворах. I. О макрокинетическом законе реакции персульфата калия с этанолом	485
А. А. Дургарян — О механизме влияния растворителей на состав сополимера при ионной сополимеризации	490

Неорганическая и аналитическая химия

В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. А. Петросян — Исследование взаимодействия комплекса урана (VI) с основным красителем—метилловым зеленым	501
---	-----

Органическая химия

Э. Е. Каплян, А. В. Арутюнян, Г. М. Мкрян — Исследования в области соединений ацетиленового ряда. VIII. Присоединение алкилхлорметилловых эфиров к бутин-2-илалкиловым эфирам. Синтез 1-алкокси-2-алкоксиметил-3-хлорбутенов-2	506
М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Р. Х. Бостанджян, А. Е. Акоюн — Кинетика гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот в присутствии катионита КУ-2. IV. О скорости гидролиза эфиров жирных кислот C ₃ -C ₅ и предельных спиртов C ₃ -C ₄ , а также циклоалкановых кислот C ₅ -C ₆ и предельных спиртов C ₁ -C ₃	511
А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Р. Б. Минасян, А. А. Григорян — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXXV. Реакция перегруппировки-расщепления с участием фурфурильной и тиенильной групп	516
О. Л. Мнджоян, Ц. Е. Агаджанян, Н. Н. Фрадкина — Аминокислоты и пептиды. II. N-Диалкиламиноалкиловые эфиры N-защищенных аминокислот	522
А. Л. Мнджоян , Р. А. Оганесян, Т. Р. Акоюн, Л. Г. Хачатрян — Исследования в области производных гуанидина. X. Гетероциклически замещенные гуанидины как возможные гипотензивные вещества	528
Т. Р. Овсепян, П. Р. Акоюн, А. А. Ароян — Исследования в области производных гуанидина. XI. N-Замещенные производные алкоксибензил- и алкоксибромбензилмеркаптоэтиламинов	534
Г. Л. Папаян — Исследования в области производных фурана. XLI. Хлорметилирование фурфурилиденмалоната	542

- А. В. Абрамян* — Исследование некоторых физико-химических свойств кремнегидратов—продуктов выщелачивания силикатов. II. Изучение природы связей и поглотительных свойств кремнегидратов 550
- Г. С. Мелконян, А. Н. Довлатян, С. М. Тер-Абрамян, Д. С. Мелконян* — Исследование по подбору оптимальной концентрации серной кислоты при разложении перлитовых щелочных алюмосиликатов 557

Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

- Г. В. Мовсисян, Г. А. Чухаджян* — Исследование гидрирования ацетиленовых соединений. VI. Влияние температуры и природы растворителя на селективность, стабильность и активность Pd/CaCO₃ катализатора при гидрировании диметилэтинилкарбинола 564
- Г. В. Мовсисян, Г. А. Чухаджян, Т. А. Азовцева* — Исследование гидрирования ацетиленовых соединений. VIII. Влияние температуры и парциального давления водорода на скорость и селективность гидрирования бутин-2-диола-1,4 на катализаторе Pd/CaCO₃ 566
- М. С. Мовсисян, Г. О. Григорян, А. А. Хачатрян* — Исследование взаимно-четверной системы K₂CO₃—Ca(OH)₂—H₂O. III. Трехкомпонентная система K₂CO₃—CaCO₃—H₂O 568

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- A. G. Khachatryan, N. M. Bellerian, H. H. Chaltikian* — Kinetics and Mechanism of Alcohol Oxidation by Potassium Persulphate in Aqueous Solutions. I. Macrokinetic Law of Potassium Persulphate Reaction with Ethanol . . . 485
- A. H. Durgarian* — Mechanism of Solvent Effect on Copolymer Composition during Ionic Copolymerization 490

Inorganic and Analytical Chemistry

- V. M. Tarayan, E. N. Hovseplan, A. A. Petrossian* — Interaction of Uranium (VI) Acidocomplex with Methyl Green 501

Organic Chemistry

- E. Ye. Kaplanian, A. V. Harutjunian, G. M. Mkrian* — Studies on Acetylenic Compounds. VIII. Addition of Alkylchloromethyl Ethers to Butine-2-ylalkyl Ethers. Synthesis of 1-Alkoxy-2-alkoxymethyl-3-chlorobutenes-2 . . . 506
- M. B. Ordian, Ya. T. Eldus, R. Kh. Bostanjian, H. Ye. Hakopian* — Kinetics of Ester Hydrolysis in Presence of KY-2 Cationite. IV. Rate of Hydrolysis of some Carboxylic Acid and Saturated Alcohol Esters 511
- A. T. Bubayan, M. G. Injikian, R. B. Minassian, A. A. Grigorian* — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXXV. Rearrangement—Splitting Reaction with Participation of Purfuryl and Thieryl Groups 516
- H. L. Mnjoyan, Ts. E. Aghajanian, N. N. Fradkina* — Amino Acids and Peptides. II. N-Dialkylaminoalkyl Esters of N-Protected Amino Acids 522
- A. L. Mnjoyan**, *R. A. Hovhannesian, T. R. Hakopian, L. G. Khachatryan* — Studies on Guanidine Derivatives. X. Guanidines with Heterocyclic Substituents as Potential Hypotensive Substances 528

<i>T. R. Housepian, P. R. Hakopian, H. A. Haroyan</i> —Studies on Guanidine Derivatives. XI. N-Substituted Derivatives of Alkoxybenzyl- and Alkoxybromobenzylmercaptoethylamines	534
<i>G. L. Papayan</i> —Studies on Puran Derivatives. XLI. Chloromethylation of Ethyl Furfurylidene malonate	542

Chemical Technology

<i>A. V. Abrahamian</i> —Studies on Physico-Chemical Properties of Silicohydrates. II. Nature of Bonds and Absorption Ability Silicohydrates	550
<i>G. S. Melkontan, H. N. Dovlatian, S. M. Ter-Abrahamian, D. S. Melkontan</i> —Selection of Sulphuric Acid Optimum Concentrations for Decomposition of Alkaline Aluminosilicates (Perlites)	557

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

<i>G. V. K'ovsisian, G. A. Chukhajian</i> —Studies on Hydrogenation of Acetylenic Compounds. VI. Effect of Temperature and Solvent on Selectivity, Stability and Activity of Pd/CaCO ₃ Catalyst during Hydrogenation of Dimethylethynylcarbinol	564
<i>G. V. Movsisian, G. A. Chukhajian, T. A. Asoviseva</i> —Studies on Hydrogenation of Acetylenic Compounds. VIII. Effect of Temperature and Partial Pressure of Hydrogen on Selectivity and Rate of Butin-2-diol-1,4 Hydrogenation on Pd/CaCO ₃ Catalyst	566
<i>M. S. Movsessian, G. H. Grigorian, A. A. Khachatryan</i> —Studies on Mutually-Quaternary System K ₂ CO ₃ —Ca(OH) ₂ —H ₂ O. III. K ₂ CO ₃ —CaCO ₃ —H ₂ O Tricomponent system	568